



328715

328715

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 5 de Julio de 1.966, con el número 328.715

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de TEIJIN LIMITED, entidad japonesa, establecida en 1, Umeda, Kita-ku, Osaka, Japón, por:

"UN METODO DE FABRICAR FILAMENTOS COMPUESTOS RIZADOS"

Esta invención se refiere a la fabricación de filamentos compuestos rizables, y, más particularmente, a filamentos compuestos rizables en los que al menos dos componentes diferentes de polímeros de poliésteres de tereftalato de etileno glicol están dispuestos excéntricamente y en íntima adherencia entre sí a lo largo de toda la longitud de los filamentos.

5
3.4.67.

328715



5 Con la expresión "poliéster de tereftalato de etileno glicol", como se emplea en la Memoria, se quiere indicar un poliéster del que al menos un 80% molar es tereftalato de etileno glicol. Los filamentos continuos o cortados de poliéster de tereftalato de etileno glicol tienen excelentes propiedades mecánicas, resistencia a los productos químicos y propiedades de resistencia al lavado y al desgaste en comparación con los filamentos y las fibras naturales, pero ha habido una gran demanda de productos en forma de materiales textiles tejidos o en forma de géneros de punto que tengan un tacto excelente y una buena retentividad del calor. Si se desarrollan filamentos de poliéster que tengan volumen y un buen tacto, es obvio que serán más utilizables.

10
15
20
25 Con este fin, se han hecho hasta ahora intentos de dar a los filamentos ondulaciones o rizados mecánicos por medio de una caja de empaquetado, para mejorar su tacto y su retentividad del calor. Pero estos rizos están expuestos a desaparecer incluso por la acción de una ligera tensión, y son de difícil reestructuración, incluso por medio de un nuevo tratamiento por calor en estado relajado. Por lo tanto, el dar el rizado mecánico sólo tiene como resultado el que los filamentos se hacen hilables, pero no conduce a la mejora del tacto y la retentividad del calor de los materiales textiles.

30 Se han propuesto otros métodos, según los cuales dos o más polímeros formadores de fibras se extruyen o extrusionan simultáneamente a través de una hilera de tal modo que pueden disponerse excéntricamente en la sección transversal de los filamentos, y se unen para formar

328715



filamentos compuestos, entre cuyos componentes hay diferencia en contracción por el calor, y cada uno de los componentes se contrae en grado diferente por medio del calor, con lo que se forman rizos helicoidales reversibles.

5

Los filamentos compuestos convencionales se componen en su mayoría de viscosa, fibras acrílicas y de poliamida como componente principal, y como filamentos compuestos formados de poliésteres unidos entre sí, solamente se ha intentado hacer una combinación de su homopolímero y copolímero. La combinación de poliésteres hasta

10

ahora propuesta, en la que hay diferencias en la contracción por el calor, tiene el problema de la adherencia de los componentes entre sí, o no es satisfactoria en lo que respecta a la solidez y la estabilidad térmica de los rizos, aun cuando hay una cantidad abundante de rizos. Por esta razón, los rizos de los filamentos cortados obtenidos a partir de tales filamentos compuestos de poliésteres desaparecen, o disminuyen notablemente, durante la operación del hilado, o se contraen en una operación de fijado o estabilizado por calor, lo que afecta desfavorablemente al tacto de los materiales textiles tejidos, y expone a los artículos tejidos a tener un tacto rígido.

15

20

Con esta invención se pretende proporcionar filamentos compuestos de poliéster, de buena calidad y libres de tales defectos.

25

Según la presente invención, se proporcionan filamentos compuestos rizables en los que al menos dos componentes diferentes de polímeros de poliésteres de tereftalato de etileno glicol están dispuestos excéntricamente y en íntima adherencia entre sí a lo largo de toda

30

328715



la longitud de los filamentos, siendo al menos uno de dichos componentes un poliéster ramificado de tereftalato de etileno glicol, modificado químicamente con al menos un agente de ramificación de cadena que tiene de 3 a 6 grupos funcionales formadores de éster.

Para producir un poliéster ramificado de tereftalato de etileno glicol, modificado químicamente, que es uno de los componentes de los filamentos compuestos de la presente invención, se emplea al menos un compuesto representado por la fórmula general $A-(B)_n$ (en la que B es un grupo funcional formador de éster, n es un número entero de 3 a 6, y A es un radical orgánico), como compuesto para formar enlaces ramificados o enlaces reticulados (a este compuesto se le denominará en adelante en la Memoria agente de ramificación). Para ser empleados como este compuesto son adecuados el pentaeritritol, dipentaeritritol, glicerina, sorbitol, trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, trimetilolhexano, 1,3,5-trimetilolbenceno, 1,3,5-tripropilolbenceno, 1,3,5-tributilolbenceno, 1,2,6-hexanotriol, 2,2,6,5-tetrametilolciclohexanol, ácido hemimelítico, ácido trimelítico, ácido trimésico, ácido prenítico, ácido melofánico, ácido piromelítico, ácido melítico, y los derivados funcionales de éstos, por ejemplo los ésteres con un alcohol alifático tal como los alcoholes metílico, etílico y propílico, o los ésteres de fenoles aromáticos; o el ácido 5-hidroxiisoftálico, ácido 4-hidroxiisoftálico, ácido 2,5-dihidroxiisoftálico, ácido 2,5-dihidroxitereftálico, y los derivados funcionales de éstos, por ejemplo los ésteres con un alcohol alifático, tal como el alcohol metílico, etílico y propílico, o los

3287 15



ésteres de fenoles aromáticos. Además, pueden emplearse compuestos orgánicos polifuncionales sintetizados por el método de la síntesis orgánica, o los compuestos derivados de los compuestos anteriormente enumerados.

5 La cantidad de cualquiera de estos agentes de ramificación que ha de copolimerizarse con un poliéster ramificado de tereftalato de etileno glicol varía según el tipo de los grupos funcionales formadores de éster del compuesto, pero preferiblemente ha de estar en el intervalo dado por las fórmulas siguientes. Es decir, el límite superior (% en moles) de la cantidad sustancialmente copolimerizada es $9,6 \times \frac{1}{f(f-2)}$, basado en el componente ácido total, y el límite inferior (% en moles) es $0,8 \times \frac{1}{f(f-2)}$. En la fórmula, f es el número de grupos funcionales formadores de éster de un agente de ramificación, y es un número entero de 3 a 6.

Si como agente de ramificación se emplea, por ejemplo, trimetiloletano que tiene tres grupos funcionales formadores de éster, es preferible que sea incorporado en la cadena de polímero de poliéster ramificado en una cantidad de 0,267 a 3,2% en moles, basada en el componente ácido total. Por el contrario, cuando se emplea pentaeritritol que tiene 4 grupos funcionales formadores de éster, es preferible que se incorpore en una cantidad de 0,1 a 1,2% en moles, basada en el componente ácido total. Si la cantidad del agente de ramificación es menor que dicho límite inferior, no pueden obtenerse filamentos compuestos que sean satisfactoriamente rizables. Si, juntamente con el agente de ramificación, se emplea un agente de terminación (o telomerizante), como se menciona más adelante, es

328715



5 posible incorporar el agente de ramificación en una proporción que sobrepase dicho límite superior, pero si la cantidad del agente de ramificación es sustancialmente mayor que el límite superior citado, es muy difícil hilar en estado fundido poliésteres ramificados.

10 El agente de ramificación puede añadirse a un sistema de polimerización antes de que finalice una reacción de polimerización para preparar poliésteres ramificados, pero es preferible que sea añadido a un sistema de reacción de intercambio de ésteres, juntamente con un componente inicial de glicol de etileno y un componente inicial de ácido tereftálico. En cuanto a la cantidad de agente de ramificación que ha de incorporarse a una cadena de polímero, varía según el tipo de agente de ramificación, esto es, su volatilidad, el impedimento estérico de sus grupos funcionales, o las condiciones para la producción del polímero, y es necesario elegir una cantidad de adición y un método de adición teniendo en cuenta estos puntos.

15
20
25
30 Es ventajoso que el poliéster ramificado tenga una viscosidad reducida ($\eta_{\text{esp.}/c}$) de 0,64 a 0,99, y preferiblemente de 0,64 a 0,88. La viscosidad reducida, tal y como se emplea en la presente Memoria descriptiva y en las reivindicaciones, es una viscosidad reducida medida con respecto a su disolución en orto-clorofenol, al 1,2% en peso, a 35°C. Los filamentos compuestos obtenidos a partir de un poliéster ramificado que tiene una viscosidad reducida sustancialmente inferior a 0,64 no son satisfactorios en cuanto a su aptitud para ser rizados, y tienen una deficiente resistencia a la formación de bolitas.

328715



Por el contrario, un poliéster ramificado que tiene una viscosidad reducida que sobrepasa el límite superior citado es difícil de hilar en estado fundido, independientemente de la temperatura de hilado.

5 Los poliésteres de cadena ramificada pueden modificarse químicamente con una combinación del agente de ramificación citado y al menos un agente de terminación que tiene un grupo funcional formador de éster. Este agente de terminación ha de satisfacer preferiblemente las siguientes condiciones:

10

- (1) No ha de volatilizarse demasiado bajo las condiciones de polimerización.
- (2) Ha de tener buena estabilidad térmica
- (3) Ha de tener buena solubilidad en el poliéster.
- (4) No ha de perjudicar a la calidad del poliéster.

15

Ejemplos específicos del agente de terminación son el ácido orto-benzoil-benzoico, el ácido benzoico, ácido difenil-4-carboxílico, ácido p-bencil-oxibenzoico, ácido p-fenilbenzoico, ácido p-fenoxietoxibenzoico, ácido naftaleno-2-carboxílico, ácido esteárico, p-carboxifenilbencenosulfonato, ácido difenilsulfona-4-carboxílico, p-fenilfenol, o-cloro-p-fenilfenol, y los derivados funcionales de estos productos, por ejemplo los ésteres con un alcohol alifático tal como los alcoholes metílico, etílico y propílico, o los ésteres de fenol.

25

La cantidad de tal agente de terminación que tiene un grupo funcional formador de éster que ha de incorporarse al tereftalato de polietileno varía según la cantidad de dicho agente de ramificación que ha de copolimerizarse sustancialmente, y el número de grupos funcionales

30

328715



5 les formadores de éster del agente de ramificación, pero la cantidad (M, en moles %) de este compuesto monofuncional que ha de copolimerizarse sustancialmente, basada en el componente ácido total, está limitada por el intervalo representado por la fórmula siguiente, teniendo en cuenta la cantidad de agente de ramificación que ha de copolimerizarse sustancialmente y el número de grupos funcionales:

$$N \leq M \leq N f (f-2) \times 10^{-\frac{fN(f-2)}{20}}$$

10 (en la que N significa un tanto por ciento en moles del agente de ramificación que ha de copolimerizarse sustancialmente, basado en el compuesto ácido total, y f es el número de grupos funcionales formadores de éster del agente de ramificación).

15 Cuando se copolimeriza, por ejemplo, pentaeritritol que tiene 4 grupos funcionales formadores de éster, en una cantidad de 0,4% en moles, basada en el componente ácido total de poliéster, una cantidad adecuada del agente monofuncional de terminación, por ej. ácido benzoico, que ha de copolimerizarse sustancialmente en el poliéster, es de 0,4 a 2,2% en moles, basada en el componente ácido total.

20 La ventaja del empleo conjunto de al menos un agente de terminación es la prevención de un problema tal como el del acodamiento y la rotura del hilo en el momento del hilado, y la producción de un material que tiene rizos uniformes. Pero la incorporación del agente de terminación en una cantidad que sobrepase el límite superior citado debe evitarse, ya que no puede conducir a la consecución de una aptitud para el rizado satisfactoria.

25

30

328715



Los poliésteres ramificados modificados con al menos un agente de ramificación y una cantidad adecuada de al menos un agente de terminación, tienen un contenido de grupos hidroxilos terminales menor que los modificados con al menos un agente de ramificación solamente, y tienen mucho mejor estabilidad en estado fundido bajo presión atmosférica.

Como poliéster de tereftalato de etileno glicol, otro componente de los filamentos compuestos de la presente invención, pueden emplearse, con buenos resultados, los que se usan ordinariamente en la fabricación de fibras y filamentos. El poliéster de tereftalato de etileno glicol puede ser tereftalato de polietileno o tereftalato de polietileno modificado con un tercer componente en una cantidad inferior a 20% en moles. Como compuesto que ha de copolimerizarse en este tereftalato de polietileno copolimerizado, puede emplearse al menos un compuesto seleccionado de los ácidos dibásicos y oxiácidos tales como el ácido adípico, ácido sebácico, ácido isoftálico, ácido difenilsulfonadicarboxílico, ácido difenildicarboxílico, ácido naftaleno dicarboxílico y ácido oxibenzoico. Como glicol, puede emplearse al menos un compuesto seleccionado entre, por ejemplo, trimetileno glicol, propileno glicol, ciclohexanodimetanol y neopentino glicol.

Los filamentos compuestos de esta invención pueden producirse fundiendo individualmente al menos dos polímeros diferentes entre sí de poliésteres de tereftalato de etileno glicol, al menos uno de los cuales es el poliéster ramificado anteriormente mencionado, e hilando los poliésteres así fundidos según el método conocido



per se, para formar así filamentos compuestos que se componen de estos poliésteres, y en los que al menos dos componentes están dispuestos, a lo largo de toda la longitud de los filamentos, excéntricamente y en íntima adherencia entre sí, en una relación o disposición de uno al lado del otro o uno en el interior del otro. Es preferible que cada uno de los componentes del poliéster se elija de modo que pueda no haber demasiada diferencia en la viscosidad en estado fundido entre los componentes.

5

10 Los filamentos compuestos de la presente invención desarrollan una cantidad satisfactoria de rizos quitando la tensión después del estirado, sin necesidad de un tratamiento adicional. Se supone que esto es debido al hecho de que un componente del poliéster de cadena ramificada tiene mayor grado de recuperación, a partir del estado de alargamiento en una operación de estirado, que el otro componente del poliéster. Se ha comprobado que para conseguir buenas propiedades de rizado, un filamento compuesto no estirado ha de tener una relación máxima de estirado de 2,8 a 4,0. La máxima relación de estirado significa la máxima relación de estirado a la que el filamento puede estirarse a una velocidad de 100 m/sg., en agua a 90°C. En la Tabla A siguiente se muestra una proporción aparente de rizado de una muestra obtenida estirando un filamento compuesto de dos componentes no estirado (tereftalato de polietileno modificado con pentaeritritol/tereftalato de polietileno) que tiene una relación máxima de estirado indicada, y la de una muestra en estado relajado durante 20 minutos a 140°C.

15

20

25

328715

TABLA A.

MAXIMA RELACION DE ESTIRADO Y RIZADO

Tanto por ciento de rizado porcenta-
je crimp aparente

5	<u>Máx. relación de estirado.</u>	<u>Inmediatamente después del es- tirado</u>	<u>Después de un tratamien- to por calor durante 20 minutos a 140°C</u>
	4,35	4,8	3,4
	4,0	6,7	8,5
	3,8	15,2	14,9
10	3,5	16,2	15,8
	3,3	19,0	18,5
	3,0	18,6	17,3
	2,7	26,5	0 (solidificado)

Como se deduce de la Tabla A, un filamento compuesto no estirado que tiene una máxima relación de estirado mayor de aproximadamente 4,0 produce rizos deficientes. Se cree que esto es debido a una diferencia pequeña entre la recuperación del alargamiento entre los componentes. De acuerdo con la Tabla A, se observa claramente que los filamentos compuestos no estirados que tienen una relación de estirado máxima inferior a 2,8 desarrollan rizos notables inmediatamente después del estirado, pero los rizos son de estabilidad térmica deficiente.

25 La máxima relación de estirado de un filamento compuesto no estirado depende del tipo de cada uno de los componentes y de las condiciones de hilado. La Tabla B siguiente es un ejemplo de la máxima relación de estirado de cada filamento componente aislado que ha sido hilado a

30 partir de cada uno de los componentes, en las mismas con-

328715



diciones que las empleadas para un filamento compuesto de dos componentes (tereftalato de polietileno modificado con pentaeritritol/tereftalato de polietileno) con una máxima relación de estirado indicada.

5

TABLA B

Máxima relación de estirado de un filamento compuesto y de sus componentes

10	Máx. relación de estirado del sistema compuesto	Máx. relación de estirado del componente de tereftalato de polietileno	Máx. relación de estirado del tereftalato de polietileno modificado con pentaeritritol
	4,18	5,03	3,16
	3,68	4,53	2,87
	3,05	3,84	2,36

15

20

25

30

Como puede verse, la máxima relación de estirado del filamento compuesto es considerablemente mayor que la del filamento componente aislado hilado a partir del componente de poliéster ramificado. Se ha comprobado que cuando el filamento compuesto de esta invención se estira para que aparezcan rizos, es preferible estirarlo a una relación de estirado situada en el intervalo entre la máxima relación de estirado del componente de poliéster ramificado y la máxima relación de estirado del filamento compuesto. Si la relación de estirado es sustancialmente inferior a la máxima relación de estirado del componente de poliéster ramificado, la estabilidad térmica de los rizos obtenidos es muy deficiente. Es muy sorprendente el hecho de que, efectuando el estirado de los filamentos compuestos de la presente invención a una relación de es-

328715



tirado sustancialmente más alta que la máxima relación de estirado de uno de sus componentes (el poliéster ramificado), pueden hacerse aparecer rizos excelentes.

5 El estiramiento para hacer que aparezcan rizos en el filamento compuesto puede llevarse a cabo en una etapa o dos etapas, o en más etapas.

10 Los filamentos rizados así obtenidos pueden tratarse por calor (a 60 - 180°C, y preferiblemente a 70-150°C) en un estado relajado, para dar estabilidad dimensional a los filamentos. Los filamentos pueden cortarse en trozos largos antes o después del tratamiento por calor.

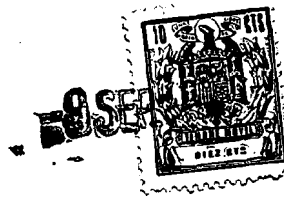
15 Según otro método para la producción de filamentos cortados rizados a partir de filamentos compuestos, los filamentos compuestos se estiran, se tratan por calor en estado relajado, se les da un rizado mecánico por medio de una caja de empaquetamiento, por ejemplo, y se cortan en las longitudes deseadas. Los filamentos cortados obtenidos por este método tienen rizos en los que se combinan entre sí los rizos de dos dimensiones dados por medio del rizado mecánico y los rizos tridimensionales dados por medio de la presente invención.

20 Sin embargo, pueden obtenerse filamentos cortados que tienen una excelente hilabilidad estirando los filamentos compuestos de la presente invención, dándoles rizos de dos dimensiones por medios mecánicos, tratándolos por calor, y cortándolos en las longitudes de fibra deseadas. Los filamentos cortados así obtenidos tienen rizos de dos dimensiones causados mecánicamente, y una excelente hilabilidad. Cuando se tratan momentáneamente por

25

30

328715



calor materiales textiles tejidos hechos de estos filamen-
tos cortados, desaparecen o disminuyen los rizos de dos
dimensiones, y, en su lugar, aparecen en los materiales
textiles los rizos de tres dimensiones según la presente
5 invención.

Como los filamentos compuestos de la presente
invención se componen de tereftalatos de etileno glicol,
la adherencia entre los componentes es muy buena, y no
pueden separarse cada uno de los filamentos componentes
10 sin romper los filamentos. Los filamentos compuestos esti-
rados tienen una excelente resistencia a los productos
químicos, tienen las propiedades de resistencia al lavado
y al desgaste y las propiedades mecánicas de los filamen-
tos de tereftalato de polietileno, y son de superior elas-
15 ticidad y recuperación elástica. Los filamentos compues-
tos rizados de la presente invención tienen rizos resis-
tentes a las sollicitaciones mecánicas y a las sollicitacio-
nes térmicas tales como el termo-fijado o estabilización
por calor, y pueden dar materiales textiles voluminosos
20 que tienen un tacto vivo y suave, y retentividad del ca-
lor.

Método de medida

Para medir los rizos, se llevan a cabo ensayos
25 con respecto al número de rizos, tanto por ciento aparen-
te de rizado, tanto por ciento de rizado residual, y elas-
ticidad del rizo. En cada uno de ellos se determinó un va-
lor medio de los resultados de 30 ensayos, hasta la prime-
ra cifra decimal.

30 El número de rizos se expresa por el número

328715

9 SEP



de rizos que existen a lo largo de una distancia de 25 mm. de un filamento cuando se somete a una tensión inicial de 5 mg.

5 El tanto por ciento de rizado se calcula por medio de la fórmula siguiente, después de medir la longitud l_1 (cuando se aplica dicha tensión inicial) y la longitud l_2 (cuando los rizos se extienden sometiénolos a una carga de 50 mg por denier durante un minuto):

$$\text{Tanto por ciento de rizado} = \frac{l_2 - l_1}{l_2} \times 100$$

10

Para medir la firmeza de los rizos, se determinan el tanto por ciento de rizado residual y la elasticidad del rizo.

Si la longitud del filamento, cuando está sometido a la tensión inicial, es l_1 , la longitud cuando se somete a una carga de 50 mg/d durante un minuto, después de quitar la carga inicial, es l_2 , y la longitud cuando se somete a la tensión inicial, un minuto después de quitar la carga de 50 mg/d, es l_3 , se tienen las siguientes fórmulas:

15

Tanto por ciento de rizado residual

$$(\%) = \frac{l_2 - l_3}{l_2 - l_1} \times 100$$

20

$$\text{Elasticidad del rizo } (\%) = \frac{l_2 - l_3}{l_2 - l_1} \times 100$$

25

Además, para saber el grado de fatiga de los filamentos bajo una carga grande, se mide la firmeza o solidez del rizado. Se someten filamentos de un tanto por ciento aparente de rizado conocido a una carga de 1,5 g/d durante 30 minutos, y, después de quitar la carga, se de-

30

328715



termina de nuevo el tanto por ciento de rizado. La firmeza del rizado se calcula en términos de tanto por ciento, dividiendo el tanto por ciento de rizado determinado entre el tanto por ciento de rizado original.

5

Ejemplo 1

10

Tereftalato de polietileno con una viscosidad reducida de 0,88 y tereftalato de polietileno que contenía 0,42% en moles de pentaeritritol y con una viscosidad reducida de 0,74, se extruyeron a través de boquillas de hilado (o hileras) del tipo yuxtapuesto, en cantidades iguales, y a 290°C, para fabricar filamentos compuestos. Los filamentos compuestos no estirados obtenidos se estiraron a 90°C hasta 3,0 veces su longitud original y se relajaron para formar filamentos rizados. Los filamentos rizados se trataron por calor durante 25 minutos en aire a 145°C en un estado relajado. En la Tabla 1 siguiente se dan las propiedades de los filamentos rizados estirados (I), de los filamentos rizados estabilizados por calor (II), los filamentos convencionales de tereftalato de polietileno (III) con una viscosidad reducida de 0,78, rizados mecánicamente por medio de una caja de empaquetamiento, y los filamentos rizados (IV) obtenidos estirando por hilado y tratando por calor tereftalato de polietileno con una viscosidad reducida de 0,78, y tereftalato de polietileno copolimerizado con 10% en moles de ácido isoftálico, con una viscosidad reducida de 0,80, bajo las mismas condiciones que las mencionadas anteriormente.

25

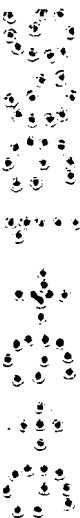


TABLA 1

	Filamento rizado obtenido por medio de una caja de empacquetamiento (III)	Filamentos compuestos de tereftalato de polietileno/tereftalato de polietileno copolimerizado con 10% en moles de ácido isoftálico. (IV)	Filamentos compuestos de tereftalato de polietileno/tereftalato de polietileno copolimerizado con 10% en moles de ácido isoftálico. (II)
	(I)	(I)	(II)
Tanto por ciento de rizado aparente(%)	10,6	14,8	16,8
Tanto por ciento de rizado residual(%)	8,5	12,5	16,5
Elasticidad del rizo(%)	81,2	85,1	98,2
Número de rizos (por 25 mm)	11,6	10,1	10,5
Firmeza del rizado (%)	0	2,1	88,5
Número de rizos después de un tratamiento por calor a 180°C en estado relajado (por 25 mm.)	10,4	17,6	12,1
Tanto por ciento de contracción después de un tratamiento por calor a 180°C en estado relajado (%)	20	8,0	10,9
			1,31



328715

328715

9 SEP



5 Generalmente, los materiales textiles tejidos, durante su operación de tejido, se estabilizan por el calor a 180°C, pero en este momento es necesario que la contracción por calor del material a 180°C sea inferior al 5%. Si el material tiene una contracción por calor superior a ésta, los materiales textiles tejidos finales llegan a tener un tacto rígido. Como los filamentos compuestos de la presente invención no tienen sino una pequeña fluctuación en el tanto por ciento de contracción y en el
10 número de rizos, es posible obtener a partir de estos filamentos compuestos materiales textiles tejidos voluminosos que tienen un tacto excelente.

Ejemplos 2-6

15

20

25

30

Se fundieron a 290°C tereftalato de polietileno y tereftalato de polietileno modificado con 0,2% en moles de pentaeritritol, que tenían viscosidades reducidas variables. La masa fundida se hiló con el empleo de boquillas de hilado del tipo de yuxtapuesto, para formar filamentos compuestos. El tiempo durante el cual la masa fundida permanece en el aparato de hilado es de 20 minutos de valor medio. Es decir, la mayor parte del polímero sale de la boquilla de hilado 20 minutos después de haber fundido. La boquilla de hilado tiene 60 orificios con un diámetro de 0,3 mm. La cantidad de polímero extruido es de 50 g., y la velocidad de recogida de los filamentos era de 750 m/min. Los filamentos no estirados obtenidos se estiraron a la máxima relación de estirado con el empleo de una espiga o mandril a 90°C. La velocidad de recogida despues del estirado era de 100 m/min.

328715



Los filamentos estirados citados se trataron por calor durante 30 minutos a 150°C en aire, en un estado relajado. En la Tabla 2 siguiente se dan otras condiciones para la producción de los filamentos, y las propiedades de los mismos.

5

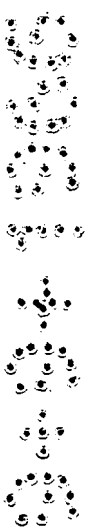


TABLA 2

Ej.	Viscosidad reducida del tereftalato de polietileno que contiene pentaeritritol	Viscosidad reducida del tereftalato de polietileno	Temperatura de la hilatura (°C)	Relación de estirado	Tanto por ciento de recalcado	Tenacidad (g/den.)	Alargamiento (%)	
2	0,63	0,63	290	4,5	2,5	4,2	36	
3	0,69	0,77	290	3,3	5,0	2,9	30	
4	0,73	0,87	300	3,1	9,8	2,1	24	
5	0,96	1,06	310	3,6	14,5	2,0	19	
6	1,02	1,09	No se puede hilar a ninguna temperatura					

1 20 1



328715

328715 - 9 SEP.



En la muestra del ejemplo N^o 2 anterior no aparecen rizos ni aún después de un estirado y relajamiento. En las Nos. 3 y 5 aparecen rizos inmediatamente, y se mantienen en estado relajado después del estirado.

5

Ejemplos 7 - 8

En las mismas condiciones que las empleadas en el Ejemplo 2, se prepararon filamentos compuestos (N^o 7) de tereftalato de polietileno y de tereftalato de polietileno modificado con 0,07% en moles de pentaeritritol, ambos con una viscosidad reducida de 0,85, y filamentos compuestos (N^o 8) de tereftalato de polietileno con una viscosidad reducida de 0,88 y tereftalato de polietileno modificado con 0,1% en moles de pentaeritritol, con una viscosidad reducida de 0,85. En la siguiente Tabla 3 se dan otras condiciones para la producción de los filamentos obtenidos, y las propiedades de los mismos.



TABLA 3

<u>Ej.</u>	<u>Temp. de la hiler- ra o boquilla (°C)</u>	<u>Relación de estirado</u>	<u>Tanto por ciento de rizado (%)</u>	<u>Tenacidad (g/den.)</u>	<u>Alargamiento (%)</u>
7	300	4,6	3,1	4,2	36
8	300	3,1	10,3	2,7	29



328715

328715

9 SEP



Ejemplo 9

En las mismas condiciones que las empleadas en el Ejemplo 2, se prepararon filamentos compuestos (A) hechos de tereftalato de polietileno con una viscosidad reducida de 0,84 y tereftalato de polietileno modificado con 1% en moles de pentaeritritol, con una viscosidad reducida de 0,69, y filamentos compuestos (B) hechos de tereftalato de polietileno con una viscosidad reducida de 1,02 y tereftalato de polietileno copolimerizado con 1,3% en moles de pentaeritritol.

Los filamentos (A) eran hilables a una temperatura de la hilera de 300°C, y podían estirarse a una relación de estirado de 3,0. Los filamentos tenían un tanto por ciento de rizado de 5,8%, una tenacidad de 2,1 g/d, y un alargamiento de 23%. Por el contrario, los filamentos (B) no pudieron hilarse en filamentos ni aun elevando la temperatura de hilado hasta 320°C, y los filamentos extruídos eran como varillas sólidas, y no se pudieron enrollar.

Ejemplo 10

Se fundieron individualmente tereftalato de polietileno con una viscosidad reducida de 0,89 y tereftalato de polietileno modificado con un 0,4% en moles de pentaeritritol, y que tenía una viscosidad reducida de 0,73, y las masas fundidas se extruyeron juntamente a través de boquillas de tipo yuxtapuesto, para formar filamentos compuestos, a una temperatura de la hilera de 295°C. La boquilla tenía 60 orificios con un diámetro de 0,25 mm. La velocidad de recogida de los filamentos hilados era de

328715

9 SEP 1966



1000 m/min., y la finura total de los filamentos después de la recogida era de 540 denier. Los filamentos se estiraron después hasta 3,2 veces la longitud original, empleando una espiga caliente a 80°C. Inmediatamente, se trataron por calor bajo tensión, sobre una placa caliente a 150°C. Los filamentos obtenidos tenían ya un tanto por ciento de rizado del 19%, pero para darles estabilidad dimensional, se trataron de nuevo por calor en estado relajado, durante 20 minutos en aire a 145°C. Como resultado, los filamentos llegaron a tener un tanto por ciento de rizado de 15,5%, una tenacidad de 2,6 g/d y un alargamiento de 23%.

Ejemplo 11

Tereftalato de polietileno, copolimerizado con diez % en moles de ácido 4,4'-difenildicarboxílico y con una viscosidad reducida de 0,84, y tereftalato de polietileno copolimerizado con 1,5 % en moles de trimetilolletano, con una viscosidad reducida de 0,73, se hilaron a 295°C de la misma manera que en el Ejemplo 1, y los filamentos no estirados obtenidos se estiraron a 90°C hasta 2,9 veces su longitud original. Los filamentos estirados se trataron después por calor en estado relajado, en aire, durante 25 minutos y a 150°C. Los filamentos rizados obtenidos tenían un tanto por ciento de rizado de 13,5%, un tanto por ciento de rizado residual de 12,8%, una elasticidad del rizo de 91,0%, un número de rizos de 9,8 por 25 mm., y una firmeza del rizado 25%. Después de tratarlos por calor durante 10 minutos a 180°C, tenían un número de rizos de 8,9 por 25 mm. y un tanto por ciento de



328715

contracción de 0,8%.

Ejemplo 12

5 Tereftalato de polietileno con una viscosidad
reducida de 0,84, y tereftalato de polietileno modificado
con 0,3% en moles de ácido piromelítico y 0,5% en moles
de ácido trimelítico, y con una viscosidad reducida de
0,75 se hilaron, se estiraron y se trataron por calor en
las mismas condiciones que las empleadas en el Ejemplo 1.
10 Los filamentos rizados resultantes tenían un tanto por
ciento de rizado de 14,8%, un tanto por ciento de riza-
do residual de 13,5%, una elasticidad del rizo de 94,5%,
un número de rizos de 10,2 por 25 mm., y una consistencia
del rizado de 26,5%. Cuando se trataron por calor en aire
seco a 180°C durante 10 minutos, tenían un número de ri-
zos de 10,0 por 25 mm., y un tanto por ciento de contrac-
ción de 1,1%.

Ejemplo 13

20 Tereftalato de polietileno copolimerizado con
5% en moles de ácido isoftálico y que tenía una viscosidad
reducida de 0,89, y tereftalato de polietileno modificado
con 2,3% en moles de ácido 5-hidroxiisofáltico, y con una
viscosidad reducida de 0,74, se hilaron, se estiraron, y
25 se trataron por calor de la misma manera que en el Ejemplo
1. Los filamentos rizados obtenidos tenían un tanto por
ciento de rizado de 9,8%, un tanto por ciento de rizado
residual de 10,7%, una elasticidad del rizado de 90,7%,
un número de rizos de 9,5 por 25 mm., y una firmeza del
30 rizado de 26,7%. Después de haber sido tratados por calor

328715 - 9 SEP



con aire seco a 180°C durante 10 minutos, llegaron a tener un número de rizos de 9,2 por 25 mm., y un tanto por ciento de contracción de 1,6%.

Ejemplo 14

5

Una cantidad igual de cada uno de los materiales siguientes: tereftalato de polietileno con una viscosidad reducida de 0,85 y tereftalato de polietileno modificado con 0,20% en moles de pentaeritritol y 1,00% en moles de ácido difenil-4-carboxílico, y con una viscosidad reducida de 0,66 (siendo la cantidad de grupos terminales de 100 equivalentes/10⁶ g.) se extruyó a través de boquillas de tipo yuxtapuesto para fabricar filamentos compuestos. Los filamentos no estirados obtenidos se estiraron a 90°C hasta 3,0 veces su longitud original, y se trataron por calor en estado relajado durante 25 minutos en aire a 145°C, con lo que se obtuvieron filamentos rizados que tenían las siguientes propiedades:

10

15

20

TABLA 4

Tanto por ciento de rizado (%)	15,7
Tanto por ciento de rizado residual (%)	14,1
Elasticidad del rizado (%)	90,3
Número de rizos (por 25 mm.)	12,3
25 Firmeza del rizado (%)	27,5
Número de rizos después de un tratamiento térmico en estado relajado a 180°C (por 25 mm.)	12,5
Tanto por ciento de contracción después de un tratamiento por calor en estado relajado a 180°C (%)	1,5

30

En este Ejemplo, la aptitud para la manipula

328715



ción durante el hilado fue excelente, y el acodamiento no tuvo lugar en un intervalo de 48 horas a partir del comienzo de hilado.

5 Piezas de ensayo obtenidas llevando a cabo el hilado en las mismas condiciones y tomando muestras con ciertos intervalos de tiempo, se estiraron y se trataron por calor de la misma manera que se ha indicado anteriormente. Los filamentos rizados obtenidos (20 lotes) tenían un tanto por ciento de rizado superior a 15,7. El tanto
10 por ciento medio de rizado de los filamentos rizados era de 15,9, y el orden del tanto por ciento de rizado era de 2,0.

Por el contrario, cuando se empleó un polímero que no contenía ningún compuesto monofuncional, el acodamiento tuvo lugar en 8 horas a partir del comienzo del hilado, y la recogida de los filamentos fue imposible.
15 Piezas de ensayo obtenidas llevando a cabo el hilado durante un largo período de tiempo bajo las mismas condiciones y tomando muestras con ciertos intervalos de tiempo, se estiraron y se trataron por calor en las mismas condiciones, para formar filamentos rizados. Cuando no se añadió un compuesto monofuncional, cinco de cada veinte lotes de los filamentos rizados tenían un tanto por ciento de rizado inferior a 15,7. El tanto por ciento medio de
20 rizado fue de 14,1, y el orden del tanto por ciento de rizado era de 9,7.
25

Ejemplo 15

30 Tereftalato de polietileno modificado con 5% en moles de ácido isoftálico y con una viscosidad reduci-

328715 9 SEP. 1963



da de 0,75, y tereftalato de polietileno modificado con 0,31% en moles de pentaeritritol y 0,98% en moles de ácido p-benciloxibenzoico, y con una viscosidad reducida de 0,65 (siendo la cantidad de grupos terminales 118 equivalentes/10⁶ g.), se hilaron a 295°C bajo condiciones iguales a las empleadas en el Ejemplo 1 para fabricar filamentos compuestos. Los filamentos compuestos no estirados obtenidos se estiraron a 90°C hasta 3,5 veces su longitud original, y se calentaron a 140°C durante 25 minutos en aire, en un estado relajado. Los filamentos rizados así obtenidos tenían un tanto por ciento de rizado de 14,6%, un tanto por ciento de rizado residual de 13,0%, una elasticidad del rizado de 91,2%, un número de rizos de 11,5 por 25 mm., y una firmeza del rizado de 26,3%. Cuando se calentaron en aire seco a 180°C durante 10 minutos, llegaron a tener un número de rizos de 10,1 por 25 mm. y un tanto por ciento de contracción de 1,6%.

Ejemplo 16

Tereftalato de polietileno copolimerizado con 10% en moles de ácido 2,6-naftalenodicarboxílico y con una viscosidad reducida de 0,85, y tereftalato de polietileno y tereftalato de polietileno modificado con 1,3% en moles de ácido 5-hidroxiisoftálico y 1,5% en moles de ácido alfa-naftilacético, y con una viscosidad reducida de 0,74, se hilaron a 295°C bajo condiciones iguales a las del Ejemplo 1. Los filamentos compuestos no estirados resultantes se estiraron a 90°C hasta 3,2 veces su longitud original y se trataron por calor en aire a 150°C durante 25 minutos en un estado relajado. Los filamentos rizados obte-

328715



5 nidos tenían un tanto por ciento de rizado de 13,2%, un tanto por ciento de rizado residual de 12,5%, una elasticidad del rizado de 93,1%, un número de rizos de 11,3 por 25 mm., y una firmeza del rizado de 29,9%. Cuando se trataron por calor en aire seco a 180°C durante 10 minutos, llegaron a tener un número de rizos de 10,8 por 25 mm. y un tanto por ciento de contracción de 0,9%.

10 La presente solicitud que corresponde a la presentada en el Japón, el 6 de Julio de 1.965, bajo el número 40.746/65; 7 de Julio de 1.965, número 40.686/65 y 4 de Diciembre de 1.965, número 74.504/65, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

15 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

20 1.- Un método de fabricar filamentos compuestos rizados que comprende fundir al menos dos poliesteres diferentes de tereftalato de etileno glicol individualmente, formándolos en filamentos compuestos en los cuales al menos dos de dichos componentes de poliester están dispuestos excéntricamente y en íntima adherencia entre sí a
24 lo largo de toda la longitud de los filamentos, y estirar
3.4.67.

328715

1967 ABR. 15



los filamentos compuestos, caracterizado porque al menos uno de dichos componentes es un poliéster ramificado de tereftalato de etileno glicol químicamente modificado con al menos un agente de ramificación que tiene de 3 a 6 grupos funcionales formadores de éster.

2.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual se disponen por lo menos dos componentes diferentes de poliésteres de tereftalato de etileno glicol polimérico excéntricamente y en íntima adherencia entre sí a lo largo de toda la longitud de los filamentos, siendo al menos uno de dichos componentes un poliéster polímero de tereftalato de etileno glicol ramificado químicamente modificado con al menos un agente de ramificación que tiene de 3 a 6 grupos funcionales formadores de éster.

3.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual dicho poliéster ramificado contiene en su molécula un residuo de agente de ramificación en una cantidad, basada en el componente ácido total, de $\frac{0,8}{f(f-2)}$ a $\frac{9,6}{f(f-2)}$ moles % (en donde f representan el número de grupos funcionales formadores de éster en el agente de ramificación y es un número entero de 3 a 6).

4.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual dicho poliéster ramificado tiene una viscosidad reducida de 0,64 a 0,99 antes del hilado.

5.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual se disponen por lo menos dos componentes diferentes de poliésteres polímeros de tereftalato de etileno glicol excéntricamente y en íntima adherencia entre sí a lo largo de toda la longitud de los filamentos, siendo al menos uno de dichos componentes en poliéster polímero

328715



5 ramificado de tereftalato de etileno glicol químicamente modificado con al menos un agente de ramificación que tiene de 3 a 6 grupos funcionales formadores de éster, conteniendo dicho poliéster ramificado en su molécula un residuo de agente de ramificación en una cantidad, basada en el componente de ácido total, de $\frac{0,8}{f(f-2)}$ a $\frac{9,6}{f(f-2)}$ moles % (donde f representa el número de grupos funcionales formadores de éster en el agente de ramificación y es un número entero de 3 a 6) y que tiene una viscosidad reducida de 0,64 a 0,99 antes del hilado.

10 6.- Un método de acuerdo con la reivindicación 5, en el que los filamentos tienen una relación de estirado máxima de 2,8 a 4,0.

15 7.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual se disponen por lo menos dos componentes diferentes de poliésteres polímeros de tereftalato de etileno glicol excéntricamente y en íntima adherencia entre sí a lo largo de toda la longitud de los filamentos, siendo por lo menos uno de dichos componentes un poliéster polímero ramificado de tereftalato de etileno glicol modificado químicamente con al menos un agente de ramificación que tiene de 3 a 6 grupos funcionales formadores de éster y al menos un agente de terminación que tiene un grupo funcional formador de éster, estando la cantidad del agente de terminación contenido en la molécula de dicho poliéster ramificado en la gama expresada por la fórmula

$$N \leq M \leq N f(f-2) \times 10 - \frac{fN(f-2)}{20}$$

328715



(donde M representa un porcentaje molar, basado en el componente de ácido total, de un residuo de agente de terminación contenido en la molécula de dicho poliéster ramificado, N representa un porcentaje molar, basado en el componente ácido total, de residuo de agente de ramificación contenido en la molécula de poliéster ramificado, y f representa el número de los grupos funcionales formadores de éster de dicho agente de ramificación y es un número entero de 3 a 6).

8.- Un método de acuerdo con la reivindicación 7, en el cual dicho poliéster ramificado contiene en su molécula un residuo de agente de ramificación en una cantidad, basada en el componente ácido de $\frac{0,8}{f(f-2)}$ a $\frac{9,6}{f(f-2)}$ moles % en la molécula (donde f muestra el número de grupos funcionales formadores de éster del agente de ramificación y es un número entero de 3 a 6).

9.- Un método de acuerdo con la reivindicación 7, en el cual dicho poliéster ramificado tiene una viscosidad reducida de 0,64 a 0,99 antes del hilado.

10.- Un método de acuerdo con la reivindicación 7, en el cual el poliéster ramificado contiene en su molécula un residuo de agente de ramificación en una cantidad, basada en el componente de ácido total, de $\frac{0,8}{f(f-2)}$ a $\frac{9,6}{f(f-2)}$ moles % (donde f representa el número de grupos funcionales formadores de éster del agente de ramificación y es un número entero de 3 a 6), y tiene una viscosidad reducida de 0,64 a 0,99 antes del hilado.

11.- Un método de acuerdo con la reivindicación 7, en el cual los filamentos tienen una relación de estirado máxima de 2,8 a 4,0.

328715



5 12.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual se disponen por lo menos dos componentes diferentes de poliéster polímero de tereftalato de etileno glicol excéntricamente y en íntima adherencia entre sí a lo largo de toda la longitud de los filamentos, siendo por lo menos uno de dichos componentes un poliéster polímero ramificado de tereftalato de etileno glicol químicamente modificado con 0,1 a 1,2 moles %, basado en el componente de ácido total, de pentaeritritol, y teniendo dicho poliéster ramificado una viscosidad reducida de 0,64 a 0,99 antes del hilado.

10 13.- Un método de acuerdo con la reivindicación 12, en el que los filamentos tienen una relación de estirado máxima de 2,8 a 4,0.

15 14.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual se disponen por lo menos dos componentes mutuamente diferentes de poliéster polímero de tereftalato de etilén glicol excéntricamente y en íntima adherencia entre sí a lo largo de toda la longitud de los filamentos, siendo al menos uno de dichos componentes un poliéster polímero ramificado de tereftalato de etileno glicol modificado químicamente con pentaeritritol y teniendo al menos un agente de terminación un grupo funcional formador de éster, siendo la cantidad de pentaeritritol contenida en el poliéster ramificado del orden expresado por la fórmula: $0,1 \leq N \leq 1,2$ (donde N es el tanto por ciento molar, basado en el componente ácido total, de un residuo de pentaeritritol contenido en la molécula de dicho poliéster ramificado), estando la cantidad del agente de terminación en el margen expresado por la fórmula: $M \leq$

20

25

30

3.4.67.

328715



$M \leq 8N \times 10^{-0,4N}$ y teniendo dicho poliéster ramificado una viscosidad reducida de 0,64 a 0,99 antes del hilado.

5 15.- Un método de acuerdo con la reivindicación 14, en el que los filamentos tienen una relación de estirado máxima de 2,0 a 4,0.

10 16.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los filamentos comprenden por lo menos 2 componentes diferentes de poliésteres polímeros de tereftalato de etileno glicol dispuestos excéntricamente y en íntima adherencia entre sí a lo largo de toda la longitud de los filamentos, siendo al menos uno de dichos componentes un poliéster polímero ramificado de tereftalato de etileno glicol químicamente modificado con al menos un agente de ramificación que tiene de 3 a 6 grupos funcionales formadores de éster.

15 17.- Un método de fabricar filamentos compuestos rizados.

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

11 ABR 1967

Madrid,

P. A.

Alberto de Elorza
P. A. F. C. S.