

344810



PATENTE DE INVENCION  
=====

CAS E 5.

344810

*Memoria Descriptiva*

*sobre*

"Procedimiento para la preparación  
de fibras poliésteres".

-----

*Solicitante:* MARCELLO MAJNONI, de nacionalidad italiana,  
residente en: Vía Monte Cervino, 3 MILAN,  
Italia.

=====

La presente invencion se relaciona con un perfeccionamiento en la producción de fibras poliésteres, en particular de fleco poliéster para la formación de hilados y que presentan en gran medida propiedades denominadas "antibolita", ó bien la propiedad de no dar

5.



lugar al fenómeno de formación, sobre la superficie de los tejidos producidos con los hilados de fleco poliéster, de bolitas ó nódulos, o bien el fenómeno comunmente denominado "pilling" en la terminología corriente del ramo.

5. Las ventajosas propiedades y características de las fibras poliésteres, y típicamente de tereftalato de polietileno, y el amplio éxito industrial de tales productos, son bien conocidos en la técnica correspondiente, como asimismo es bien conocido el fenómeno del "pilling" que en numerosos casos ha limitado el ventajoso uso de las fibras en fleco de tereftalato de polietileno. Por consiguiente se omitirán ulteriores comentarios e indicaciones sobre tales propiedades y limitación de los indicados productos industriales.
- 10.
15. Es sabido sin embargo que se han determinado en su mayor parte los motivos y condiciones que dan lugar a la producción de tal fenómeno indeseado en los tejidos preparados con fleco poliéster y que se han propuesto algunas soluciones del problema técnico para eliminar, ó por lo menos reducir grandemente la medida en que se presenta tal fenómeno indeseado.
- 20.
25. En particular, es sabido desde hace mucho tiempo que este fenómeno se presenta en grado tanto menor cuanto más pequeña sea la viscosidad intrínseca ó la viscosidad relativa del polímero a partir del cual se forman las fibras. Se ha indicado y publicado los valores de la viscosidad relativa de polímeros poliésteres, necesarios para impedir, ó por lo menos limitar grandemente, la manifestación de tal fenómeno. Una publicación de este género es la constituida por la patente estadounidense número 3.104.450.
- 30.

344810



- Por consiguiente, se ha propuesto, como se describe por ejemplo en la patente inglesa número 843.796, efectuar unos tratamientos tales que se llegue a una reducción drástica pero controlada de la viscosidad intrínseca de las fibras a utilizar para la formación de los tejidos, y asimismo el tratamiento de dichos tejidos con amoníaco o con aminas, de manera que se obtenga una degradación propiamente dicha de las fibras. El control de tal reducción se establece sin embargo de manera que se conserven en las fibras las necesarias características mecánicas y físicas.
- 5.
- 10.

- Es sabido, sin embargo, que un descenso de la viscosidad relativa del polímero, es decir, el empleo de un polímero de peso molecular relativamente bajo, evidentemente dentro de valores aceptables al objeto de la conservación de las adecuadas propiedades físicas del hilado, conduce a un descenso correspondiente de la viscosidad de la masa fundida del polímero, preparada para el hilado, o bien de la viscosidad que, por simplificación, se indicará por "viscosidad de fusión." Un excesivo descenso de la viscosidad de fusión conduce a graves dificultades si no a la práctica imposibilidad de efectuar regularmente la producción de las fibras mediante hilatura por fusión.
- 15.
- 20.

- Estos inconvenientes son conocidos en la técnica correspondiente y se han propuesto diversos medios para subsanarlos, por lo menos en parte. Por ejemplo, como se describe en la patente inglesa nº 919.047, se han propuesto especiales soluciones constructivas de las hileras que se aseguran son particularmente adecuadas
- 25.
- 30.

344810



para la extrusión de polímeros que presentan las bajas viscosidades de fusión consiguiente a su reducida viscosidad intrínseca.

5. También se han propuesto diversas soluciones al problema resultante de las contrastantes necesidades y conveniencias de preparar un polímero dotado de una viscosidad relativa suficientemente baja para impedir la manifestación del fenómeno del "pilling", sobre tejidos producidos con filco poliéster y conservar respectivamente dentro de valores suficientemente elevados la viscosidad de fusión, de modo que se permita el regular hilado de dicho polímero.

10. Por ejemplo, se ha sugerido la adición de compuestos de boro y de silicio para obtener un aumento de la viscosidad de fusión respecto a la baja viscosidad intrínseca.

15. Tales sugerencias, como asimismo las indicaciones correspondientes, se han dado a conocer, por ejemplo, en la publicación de las patentes italianas números 620.599 y 630.805.

20. Según la invención, se ha comprobado, en la más vasta y profunda investigación en esta materia, que la conservación con valores ventajosamente elevados de la viscosidad de fusión, en polímeros de viscosidad relativa suficientemente baja para impedir la manifestación del indeseado fenómeno anteriormente expuesto, puede obtenerse en condiciones todavía más ventajosas con el empleo de aditivos constitutivos por compuestos polifuncionales capaces de proporcionar enlaces estéricos.

25. En particular, se ha comprobado como ventajoso el empleo

30.

- 5 -  
344810



SEP 1951

- de aditivos constituidos por trimetiltrimesato y por pentaeritrita en adecuadas relaciones molares respecto al monómero empleado para la formación del polímero poliéster. En particular, en el curso de experimentos realizados sobre la modificación del tereftalato polietilénico, se ha comprobado
5. la posibilidad de obtener polímeros de viscosidad intrínseca relativamente baja, del orden de 0,45 a 0,50, es decir, con peso molecular adaptado a la producción de fibras "antibolitas" ó "antipilling", pero con índices de fusión comprendidos entre 0,5 y 1,2 g/10 minutos, a 270°C, es decir
10. suficientes para la realización, en las condiciones corrientes, del hilado por fusión, mediante el empleo de compuestos polifuncionales en condiciones de proporcionar enlaces estéricos en número igual ó superior a 3 (es decir, en particular, trimesato trimetílico y pentaeritrita), en cantidades molares comprendidas entre el 0,05 y el 1,2 % y preferentemente entre 0,2 y 0,4 %, respecto al tereftalato dimetílico de partida.
- 15.

- Se comprende que tales compuestos polifuncionales puedan crear a lo largo de las cadenas polietilentereftálicas, moderadas reticulaciones y ramificaciones con el efecto de aumentar la viscosidad de la masa fundida, sin perjuicio de la viscosidad relativa del polímero.
- 20.

- Seguidamente se ofrecen unos ejemplares de realización de la invención, expuestos a título demostrativo de las posibilidades de aplicación de la misma y de las principales ventajas que de ella se obtiene.
- 25.

EJEMPLO 1.

- En un reactor experimental de polimerización, de acero inoxidable, provisto de agitador y de columna de desti
- 30.

3448107 SEP



lación, se cargan los siguientes reactivos:

- 8.000 partes de tereftalato dimetílico, 6.400 partes de etilén-glicol, 1,6 partes de acetato de cinc, 1,6 partes de  $Sb_2O_3$  y 32 partes de opacificador de  $TiO_2$  y además el aditivo trimesato de trimetilo, en cantidad igual al 0,4 % molar respecto al tereftalato dimetílico. El alcohol metílico que se forma por la reacción de intercambio estérico es destilado del reactor en 8 horas, durante cuyo tiempo la temperatura de la masa de reacción se lleva gradualmente de 150 a 220°C. Luego se aplica al sistema de reacción un vacío progresivo que en 2 horas aproximadamente alcanza unos valores que, expresados en mm de Hg de presión residual, son inferiores a 0,5 mientras que la temperatura sube de 220 a 275°C. Luego se termina la policondensación manteniendo el ambiente de reacción durante 30 minutos bajo un vacío máximo. Seguidamente se extrusiona bajo presión del nitrógeno en agua fría, a 275° y bajo vacío máximo, el polímero formado. Tal polímero presenta las siguientes características: punto de fusión, 260°C; viscosidad intrínseca, 0,480 (medida con mezcla 60/40 de fenol/tetracloroetano: concentración del polímero, 0,5 g/100 cm<sup>3</sup> de solución: temperatura 20°C) índice de fusión, 0,89 g/10 minutos (a 270°C; diámetro de la hilera, 0,5 mm; peso aplicado, 2160 g); equivalente COOH/10<sup>6</sup> g, 55.
25. El polímero anteriormente descrito, después de secarse (110°C bajo vacío forzado, durante 30 horas, humedad residual inferior al 0,01 %) es sometido a hilado (Temperatura, 270°C) y estirado (sobre placa a 110°C; relación de estirado, 4,95), obteniéndose un hilado que después de su ebullición en agua, presenta las siguientes característi

344810



7 SEP 1967

- cas: título, 2,71 denier (por filamento); tenacidad en el punto de rotura, 4,25 g/denier; alargamiento en el punto de rotura, 28,4 %; módulo Young, 69 g/denier; tenacidad al 10 % de alargamiento, 2,20 g/denier; tenacidad al 15 %, 3,43 denier; merma después de su ebullición en agua, 7,77 %
- 5.

Tanto el hilado como el estirado se efectuaron sin particular dificultad, en condiciones comparables a las necesarias para un poliéster de viscosidad normal.

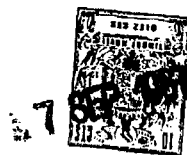
- Las características del hilado obtenido son adecuadas para la obtención de manufacturados de buenas características "antipilling".
- 10.

- A título de comparación, se produjeron unas muestras de poliéster con los mismos aparatos e iguales condiciones operantes anteriormente descritas, salvo el hecho de no agregarse el aditivo trimesato trimetílico. La primera muestra, obtenida con 30 minutos de vacío forzado a 275°, exactamente como en el ejemplo descrito, presenta las siguientes características: punto de fusión 258°; viscosidad intrínseca, 0,43; índice de fusión, 5,08 g/10 minutos; número equivalente COOH/10<sup>6</sup> g, 31.
- 15.
- 20.

Este polímero se sometió a hilatura y estirado con los mismos procedimientos utilizados para el polímero modificado. Las operaciones resultaron dificultosas a causa de la elevada fluidez del polímero en estado fundido.

- La segunda muestra, obtenida con 3 horas de vacío forzado a 275° (contra los 30 minutos empleados para la muestra modificada), presentaba las siguientes características: punto de fusión, 262°; viscosidad intrínseca 0,63; índice de fusión, 0,68 g/10 minutos; número de COOH/10<sup>6</sup> g 65.
- 25.
- 30.

- 8 -  
344810



Este polímero fué sometido también a hilado y estirado por los mismos procedimientos utilizados para el polímero modificado. Ambas operaciones se efectuaron de manera fácil y normal.

5. Las características antibolitas de las muestras de tejido obtenidas con el hilado producido son, sin embargo, muy escasas, debido a la viscosidad intrínseca del polímero, demasiado elevada, y a las características dinámicas de dicho hilado, también elevadas.

10. EJEMPLO 2.

- En el reactor experimental anteriormente descrito se cargan los mismos reactivos en iguales proporciones a las indicadas en el ejemplo 1, con la excepción del aditivo modificador, que en este ejemplo es pentaeritrita, en cantidad igual al 0,3 % molar respecto al tereftalato dimetílico. La reacción de intercambio estérico y de policondensación se efectúa con los mismos procedimientos del ejemplo 1. La fase de vacío forzado (inferior a 0,5 mm de Hg residuales), a 275°C, se mantiene durante 30 minutos.

20. El polímero obtenido presenta las siguientes características: punto de fusión, 258°C; viscosidad intrínseca, 0,46; índice de fusión, 0,50 g/10 minutos; número de COOH terminales, 50-55.

25. El hilado y el estirado del polímero, efectuados según los procedimientos del ejemplo 1, se presentan bastante normales. Las características del hilado son las siguientes: título 2,9 denier/filamento módulo Young, 62g/denier; tenacidad, 4,05 g/denier; alargamiento en el punto de rotura, 35 %.

30. Muestras de tejidos obtenidos con dicho hilado

344810



poseen buenas características "antipilling".

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica,

5. debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Italia, con fecha 9 de septiembre de 1966, nº 22239, acogándose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE FIBRAS POLIESTERES"; caracterizándose por lo siguiente:

- 1ª.- Procedimiento para la preparación de fibras poliésteres, especialmente de fleco poliéster destinado a la producción de hilados y tejidos que poseen, en gran medida, la propiedad denominada antipilling, caracterizado porque el compuesto poliéster se mezcla con, por lo menos, un aditivo constituido por un compuesto polifuncional capaz de proporcionar enlaces estéricos en número igual ó superior a 3, de modo que se creen unas reticulaciones ó ramificaciones moderadas a lo largo de las cadenas del polímero, aumentándose, por consiguiente, la viscosidad de la masa fundida hilable en relación con la viscosidad relativa del polímero.

- 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se añaden aditivos constituidos por

344810



trimesato trimetílico y/o pentaeritrita.

5. 3ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto polifuncio-  
nal se añade en cantidades comprendidas entre 0,05 y 1,2 moles por ciento, preferentemente entre 0,2 y 0,4 moles por ciento.

10. 4ª.- Procedimiento, según cualquiera de las rei-  
vindicações anteriores, caracterizado porque la viscosi-  
dad intrínseca del polímero está comprendida entre 0,45 y 0,50.

15. 5ª.- Procedimiento, según cualquiera de las rei-  
vindicações anteriores, caracterizado porque el compues-  
to polifuncional se añade al monómero antes del comienzo  
de la reacción de policondensación, junto con los otros  
componentes de la masa de reacción.

6ª.- Procedimiento para la preparación de fi-  
bras poliésteres; tal y como queda sustancialmente descri-  
to en la presente Memoria.

20. Esta Memoria consta de diez hojas escritas a má-  
quina, por una sola cara.

Madrid,

MARCELLO MAJNONI.

A GOMEZ ACEBO Y MODEY  
E. p. Filiales: Hernández Ruiz

7 SEP 1961