



20 00

342640

342640

P A T E N T E   D E   I N T R O D U C C I Ó N

=====

a favor de

LA SEDA DE BARCELONA, S. A. - de nacionalidad española - domicilia-  
da en Avda. José Antonio Primo de Rivera, nº 654, BARCELONA,

por :

"Procedimiento para la obtención de fibra de poliéster lineal sintético".

-----:oOo:-----

M e m o r i a   d e s c r i p t i v a

La presente patente se refiere a un procedimiento para la ob-  
tención de fibra de poliéster lineal sintético, especialmente de poli-  
éster con un bajo número de grupos carboxilo libres.

Ya es conocida la importancia de las fibras, hilos y cables  
5 de poliéster, por ejemplo de poli(tereftalato de etileno), como mate-

- 2 342640



riales excelentes para el refuerzo de artículos de caucho. El uso cada día más creciente de materiales reforzados con fibra poliéster, hace necesario que dicha fibra posea las mejores características posibles.

5 Por otra parte, también es conocida la degradación por el calor experimentada por la fibra poliéster corriente cuando está en contacto con caucho. Dicho inconveniente se evita empleando fibras obtenidas a partir de un poliéster provisto de un bajo número de grupos carboxilo libres. No obstante, los procedimientos para obtener dicha clase de poliéster son muy rígidos, por lo que se hace sentir la necesidad de poseer métodos alternativos más flexibles que faciliten la obtención de esta clase de poliésteres.

10 Según el procedimiento de la presente patente se logran poliésteres lineales sintéticos de bajo número de grupos carboxilo libres, mediante adición al poliéster de una sal de cobre de un ácido carboxílico orgánico más una sal de metal alcalino de un anión que pueda reducir los iones cúpricos a iones cuprosos. La adición al poliéster se efectúa después de su polimerización hasta un peso molecular apropiado para que pueda ser modelado. La cantidad de sal de cobre a añadir es tal que el contenido de cobre del poliéster tratado estará comprendido entre 15 y 400 p.p.m. en peso respecto al poliéster; en cuanto a la sal de metal alcalino se añade en una cantidad que dé lugar a que la relación molar sal de metal alcalino/sal de cobre sea al menos de 2:1. Las sales se mezclan con el poliéster fundido hasta que se reduce el número de grupos carboxilo libres del poliéster.

25 Los artículos modelados a partir de poliésteres de un bajo número de grupos carboxilo libres, tales como fibras, películas, cerdas ó varillas, presentan una mayor resistencia a la descomposición hidrolítica. Estos poliésteres también son altamente resistentes a la formación posterior de grupos carboxilo, cuando se exponen los artículos modelados a temperaturas muy elevadas.

30



Es importante que la sal de cobre, preferiblemente una sal cúprica, sólo se añada al poliéster una vez éste tiene el peso molecular deseado, en lugar de añadirlo a los monómeros de partida ó a la mezcla de polimerización, en la primera fase del proceso de polimerización.

5 Se ha comprobado que si se añade la sal de cobre al poliéster antes de que éste tenga el peso molecular deseado, es sumamente difícil llevar a buen término la reacción de polimerización y que, por otra parte, las fibras obtenidas de este poliéster presentan una mala adherencia al caucho.

10 Cuando, de acuerdo con el procedimiento de la presente patente, los aditivos se integran al poliéster una vez terminada la polimerización, no se observan impedimentos en la adhesión al caucho, lo que hace que los productos obtenidos tengan la aptitud ideal para ser usados como refuerzo de los artículos de caucho.

15 La cantidad necesaria de sal de cobre para llevar a cabo el procedimiento de la presente patente depende del número inicial de grupos carboxilo libres en el poliéster a tratar, así como del número deseado de grupos carboxilo libres en el producto final. Para la mayoría de los fines es deseable añadir la suficiente sal de cobre para obtener  
20 una concentración de cobre de 15-400 ppm en el polímero acabado. Generalmente se prefiere una concentración de cobre comprendida entre 25 y 50 ppm.

El anión reductor debe añadirse en un exceso molar. Es deseable un exceso considerable tal, que la relación molar entre el anión  
25 reductor y la sal de cobre sea al menos de 2:1, preferiblemente de 5:1. Si se desea pueden usarse relaciones más elevadas, pero las situadas por encima de aproximadamente 20:1 son inadecuadas, pudiendo afectar desfavorablemente las características finales de tenacidad del  
hilo. La adición del anión reductor puede efectuarse en cualquier momento, ya sea antes, durante ó despues de la polimerización.  
30



Las sales de cobre apropiadas para llevar a cabo el procedimiento de la presente patente son, entre otras, las sales de ácidos carbónicos orgánicos, tales como el acetato de cobre, el benzoato de cobre, el undecilenato de cobre, el ftalato de cobre y el estearato de cobre, así como sus compuestos.

Otras sales aptas son, por ejemplo, las que se preparan a partir de ácidos carbónicos orgánicos de fórmula  $R(CO_2H)_y$ , en la que R es un radical hidrocarburo de 1 a 20 átomos de carbono, e y puede ser 1 ó 2. Ejemplos específicos son el ácido propiónico, el ácido butírico, el ácido valeriánico, el ácido caprónico, el ácido caprílico, el ácido palmítico, el ácido oléico, el ácido fenilacético y el ácido tereftálico.

Como sales de metal alcalino de un anión capaz de reducir los iones cúpricos a iones cuprosos pueden emplearse los halogenuros ( $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ), fosfitos, tiosulfatos, sulfuros, oxalatos ó formiatos, prefiriéndose especialmente los yoduros, tal como el yoduro de potasio.

Por el término "poliéster sintético de condensación lineal de tereftalato" usado en la presente memoria se entenderá un polímero prácticamente lineal, con un peso molecular que permite su hilatura, y que contiene unidades estructurales periódicas de fórmula :



en la que - G - representa un radical orgánico divalente con unos 2 a 18 átomos de carbono, cuyo radical está unido a los átomos de oxígeno vecinos a través de átomos de carbono saturados. El radical tereftalato puede ser el único componente dicarboxilato de las unidades estructurales periódicas, ó también pueden contener, hasta aproximadamente un 15 % de las unidades estructurales de otros radicales dicarboxilatos, tales como el adipato, sebacicato, isoftalato, bibenzoato,



hexahidrotereftalato y radicales similares. Los poliésteres con una viscosidad intrínseca de aproximadamente a 0,3, por lo menos, tienen un peso molecular que permite sean hilados.

Los glicoles útiles para ser usados en la preparación de poli-  
5 ésteres y copoliésteres según el procedimiento de la presente patente son, entre otros, los polimetilenglicoles, tales como el etilenglicol y el tetrametilenglicol, y los glicoles de cadena ramificada, tales como el 2,2-dimetilo 1,3-propanodiol y el 2,2-dimetilo 1,4-butanodiol. Además pueden emplearse el cis- y el trans-hexahidro p-xililenoglicol, el bis-p-(2-hidroxietil)-benceno, el dietilenglicol, el bis-p-( $\beta$ -hidroxietoxi)benceno, el bis-4,4'-( $\beta$ -hidroxietoxi)difenilo, el 1,4-dihidroxibis[2,2,2]bicyclooctano, el 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano, el 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano, el 1,4-ciclohexanodiol, el 4,4-dihidroxibifenilo y el (bicyclo-hexil)4,4'-dimetanol.

15 Por el término "grupos carboxilo libres" se entienden tanto el grupo ácido sin ionizar -COOH, como el grupo ionizado -COO-. La determinación de la cantidad de grupos carboxilo se realiza según el método descrito por Pohl en "Analytical Chemistry 26", 1614, octubre de 1954, expresándose en equivalentes por un millón de gramos.

20 El término "viscosidad relativa" se refiere a la relación entre la viscosidad de una solución al 10 % de poliéster en una mezcla de 10 partes en peso de fenol y 7 partes en peso de 2,4,6-triclorofenol, y la viscosidad de la misma mezcla fenol-triclorofenol, medidas en las mismas unidades a 25 °C. Para fibras de alta tenacidad se prefiere  
25 una viscosidad relativa de al menos 25. En los siguientes ejemplos se abrevia a menudo el término viscosidad relativa por las iniciales "VR".



EJEMPLO 1 342640  
=====

Se pusieron los ingredientes siguientes en un recipiente de destilación :

- 5 Tereftalato de dimetilo . . . 5,46 Kg.
- Glicol etilénico . . . . . 3,74 Kg.
- Acetato de manganeso . . . . . 3,17 g.
- Óxido de antimonio . . . . . 2,08 g.

La mezcla se calentó eliminando el metanol al tener lugar la  
 10 reacción de transesterificación. El material obtenido se trasladó a un autoclave de acero inoxidable provisto de agitadores y un sistema de vacío, efectuándose la polimerización. Cuando la resistencia a la agitación indicó que la viscosidad relativa del polímero era de 25 a 28, se añadió a la mezcla de polimerización uno de los aditivos cita-  
 15 dos en la tabla I subsiguiente, continuando la agitación durante 30 minutos más. Finalmente se extruyó el polímero en forma de banda, la cual se enfrió súbitamente y, luego, se cortó en gránulos. Se analizaron muestras de estos gránulos para conocer el número de carboxilos libres, con los resultados que se indican en la tabla I. Cada uno de  
 20 los poliésteres la a le, incluidos, se preparan de la misma manera con el aditivo citado. El poliéster lf incluido a efectos comparativos se polimerizó exactamente de la misma forma pero sin incluir una sal de cobre/aditivo anión reductor, en el polímero.

Los datos de la tabla muestran de modo claro el efecto del pro-  
 25 cedimiento de la presente patente según el cual se reduce el número de carboxilos libres del poliéster extruido.



T A B L A 1

Clave	sal de cobre	Cantidad añadida	Anión reductor	Cantidad añadida	Contenido de grupos carbo- xilo libres. Eg./10 <sup>6</sup> g	
5	..					
1a	Acetato de cobre H <sub>2</sub> O	0,55 g	IK	5,5 g	11,4	
1b	Benzoato de cobre	0,83 g	IK	5,5 g	10,9	
1c	Undecilenato de cobre	1,18 g	IK	5,5 g	8,2	
10	1d	Ftalato de cobre	2,08 g	IK	5,5 g	7,0
1e	Acetonilacetona de cobre	0,73 g	IK	5,5 g	12,3	
1f	Ninguna (para com- paración)	-	-	-	18,8	

15

EJEMPLO 2

=====

Este ejemplo ilustra la aplicación de una sal de cobre preferida. Se repitió el método del ejemplo 1, sólo que se prolongó la polimerización por más tiempo, al objeto de obtener un polímero con una viscosidad relativa de aproximadamente 30 a 35, antes de añadir la sal de cobre y el yoduro potásico. En este punto se añadió estearato de cobre en una cantidad suficiente para que el polímero acabado tuviera un contenido de 32 p.p.m. de Cu, añadiéndose además un 0,1 % en peso de yoduro potásico basado en el peso del polímero. El análisis de muestras de gránulos mostró que el polímero tenía 16 eq./10<sup>6</sup> g COOH a una VR = 43,7.

20

25

EJEMPLO 3

=====

Se repitió el método general del ejemplo 1, sólo que se prolongó la polimerización por más tiempo al objeto de obtener un polímero de una viscosidad relativa de aproximadamente 30 antes de añadir la

30



solución de cobre y el anión reductor, continuándose la polimerización y agitación por 30 minutos antes de extraer el polímero acabado. Se añadió estearato de cobre en una cantidad suficiente para obtener un polímero con un contenido de 50 p.p.m. de cobre, añadiéndose sales de sodio de los aniones reductores indicados en la Tabla II, en una cantidad de un 0,1 % del peso del polímero. El análisis del número de carboxilos libres de muestras de gránulos del polímero, dió los resultados consignados en la Tabla II, que representan promedios de 2 cargas.

10

T A B L A II  
=====

Clave	Anión reductor	eq./10 <sup>6</sup> g COOH
3a	hipofosfito	15,8
3b	ortofosfito	15,8
3c	formiato	17,4
3d	oxalato	20,5
3e	sulfuro	21,6
3f	tiocianato	25,0
3g	bisulfito	26,3
3h	ninguno (para comparación)	31,9

15

20

25

EJEMPLO 4  
=====

Con este ejemplo se ilustra el interés de realizar la polimerización hasta el peso molecular deseado del polímero, antes de añadirle la sal de cobre.

Se repitió el método general del ejemplo 1, sólo que se añadió el acetato de cobre y el yoduro potásico al material monómero antes de

30



polimerizar. Se halló que se necesitaba un tiempo de polimerización de 4 a 5½ horas para producir un polímero de VR = 26 a 29,5. En cambio, al añadir la sal de cobre y el yoduro potásico al polímero una vez éste alcanzó la viscosidad relativa deseada, es decir, como en el ejemplo 1, se encontró que sólo fue necesario un tiempo de polimerización de 2 a 2½ horas para obtener un polímero de VR = 25 a 27,7. Resultó pues que en presencia de acetato de cobre fueron necesarias unas dos a tres horas adicionales de polimerización para obtener viscosidades relativas equivalentes a las que se obtienen si en la polimerización no están presentes los aditivos.

Al añadir la sal de cobre antes de efectuar la polimerización, se observa un efecto más grave cuando se trata de adherir las fibras formadas al caucho. Para ilustrarlo, se pasó a un autoclave el material preparado por calentamiento de tereftalato de dimetilo y etilenglicol en presencia de un catalizador hasta terminar la reacción de intercambio y habiéndose destilado todo el metanol del recipiente de reacción, agitándolo con una mezcla de glicol que contenía un 0,03 mol % (basado en el peso final del polímero) de acetato cúprico, y un 0,03 mol % de yoduro de potasio. Se continuó el calentamiento a presión disminuida hasta obtener el grado deseado de polimerización. Se hiló por fusión el polímero formado, estirando el hilo obtenido hasta lograr un hilo de 1.200 dtex (1100 den), que se dobló y retorció en un cable para refuerzo de neumáticos. Previamente este cable se trató con un isocianato/poliepoxido, a continuación con un adhesivo resorcinol-formaldehído-látex, aplicándole un estiraje de un 2 % a 210 °C y con un tiempo de impregnación de 45 segundos. Comprobada después la adhesión del cable así tratado al caucho, según el procedimiento "Single-End-Strip-Adhesion test", se encontró un valor SESA de 1,27 Kg. Un hilo de control obtenido de modo similar, pero sin añadir acetato de cobre/yoduro de potasio, da en el mismo ensayo un valor SESA



342640

de 4 Kg.

Contrariamente a los resultados antedichos, un cable para neumáticos de poli(tereftalato de etileno) que contenía acetato de cobre y yoduro de potasio añadidos según el procedimiento de la presente patente, es decir, una vez terminada la polimerización, dió en el ensayo SESA, valores de adherencia casi iguales a los de cables similares que no contienen cobre.

EJEMPLO 5  
 =====

Se repitió el método general del ejemplo 1, sólo que la polimerización se efectuó por más tiempo, al objeto de obtener un polímero de una viscosidad relativa de aproximadamente 30, antes de añadir la sal de cobre. Se prepararon tres cargas de polímero con adición de una cantidad suficiente de undecilenato de cobre para que en el polímero terminado las concentraciones de cobre fueran, respectivamente, de 48 p.p.m., 32 p.p.m. y 16 p.p.m. A cada carga de polímero se añadió yoduro potásico en una cantidad de 0,1 % en peso del polímero. Para comparar se preparó otra carga de polímero, repitiendo el método en todos sus detalles, sólo que dejó de añadirse la sal de cobre y el yoduro potásico.

El análisis de los gránulos de polímero da, en cuanto a grupos carboxilo libres, los resultados de la siguiente tabla :

T A B L A III

Clave	Concentración de Cobre	Concentración de grupos carboxilo libres - Eq./10 <sup>6</sup> g
5a	48	11
5b	32	17
5c	16	27
5d	0 (para comparar)	39



EJEMPLO 6 **342640**  
=====

Se preparó tereftalato de bis- $\beta$ -hidroxietilo continuamente, a partir de etilenglicol y tereftalato de dimetilo según el método de Vodonik, utilizando un catalizador que contenía acetato de manganeso y óxido de antimonio. Después, y de forma continua, se transportó este monómero a un sistema de polimerización aumentando la temperatura y reduciendo la presión, obteniéndose un poli(tereftalato de etileno) de alto peso molecular. En las primeras fases de la polimerización se añadió a la mezcla una dispersión de  $TiO_2$  en glicol, junto con yoduro potásico, en cantidades correspondientes a concentraciones de un 0,1 % de  $TiO_2$  y 0,05 % de IK, ambas respecto al peso del polímero acabado. Las fases finales de la polimerización se efectuaron utilizando el aparato "finishing" de Willey, con un tiempo de permanencia de, aproximadamente, 2 horas. La salida del "finisher" es una bomba de rodete helicoidal, que sirve para facilitar el transporte directo del polímero acabado a la máquina de hilar. Luego, se introdujo estearato de cobre, a través de esta bomba, a la corriente de polímero fundido, de modo que quedó bien disperso en el polímero por la acción de la bomba. La cantidad añadida de estearato de cobre correspondió a una concentración de aproximadamente 50 p.p.m. de cobre en el polímero.

Se transportó el polímero directamente a una máquina de hilar, extruyéndose a través de una placa de hilar de 192 orificios; el hilo se enfrió rápidamente y se estiró hasta que alcanzó un título de 840 den, con una tenacidad de 8,9 g/den y un alargamiento a la rotura de un 13 %. Del análisis resultó que el hilo estaba constituido de un polímero de viscosidad relativa de 44, una cantidad de grupos carboxilo libres de 17,1 eq./ $10^6$  g, y de 57 p.p.m. de Cu.

La eficacia de la adición de estearato de cobre/yoduro de potasio para la reducción del contenido de grupos carboxilo libres del po-

342640



li(tereftalato de etileno) se desprendió de las pruebas comparativas. Resultó que otra muestra de hilo preparada en condiciones exactamente idénticas a las precitadas pero son la adición de estearato de cobre, poseía una viscosidad relativa de 46 y un contenido de grupos de carboxilo libres de 40. Una tercera muestra preparada exactamente de la misma forma que la primera, pero sin la adición de estearato de cobre ni de yoduro de potasio, tenía una viscosidad relativa de 49 y un contenido de grupos carboxilo libres de 40. Otra muestra se preparó de la misma manera que la primera, pero añadiendo tanto estearato de cobre como yoduro de potasio junto con la dispersión de  $TiO_2$  en la primera fase de la reacción de policondensación, correspondiendo las cantidades a un 0,1 % de  $TiO_2$ , 5 p.p.m. de cobre y 0,1 % de IK, respecto al peso del polímero acabado. Incluso la presencia de esta pequeña cantidad de cobre hacía a la mezcla incapaz de polimerizarse por encima de los 40 °C.

EJEMPLO 7

=====

A partir de gránulos de poli(tereftalato de etileno) preparados según el método general del ejemplo 1, y con las cantidades de aditivos de un 0,1 % de yoduro de potasio y 32 p.p.m. de cobre, ambas basadas en el peso del polímero, añadiéndose el último como ftalato de cobre, y despues de acabar la polimerización, se hiló por fusión un hilo de título 420 den y 97 filamentos. Se dobló y se retorció el hilo a 840 den, cableándolo a un cable para refuerzo de neumáticos de 1700 den. Este cable se recubrió previamente con una mezcla de isocianato bloqueado/poliepóxido y posteriormente con un adhesivo standard resorcinol-formaldehido-látex. El cable recubierto se comprobó, en cuanto a adhesión, según una fórmula standard para caucho para la fabricación de neumáticos. Con el método empleado se efectuaron tanto las pruebas "H-pull" como las "single-end strip adhesión" en la muestra. Los re-



sultados se dan en la tabla IV, en la columna "Cable de prueba". La tabla tambien contiene los resultados para comparar de un cable preparado a partir de gránulos de poli(tereftalato de etileno) que no contenían adición de ftalato de cobre/yoduro de potasio.

5

T A B L A IV  
=====

Características	Cable de prueba	Cable de comparación
10 Viscosidad relativa	22,3	23,3
Tenacidad	5,6	6,1
Alarg. a la rotura	14,2	14,4
Grupos carboxilo, Eq./10 <sup>6</sup> g	9,2	43,2
SESA (.) en frío, lbs	2,3	2,0
15 " " caliente, lbs	2,2	2,0
"H-pull" en frío, lbs	14,1	15,2
(.) "Single-end Strip Adhesion".		

20

Los datos de esta tabla demuestran que la presencia de cobre no tiene efecto desfavorable sobre la adhesión del cable al caucho.

EJEMPLO 8  
=====

25

En este ejemplo se demuestra que las fibras fabricadas a partir de poliéster al cual se ha añadido según el procedimiento de la presente patente, sal de cobre/anión reductor, son en alto grado resistentes a la formación de grupos carboxilos libres al calentar posteriormente las fibras. Este efecto es sumamente provechoso en cables para neumáticos y similares, cuando al usarlos se exponen a 30 temperaturas elevadas.



Un hilo de poli(tereftalato de etileno) fabricado como en el ejemplo 1d, con cantidades de aditivos basadas en el peso del polímero, de un 0,1 % en peso de yoduro de potasio y 32 p.p.m. de cobre, se calentó juntamente con un hilo, para comparar, que no contenía la adición yoduro de potasio/sal de cobre, durante periodos de 30, 60 y 90 minutos en una corriente seca de nitrógeno a una temperatura de 250 °C. La cantidad de grupos carboxilos en cada uno de ambos hilos se determinó despues de cada periodo de calentamiento. Los resultados, que se dan en la tabla V, ponen de manifiesto la superioridad del hilo de prueba frente al hilo de comparación, en cuanto a la resistencia a la formación de grupos carboxilo libres.

T A B L A V

Tiempo calentamiento en minutos	Hilo de prueba		Hilo de comparación	
	Cont. grupos carboxilo Eq./10 <sup>6</sup> g	Aumento acumulativo %	Cont. grupos carboxilo Eq./10 <sup>6</sup> g	Aumento acumulativo %
0	8,5	-	23,9	-
30	10,3	21	42	75
60	11,2	32	68	268
90	10,9	28	222	830

EJEMPLO 9

Este ejemplo ilustra la forma de ejecución del procedimiento de la presente patente, según el cual se funden y se extruyen gránulos del polímero mezclados con aditivo en polvo.

9,1 Kg de gránulos de poli(tereftalato de etileno) con una viscosidad relativa de 50 se secaron a un alto vacío durante 16 horas, mezclándolos despues con 9,1 g de yoduro potasio en polvo y 4,5 g de



342640

estearato de cobre en polvo (que corresponden a un 0,1 % de IK y a 50 p.p.m. de Cu en el polímero). Despues se fundieron los gránulos recubiertos mediante un tornillo de fusión, hilándose inmediatamente a una temperatura de 297-320 °C, a un hilo de VR de 31,9 y una cantidad de grupos carboxilo libres de 47,4 equivalentes por 10<sup>6</sup> g. Un hilo obtenido a partir de gránulos del mismo polímero, pero sin recubrimiento con polvo de IK/estearato de cobre, tenía una viscosidad relativa de 33,6 y una cantidad de grupos carboxilo de 52,1 ep/10<sup>6</sup>g. Estos datos ponen de manifiesto un descenso del contenido de grupos carboxilo libres del hilo de prueba en relación con el hilo de comparación, incluso siendo relativamente corto el tiempo de reacción, entre la fusión de los gránulos recubiertos y su hilatura.

EJEMPLO 10  
 =====

En este ejemplo se demuestra la ventajosa estabilidad hidrolítica que se logra rebajando la cantidad de grupos carboxilo libres en un hilo poliéster según el procedimiento de la presente patente.

Se hilaron por fusión, gránulos de poliéster preparados según el ejemplo 1d, con una cantidad de aditivos basados en el peso del polímero, de 32 p.p.m. de cobre y 0,1 % de IK, y gránulos de poliéster preparados según el ejemplo 1f (sin adición), elaborando sendos cables con los hilos obtenidos. El cable obtenido a partir de los gránulos 1d tenía una cantidad de grupos carboxilo libres de 8,5 eq./10<sup>6</sup> g, mientras que el cable obtenido a partir de los gránulos 1f tenía una cantidad de grupos carboxilo libres de 24 eq./10<sup>6</sup> g. Las dos muestras de cable se lavaron dejándolas exentas de acabado, sometiéndolas durante 24 horas a una temperatura de 160 °C y a una presión de 1 atm. en un ambiente hidrolizante de vapor. Se determinaron las cargas a la rotura de cada muestra antes y despues del tratamiento hidrolizante, los resultados se dan en la tabla VI. La superioridad del cable ela-



borado con hilos obtenidos según el procedimiento de la presente patente se pone en evidencia por los datos de la tabla.

T A B L A VI

=====

5

Muestra	Carga a la rotura		% de pérdida de tenacidad
	inicial	Despues del tratamiento	
Cable 1d (con aditivos)	10,2 Kg	7,7 Kg	25 %
Cable 1f (sin aditivos)	10,6 Kg	6,4 Kg	40 %

10

N O T A

=====

15

Se reivindica como objeto de la presente patente :

20

1. - Procedimiento para la obtención de fibra de poliéster lineal sintético, especialmente de poliéster con un bajo número de grupos carboxilo libres, caracterizado por añadir al poliéster una sal de cobre de un ácido carboxílico orgánico y una sal de metal alcalino que es capaz de reducir iones cúpricos a iones cuprosos, añadiéndose la sal de cobre al poliéster despues de su polimerización a un peso molecular adecuado para que pueda ser modelado en artículos conformados, y en una cantidad que proporcione de 15 a 400 p.p.m. de cobre basada en el peso del polímero, y añadiéndose la sal de metal alcalino al poliéster en una cantidad tal que la proporción molar mínima anión reductor: sal de cobre sea de 2:1; mezclándose los aditivos con el poliéster fundido hasta que esté reducida la cantidad de grupos carboxilo libres del poliéster.

25

30

2. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por añadir la sal de cobre en una cantidad que dé lugar a un contenido de

- 1342640 20



25 a 50 p.p.m. de cobre en el poliéster.

3. - Procedimiento según la reivindicación 1 ó la 2, caracterizado en que la sal de metal alcalino del anión reductor, se añade al poliéster en una proporción molar mínima de 5:1, en relación con la cantidad de sal de cobre.

4. - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado en que se añaden simultáneamente al poliéster, la sal de metal alcalino del anión reductor y la sal de cobre.

5. - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por añadir la sal de metal alcalino del anión reductor durante la preparación del poliéster, antes de acabar la polimerización al alto peso molecular indicado.

6. - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por añadir la sal de cobre al poliéster como una sal de un ácido carboxílico orgánico de fórmula  $R(\text{COOH})_y$ , en la que R es un grupo hidrocarburo de 1 a 20 átomos de carbono, e y es 1 ó 2.

7. - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado en que la sal de metal alcalino del anión reductor es yoduro potásico.

8. - Procedimiento para la obtención de fibra de poliéster lineal sintético.

Esta memoria consta de diecisiete páginas, escritas por una sola cara.

BARCELONA,

20 JUN. 1967.

P. A.