

348420

P.- 36.998

P 1.611 Sp

**Memoria descriptiva**



DIC: 1954

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.

entidad / ~~de nacionalidad~~ holandesa

con domicilio en Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR FIBRAS DE POLIESTER  
DE BETA-LACTONA" (Clase Internacional D01f G08g)



Este invento se refiere a un procedimiento para preparar fibras de poliéster de beta lactona y a las fibras así producidas.

En la memoria de la patente del Reino Unido número 766.347 se describen fibras de poliéster sintéticas que se pueden obtener a partir de alfa, alfa-dimetil-beta-propiolactona (en lo que sigue citada como pivalolactona), por polimerización hasta obtener un alto peso molecular, en la presencia de catalizadores tales como aminas terciarias. Otros catalizadores conocidos son compuestos de amonio cuaternarios tales como cloruro de etiltriisopropilamonio y arsinas, estibinas, fosfinas y productos de adición de los mismos, tales como trietilfosfina y bromuro de trifenilbutilfosfonio. Así, ha resultado posible obtener poliésteres de alto peso molecular que tienen viscosidades intrínsecas (VI) hasta de 10 dl/g y más (medidas en ácido trifluoroacético a 25°C). Para una definición de la viscosidad intrínseca véase, por ejemplo, la página 64 del libro de D. Braun H. Cherdron y W. Kern "Praktikum der makromolekularen organischen Chemie" 1966, Hüthig Verlag, Heidelberg. Para la preparación de fibras, se prefieren generalmente poliésteres que tienen un peso molecular inferior, siendo el VI mínimo de 0,75 dl/g. Un margen apropiado de viscosidades intrínsecas para los poliésteres de beta-lactona que se han de utilizar en la preparación de fibras, es de 1 a 5, en



19

particular 2 a 4, dl/g. Los polímeros que tienen valores de VI superiores a los márgenes especificados pueden ser tratados previamente para reducir el VI de una manera controlada hasta el nivel deseado, por medios tales como masticación o trituración y extrusión a temperaturas elevadas, por ejemplo de 150 a 300°C. Alternativamente, se pueden obtener apropiadamente polímeros que tienen las VI deseadas polimerizando la beta lactona en la presencia de uno o más de los anteriores catalizadores y de un agente de transferencia de cadena, tal como, por ejemplo, ácido pivalico, fenol o cloruro de acetilo.

Estos poliésteres de beta lactona pueden ser hilados por fusión y adelgazados para producir fibras con deniers finos, que tienen un cierto número de características deseables que los hacen especialmente útiles en el campo de los productos textiles. Las fibras son producidas extruyendo el polímero y, después, adelgazándolas y enfriándolas o enfriándolas rápidamente, y después recogién-dolas en un equipo de toma o recogida. Dichas fibras son consideradas fibras no estiradas o no alargadas que subsiguientemente pueden ser estiradas para preparar las fibras de denier fino que se utilizan para preparar tejidos, fibras cortadas, cordoncillos y similares. Uno de los tratamientos que se da generalmente a las fibras estiradas es una relajación de tensiones a temperaturas elevadas

9.12.67



das, para elevar su estabilidad dimensional, en particular para hacerlas estables contra el encogimiento o contracción.

5 Se ha encontrado ahora que seleccionando un tipo especial de fibras de poliéster de beta-lactona hiladas y estiradas y sometiendo a esta fibra de denier fino a un tratamiento de relajación por calor, se puede obtener una fibra, la cual, -además de los efectos usuales de relajación de tensiones-, posee un cierto número de  
10 propiedades muy deseables y útiles, tales como alto punto de reblandecimiento, resistencia al calor y tenacidad así como excelente resistencia a las arrugas y recuperación a la tracción.

15 El procedimiento de acuerdo con el invento para preparar dichas fibras de poliéster de beta lactona comprende calentar una fibra de partida de poliéster de beta lactona que ha sido estirada hasta al menos 4,5 veces su longitud original, a una temperatura de al menos 120°C.

20 Los poliésteros de beta lactona que se utilizan en la preparación de las fibras de partida se obtienen preferiblemente por polimerización de beta-propiolactonas en que los átomos de hidrógeno del átomo de carbono en posición beta no están reemplazados por otros átomos o grupos, en particular a partir de beta-propiolactonas que  
25 tienen un átomo de carbono en posición alfa, disustituído



19

o monosustituído. Excelentes polímeros son los preparados a partir de alfa, alfa dialcohol beta-propiolactonas en que cada uno de los grupos alcohol tienen 1 a 4 átomos de carbono, tales como alfa-metil-alfa-etil-beta-propiolactona, alfa-metil-alfa-isopropil beta-propiolactona y pivalolactona. El poliéster puede consistir en homopolímeros o copolímeros de beta-lactonas o de mezclas de polímeros. Por ejemplo, los copolímeros pueden derivarse de copolimerización de pivalolactona con hasta 25% en moles de alfa, alfa-diethyl-beta-propiolactona. También son apropiadas mezclas de poliéster de beta-lactona con hasta aproximadamente 50% en peso de otras resinas tales como poliamidas como nylon-6 o nylon-12, y poliésteres tales como poli(tereftalato de etileno). Sin embargo, el material de partida preferido es un homopolímero de pivalolactona.

Las fibras de partida de poliéster de beta-lactona que han sido estiradas hasta al menos 4,5 veces su longitud original no han sido descritas todavía hasta ahora. En efecto, si las fibras de poliéster de beta-lactona son hiladas y estiradas de la manera usual, tienen unas características de estiramiento bastante malas, dando como resultado frecuentes roturas durante el estiramiento. En la solicitud de patente española número 343.923, no publicada, se describe un método apropiado mediante el cual se pueden obtener fibras de poliéster de beta-lactona os-



tiradas hasta al menos 4,5 veces su longitud original. De acuerdo con dicho método, el poliéster de beta-lactona fundido es extruído a través de una placa de hilera, después la fibra recientemente extruída y fundida es adelgazada en una zona calentada hasta una temperatura por encima de la temperatura de cristalización del poliéster, hasta un diámetro entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 1/40 del diámetro con el que la fibra fue extruída y después de ésto la fibra es enfriada rápidamente hasta una temperatura por debajo de su temperatura de cristalización. Dicha temperatura de recristalización está generalmente aproximadamente 20 a 120°C por debajo del punto de fusión del poliéster, que para la polipivalolactona está entre aproximadamente 120 y 220°C. Entonces, las fibras enfriadas son estiradas de una manera conocida hasta al menos 4,5 veces su longitud original, es decir la longitud obtenida después de hilar y adelgazar.

Dicha zona calentada, en la que las fibras son extruídas y adelgazadas, puede ser calentada por cualquier medio apropiado tal como por medios de caldeo externos o mediante serpentinas de calentamiento o de vapor de agua presentes en la cámara. Las temperaturas en esta zona están apropiadamente entre 175 y 305°C. Es deseable tener un deflector o dispositivo similar que separe la zona calentada de la zona de enfriamiento, con el fin de proporcionar



una diferencia de temperatura marcada y amplia entre estas zonas. La zona de enfriamiento puede ser una cámara con envolvente, en que la temperatura puede ser controlada por un flujo ascendente o descendente de aire de enfriamiento. Las temperaturas de la zona de enfriamiento están preferiblemente por debajo de aproximadamente 65°C, en particular por debajo de aproximadamente 35°C. Después, las fibras enfriadas rápidamente son recogidas en un equipo de recogida apropiado, usualmente un par de rodillos que también mantienen el adolgazamiento necesario de las fibras.

Las temperaturas de hilatura en fusión apropiadas pueden estar entre aproximadamente 250 y 335°C, prefiriéndose temperaturas entre aproximadamente 280 y 305°C para la hilatura de polipivalolactona. Convenientemente, la placa de hileras es mantenida a una temperatura por encima de la temperatura de extrusión del poliéster. Temperaturas apropiadas en la placa de hileras en la hilatura de polipivalolactona están entre 280 y 315°C, en particular entre 290 y 310°C. Las condiciones óptimas de hilatura para poliésteres de beta lactona distintos de la polipivalolactona pueden variar algo con relación a los anteriores valores, y pueden ser determinadas con facilidad por parte de los técnicos en la materia.

Generalmente, es necesaria una fibra no estirada que tiene un diámetro de aproximadamente 0,075 a 0,15 mm



para la producción de fibras de denier fino. Diámetros apropiados de orificios para la placa de hiloras están entre aproximadamente 0,35 y 1mm. La longitud de la zona calentada no es crítica, siempre que se logre en la misma el necesario adelgazamiento de la fibra.

Se puede lograr un estiramiento de las fibras enfriadas hasta de 4,5 veces su longitud original de acuerdo con métodos de por sí conocidos. Es deseable efectuar el estiramiento antes de 6 horas después de hilar y adelgazar. De acuerdo con un método conveniente, el estiramiento se efectúa "en línea" con la operación de hilatura y adelgazamiento, es decir inmediatamente después de que la fibra ha sido recogida en el equipo de recogida.

El estiramiento se efectúa usualmente por medio de rodillos accionados a velocidades diferentes. Con el fin de localizar el punto en el que tiene lugar el estiramiento o "estrechamiento" de la fibra, la fibra puede ser enrollada una vez, o más de una vez, alrededor de un vástago de apoyo no rotatorio, el cual -si se desea- puede estar calentado hasta una temperatura hasta de 200°C o superior. De acuerdo con un método alternativo, la fibra es estirada a través de un horno calentado con aire o con vapor de agua recalentado, o equipado con medios de caldeo por radiación. Otros medios posibles para estirar la fibra resultarán evidentes a las personas técnicas en la materia.



El estiramiento, a pesar de las elevadas temperaturas que se pueden utilizar, es un "estiramiento en frío" que efectúa la orientación del poliéster en las fibras. La temperatura máxima durante el estiramiento deberá estar bien por debajo, es decir, al menos aproximadamente 20°C, preferiblemente al menos 40°C, por debajo del punto de fusión del poliéster.

El estiramiento puede efectuarse en una o más etapas, siempre que la relación de estirado total sea al menos de 4,5 veces, preferiblemente al menos de 5,5 veces, Así, de acuerdo con una realización, la fibra no estirada puede ser hecha pasar a través de un par de rodillos de alimentación calentados hasta aproximadamente 80-120°C, hacia y alrededor de una serie de rodillos de estiramiento de primera etapa calentados hasta una temperatura de aproximadamente 100 a 150°C, y que se mueven con una velocidad superficial de aproximadamente 3 a 5 veces la de los rodillos de alimentación, y después puede ser hecha pasar a una segunda serie de rodillos de estiramiento que se mueven con una velocidad superficial de aproximadamente 1,5 a 2 veces la de los rodillos de estiramiento de primera etapa, para dar una proporción o relación de estirado total de aproximadamente 4,5 a 10 veces. Los rodillos de estiramiento de segunda etapa pueden estar calentados hasta una temperatura entre 100 y 200°C. Desde los últimos rodillos, la fibra es



hecha pasar a un sistema convencional de enrollamiento.

De acuerdo con el invento, la fibra de poliéster de beta-lactona después de haber sido estirada hasta al me  
nos 4,5 veces su longitud original, es sometida a un trata  
5 miento térmico a una temperatura de al menos 120°C, prefe-  
riblemente entre 125 y 200°C, por ejemplo, desde durante  
una fracción de segundo a temperaturas superiores, tales co  
mo 195°C, hasta durante varias horas, por ejemplo 0,5 a 2 ho  
ras o más, a temperaturas inferiores. La temperatura máxima  
10 no deberá exceder en general de 210°C. La temperatura real  
dependerá del medio de caldeo que se utiliza. Así, en agua  
bajo presión o en vapor de agua saturado, las temperaturas  
que se utilizan preferiblemente son de 125 a 160°C, en ga-  
ses calientes secos, tales como nitrógeno o gases de com-  
bustión, de 150 a 200°C.

Las fibras pueden ser calentadas a) a longitud  
constante, b) con encogimiento limitado o c) exentas de ten  
sión o relajadas. Un método apropiado para tratar térmica-  
mente fibras exentas de tensión o relajadas es sobrebobi-  
nas plegables o desmontables. Por lo tanto, el término "exen  
20 to de tensión" también se refiere a tratamientos térmicos  
en que las fibras son sometidas a una pequeña fuerza de ten  
sión, que generalmente no pasa de 25, en particular 10 mg por  
denier.

Para transformar ulteriormente las fibras en te-  
25 jidos, se prefiere emplear una fibra que tenga solo un li-  
mitado encogimiento residual, preferiblemente de 5% o infe-



rior, determinado a 180°C. Dichas fibras pueden obtenerse por ejemplo, hirviendo las fibras a longitud constante durante 0,5 horas a 100°C, seguido por un tratamiento con vapor de agua saturado durante 1 hora a 120-130°C, permitiendo un encogimiento libre. Se puede obtener un encogimiento residual similar por medio de un tratamiento térmico en estado libre de tensión o relajado, en aire seco, durante 5 minutos a 150°C. Desde luego, se pueden aplicar muchas variaciones en el tratamiento térmico con el fin de llegar al nivel deseado de encogimiento residual. Si se desea, el tratamiento térmico de las fibras puede seguir inmediatamente al estiramiento, siendo primero estiradas las fibras y siendo calentadas inmediatamente después de esto hasta una temperatura suficientemente alta y durante un tiempo de exposición suficiente, por ejemplo sobre una placa caliente, para lograr las deseadas características de las fibras de acuerdo con el invento.

El tratamiento térmico puede efectuarse en una o más etapas. Así, cuando las fibras han de ser transformadas en tejidos, se efectúa convenientemente un tratamiento térmico final cuando las fibras están en forma de tejido. Preferiblemente, las fibras de polipivalolactona estiradas son calentadas primero hasta una temperatura por debajo de 160°C, en particular en vapor de agua saturado de 125 a 160°C; después de haber sido transformadas a la for



ma de tejidos, las fibras son sometidas a un tratamiento  
término final a 170°C o a temperatura superior. Para apli-  
caciones especiales, tales como en estructuras tejidas de  
punto, tales como medias, se puede omitir el tratamiento  
5 término inicial, siendo preparado primero el tejido, se-  
guido por una operación de calentamiento final a una tem-  
peratura de al menos 120°C.

Las fibras que han de ser transformadas o trata-  
das de acuerdo con el invento pueden estar en la forma de  
10 monofilamentos o de cualquier tipo de estructura fibrosa  
producida a partir de éstos, por ejemplo en la forma de -  
hilos retorcidos, cordoncillos o tejidos. Las fibras tra-  
tadas térmicamente de acuerdo con el invento pueden ser  
cortadas en forma de fibras cortadas que pueden ser carda-  
15 das o hiladas a la forma de hilos de acuerdo con métodos  
convencionales. Durante el tratamiento de las fibras, es  
decir, durante la fusión, hilatura, adelgazamiento, estira-  
miento y tratamiento térmico, es conveniente excluir el  
oxígeno, por ejemplo, realizando dichas operaciones en una  
20 atmósfera de nitrógeno seco dióxido de carbono o vapor de  
agua.

Los siguientes ejemplos servirán para ilustrar  
el alcance del invento pero sin pretender que sean limita-  
tivos.



EJEMPLOS

Sustancialmente de acuerdo con el método descrito en la solicitud de Patente no publicada antes mencionada, las fibras de partida fueron hiladas y estiradas a -  
 5 partir de polipivalolactona bajo condiciones y con propiedades tales como se indican en la siguiente tabla

	Fibra	E 1	E 2	A 1	A 2
	VI de polipivalolactona, dl/g	2,3	3,5	2,1	2,1
10	Número de monofilamentos en las fibras	18	18	12	12
	Relación de estirado (veces)	6,25	4,75	5	7
	Temperatura de estiramiento, °C	190	190	200	200
	Denier por monofilamento	4,05	5,5	4,4	3,1
15	Tenacidad, g/denier	3,5	3,3	2,2	4,1
	Alargamiento, %	40	47	57	23

Las fibras no retorcidas anteriores fueron sometidas a un tratamiento térmico a 190°C con longitud constante.  
 20 Después de enfriar, se midieron un cierto número de propiedades de las fibras en las máquinas de ensayo a tracción - de Instron, entre otras, la tenacidad en la rotura, el alargamiento en la rotura, la recuperación a la tracción, la - recuperación después del trabajo y la disminución de tensión. La recuperación a la tracción (RT 5) es medida esti-  
 25



rando las fibras a una velocidad de 10% de su longitud de ensayo por minuto, hasta que haya alcanzado un alargamiento de 5%. Después de mantener a la fibra en esta posición durante 0,5 minutos, es dejada contraerse o encogerse a una  
5 velocidad de 10% de su longitud original de ensayo por minuto. RC 5, la proporción de contracción o encogimiento de la fibra con su alargamiento, puede ser determinado con facilidad a partir de la curva de esfuerzos y deformaciones. La recuperación después de trabajo (RT 5) es determinada a partir de la misma curva: es expresada como la proporción del área situada por debajo de la curva de contracción con el área situada por debajo de la curva de estirado. RT 5 es una magnitud relacionada con la resistencia a las arrugas de tejidos producidos a partir de la fibra. La  
10 disminución de tensión (DT 5) además, puede derivarse de la misma curva: es el porcentaje de disminución de tensión durante el medio minuto de mantenimiento bajo un alargamiento del 5%. Los resultados de los ensayos están presentados en la siguiente tabla.



19 DIC.

Fibra	Tiempo de tratamiento térmico, minutos	Tenacidad en la rotura, g/den	Alargamiento %	RC 5 %	RT 5 %	DT 5 %
5	E 1 -	3,5	40	95	68	6,4
	5	3,2	43	94	87	3,3
	20	3,3	47	92	87	4,0
10	E 2 -	3,3	47	95	70	6,3
	5	2,7	50	93	90	4,2
	20	3,4	60	92	90	3,0
15	A 1 -	2,2	57	95	83	5,4
	5	2,8	74	94	91	2,1
	20	3,2	76	94	93	2,0
25	A 2 -	4,1	23	94	78	5,4
	5	4,4	38	92	85	3,9
	20	4,2	37	96	85	3,7

A partir de estas tablas, se puede observar que, como resultado del procedimiento de acuerdo con el invento, la recuperación después del trabajo y la disminución de tensión son mejoradas considerablemente, mientras que otras propiedades a la tracción permanecen generalmente constantes.

En otra serie de experimentos, las fibras E 1 y E 2 fueron tratadas térmicamente para eliminar completamcn



te o parcialmente su encogimiento residual.

Tal como se puede observar a partir de la siguiente tabla, también en este caso se puede obtener una considerable mejora de la RT 5, mientras que la RC 5 y la tenacidad permanecen sustancialmente constantes.

5

10

15

20

Fibra	Condicio- nes de - tratamien- to térmi- co	Encogi- miento residual a 180°C	Tenaci- dad en la rotu- ra g/den	Alarga- miento %	RC 5 %	RT 5 %	DT 5 %
E 1	-	15	3,5	40	95	68	6,4
	30' a 190°C <sup>1)</sup>	0	3,3	91	90	80	3,8
	30' en agua a 100°C + 30' en vapor de agua 126°C <sup>2)</sup>	4	3,4	71	91	79,5	4,2
E 2	-	16	3,3	47	95	70	6,3
	30' -190°C <sup>1)</sup>	0	3,1	75	93	80	3,5
	30' en agua 100°C + 30' en vapor de agua 126°C <sup>2)</sup>	3,5	3,1	66	92	81	4,1

1) En horno o estufa de aire en estado relajado o libre de -  
tensión.

2) 30 minutos con agua hirviente a longitud constante + 30  
minutos con vapor de agua a 126°C en estado relajado o libre  
de tensión.

9.12.67

- 16 -



En vista de estas propiedades observadas y los -  
finos deniers que se pueden obtener, en unión con las altas  
velocidades de producción posibles, las fibras producidas  
de acuerdo con el invento son de máxima utilidad en el cam-  
po textil.

5

9.12.67

- 17 -



## REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para preparar fibras de poliéster de betalactona que comprende calentar una fibra de partida de poliéster de beta-lactona que ha sido estirada hasta al menos 4,5 veces su longitud original, a una temperatura de al menos 120°C.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en que la fibra de partida ha sido preparada a partir de un poliéster de beta-lactona que tiene una viscosidad intrínseca entre aproximadamente 2 y aproximadamente 4 dl/g.

3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, en que la fibra de partida ha sido preparada a partir de un polímero de una alfa, alfa-dialcohol-beta-propiolactona en que cada uno de los grupos alcohol tiene 1 a 4 átomos de carbono.

4.- Un procedimiento según la reivindicación 3, en que la fibra de partida ha sido preparada a partir de un homopolímero de pivalolactona.

5.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en que la fibra de partida ha sido preparada extruyendo un poliéster de beta-lactona fundido a través de una placa de hileras, adelgazando la fibra recientemente extruída y fundida en una zona calentada hasta



una temperatura por encima de la temperatura de cristalización del poliéster hasta un diámetro entre 1/2 y aproximadamente 1/40 del diámetro con el que la fibra fue extruída y después de esto enfriando rápidamente la fibra hasta una temperatura por debajo de su temperatura de cristalización para obtener una fibra no estirada que subsiguientemente es estirada hasta al menos 4,5 veces su longitud original.

6.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en que la fibra de partida fue estirada antes de 6 horas después de la hilatura y el adelgazamiento.

7.- Un procedimiento según la reivindicación 6, en que el estiramiento aplicado en la preparación de la fibra de partida siguió inmediatamente después de la hilatura y el adelgazamiento.

8.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en que el estiramiento aplicado en la preparación de la fibra de partida se realizó a una temperatura al menos 40°C por debajo del punto de fusión del poliéster de beta-lactona.

9.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en que la fibra de partida fue estirada hasta al menos 5,5 veces su longitud original.

10.- Un procedimiento según una cualquiera de

las reivindicaciones 1 a 9, en que la fibra de partida es calentada a una temperatura entre 125 y 200°C.

5 11.- Un procedimiento según la reivindicación 10, en que la fibra de partida es calentada en agua bajo presión o en vapor de agua saturado a una temperatura entre 125 y 160°C.

12.- Un procedimiento según la reivindicación 10, en que la fibra de partida es calentada en gases calientes secos a una temperatura entre 150 y 200°C.

10 13.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en que la fibra de partida es calentada bajo unas condiciones tales que su encogimiento residual no es mayor de 5%, determinado a 180°C.

15 14.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en que la fibra de partida es calentada inicialmente hasta una temperatura por debajo de 160°C, seguido por un tratamiento térmico final de la fibra en forma de tejido a una temperatura de al menos 170°C.

15.- Un procedimiento para preparar fibras de poliéster de beta-lactona.

20 Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta memoria consta de veinte hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, N 9 DIO. 1921.

