

CP.

C. NS 320 T

387444



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>D 0 2</u>
SUBCLASE <u>5</u>

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

=====

a favor de:

LA SEDA DE BARCELONA, S. A., de nacionalidad española, con domicilio en Avda. José Antonio, 654 - BARCELONA.

por:

"Procedimiento de fabricación de artículos conformados de poliésteres lineales".

-----:000:-----

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 de fabricación de artículos conformados de poliésteres lineales, especialmente de poliésteres del ácido tereftálico de punto de fusión elevado, formándose los productos de polimerización ya sea a partir del polímero fundido o del polímero en solución. Los hilos, por ejemplo, se obtienen por extrusión del polímero a través de los orificios de una hilera, mientras que las películas se obtienen por extrusión a través de hileras provistas de hendiduras. Los artículos así formados son arrastrados a la salida de las toberas que los producen y recogidos sobre bobinas, rodillos o dispositivos análogos. Seguidamente se les estira varias veces sus dimensiones iniciales a temperatura ordinaria, o igualmente a una temperatura relativamente elevada, en dispositivos apropiados, lo que les imparte una orientación molecular permanente y, por consiguiente, una gran resistencia.

Cuando se las arrastra a la salida del dispositivo que les comunica su forma, los hilos o las películas reciben ya una previa pero débil orientación molecular, cuyo valor depende de condiciones técnicas tales como la materia, grado de polimerización, temperatura de hilatura, disposición de las hileras y velocidad de arrastre. La ley de esta dependencia es complicada. Entre los diversos parámetros, hay algunos, tales como por ejemplo las condiciones de enfriamiento de los artículos fabricados a partir del polímero fundido, cuya constancia sólo puede obtenerse con dificultad. De este hecho y a causa de las dificultades que se experimentan igualmente para adaptar mutuamente varios dispositivos conformadores y de arrastre para que funcionen simultáneamente, es necesario prever medios técnicos importantes y una regulación constante y rigurosa, de forma que se asegure

387444

- 3 -

- 5 ENE



que los hilos y objetos planos reciban siempre la misma orientación preliminar.

El valor de la orientación preliminar es sin embargo de gran importancia, bien sea para las fases de tratamiento ulterior
5 como para las propiedades del producto final. Así, por ejemplo, la facultad de estiraje, en el momento de la operación de estiraje definitivo que imparte la orientación, depende de la orientación preliminar. También por ejemplo, tratándose de hilos, las características textiles del producto final, tales como la re-
10 sistencia al desgarro, el alargamiento a la rotura y los módulos de elasticidad, así como el poder de absorción para los colorantes y los agentes de acabado, están influenciadas por la orientación preliminar.

En los procesos de fabricación utilizados hasta ahora,
15 siempre hace falta pues, en función de esta constancia necesaria de la orientación preliminar, prever las medidas para mantener constante dicha orientación. El procedimiento de la presente patente tiene especialmente por objeto eliminar la influencia de la orientación preliminar sobre la continuación del tratamiento
20 y sobre las propiedades del producto final, de modo que aumente la uniformidad de este producto final, y, finalmente, de hacer superfluas, en la medida de lo posible, las medidas especiales y los controles destinados a la obtención de la constancia de esta orientación preliminar.

25 Para medir la orientación molecular preliminar, se puede servir, de una manera simple, de la birrefringencia que puede observarse examinando los objetos a la luz polarizada, y que puede medirse fácilmente con dispositivos apropiados. Cuanto mayor es la orientación preliminar, más importante es la birrefringencia.



Según el procedimiento de la presente patente, calentando un objeto de poliéster lineal de alto peso molecular que no ha sido estirado pero que ha sufrido una orientación preliminar, a temperaturas situadas entre el punto de transformación de segundo orden de la substancia considerada y su región de temperatura termoplástica, es decir entre unos 70°C y unos 180°C, la birrefringencia, y asimismo la orientación preliminar molecular, desaparecen. Se encuentra la explicación de la expresión "punto de transformación de segundo orden" en la obra titulada "Textil Research", Volumen XV/11, página 891 y en el "Journal of applied Physics", Volumen XX, Junio 1949, página 564, así como en la patente inglesa nº 695.567.

Para los poliésteres lineales del procedimiento de la presente patente, este punto de transformación de segundo orden se encuentra, generalmente, comprendido entre los 65 y los 70°C.

Esta desaparición de la orientación preliminar o de la birrefringencia ya se deja sentir en la débil disminución de densidad que se produce cuando se calienta. De hecho, una densidad elevada significa siempre un apilamiento mayor de las moléculas del hilo, es decir una mayor orientación preliminar. La orientación preliminar desaparece tan pronto se calienta el artículo conformado no estirado en agua o en vapor, o en aire caliente. Es suficiente utilizar algunos segundos como tiempos de permanencia de los objetos conformados.

La desaparición, que se acaba de describir, de la birrefringencia y por tanto de la orientación preliminar es sorprendente sobre todo si se tiene en cuenta el hecho de que trozos de politereftalato, que se hayan secado durante un tiempo prolongado a temperaturas superiores a los 120°C, muestran un aumento

387444

- 5 -



gradual de una cristalización irregular. Este aumento se caracteriza simultáneamente por un aumento de la densidad de los trozos. Este aumento de la cristalización irregular con el secado es una consecuencia de la duración prolongada de la acción de la temperatura, duración que es superior a una media hora.

Ello puede evitarse con el procedimiento de la presente patente limitando la duración de la acción de la temperatura a algunos segundos, o mejor, con mayor seguridad, manteniendo la temperatura por debajo de la temperatura de cristalización mínima aparente de la substancia considerada. Esta temperatura está por ejemplo definida en la patente británica nº 695.567 ya citada, como la temperatura más baja a la que se produce una cristalización sensible del poliéster en el intervalo de seis horas. Para la mayor parte de los poliésteres con puntos de fusión elevados que pueden utilizarse para la fabricación de fibras, esta temperatura es de unos 100°C. Preferiblemente, se escogera pues la temperatura de tratamiento térmico, en el procedimiento de esta patente, entre el punto de transformación de segundo orden y la temperatura de cristalización mínima aparente del poliéster lineal considerado, es decir entre unos 70 y 100°C.

Según el procedimiento de la presente patente, que artículos de cualquier forma, de politereftalato, tales como hilos o películas, cuya orientación preliminar molecular ha sido suprimida por calentamiento a una temperatura superior al punto de transformación de segundo orden de la manera descrita, pueden estirarse de forma usual, ya sea en frío o en caliente, para sufrir una orientación. Gracias a este estirado, hecho al menos según una dimensión, los hilos o las películas adquieren unas resistencias que corresponden a los valores normales que se obtie-



nen cuando se estiran los artículos que han sufrido la orientación preliminar.

La orientación molecular definitiva, y por tanto toda una serie de propiedades físicas de los artículos de politerref-
5 talatos, a los que, a la salida del dispositivo destinado a darles forma, se ha suprimido la orientación molecular preliminar por calentamiento a una temperatura superior al punto de transformación de segundo orden, dependen pues solamente del proceso de estiraje posterior que es más fácil de dominar y de controlar
10 que las influencias complicadas, numerosas e incontroladas, que acompañan al proceso de conformado, por ejemplo el proceso de hilatura de filamentos. Un objeto de poliéster lineal puede ser tanto más estirado cuanto más débil sea su orientación molecular preliminar.

15 Dado pues que la orientación preliminar se suprime por el tratamiento térmico de la materia no estirada según el procedimiento de la presente patente, será posible realizar mayores grados de estiraje.

Esta posibilidad de eliminación de la orientación molecular preliminar conduce al procedimiento de fabricación siguiente
20 para artículos de resistencia elevada de poliésteres lineales:

Estos objetos (hilos o películas) se fabrican de manera usual con los dispositivos apropiados, lo más a menudo mediante una tobera, arrastre desde esta y eventualmente bobinados sobre
25 rodillos de almacenamiento. Cuando se les extrae sufren una orientación preliminar molecular que no puede evitarse. Seguidamente, los objetos conformados que han sufrido la orientación preliminar son, según el procedimiento de la patente, sometidos a un tratamiento térmico a una temperatura superior al punto de transforma-

387444

- 7 -



ción de segundo orden pero inferior a la región termoplástica del poliéster considerado, generalmente comprendido entre 70 y 180°C. Preferiblemente, se escoge una temperatura de tratamiento térmico comprendida entre el punto de transformación de segundo orden y el punto de cristalización mínimo aparente del poliéster, a saber entre 70 y 100°C.

Para la ejecución del tratamiento térmico, la forma de impartir calor al objeto conformado es indiferente. Se puede calentar el poliéster sumergiéndolo en agua caliente o hirviendo, o en cualquier otro líquido que no disuelva el poliéster. Igualmente se puede efectuar el tratamiento sirviéndose de un vehículo de calor gaseoso, como el vapor a la presión atmosférica o a una presión superior, o aún con aire caliente u otro gas calentado. Igualmente puede utilizarse un calentamiento por radiación o por contacto. Para la ejecución técnica, es particularmente ventajoso utilizar un vehículo de calor que posea una gran capacidad calorífica, como por ejemplo el agua caliente o el vapor.

Para eliminar la orientación preliminar molecular según el procedimiento de la presente patente, la forma bajo la cual el artículo u objeto se somete al tratamiento calorífico es igualmente indiferente. Para los artículos en forma de hilos, se puede ejecutar el tratamiento de forma discontinua, en caso de que estos artículos estén arrollados, sin permitir encogimiento, o bajo forma de madejas para permitir un encogimiento. Así mismo se puede ejecutar el tratamiento continuamente sobre los hilos o cables en movimiento y entonces, a voluntad, se puede permitir o no un encogimiento. Las mismas posibilidades son válidas para las películas.



En lo que se refiere a la duración mínima necesaria del tratamiento térmico, según el procedimiento de esta patente, para temperaturas cercanas a los 100°C, por ejemplo 95°C o superiores, es suficiente que el artículo sufra la temperatura de tratamiento durante un breve tiempo, comprendido entre una fracción de segundo y varios segundos o más. Para temperaturas más bajas, al objeto de eliminar la orientación preliminar, el tiempo necesario de permanencia debe ser más largo y, a 70°C, es de unos 20 segundos.

10 La duración máxima del tratamiento calorífico debe escogerse de manera que las posibilidades de estiraje posterior de los objetos no se vean afectadas. A temperaturas cercanas a los 100°C, deberá ser inferior a algunos minutos. Cuando se utilizan temperaturas superiores a 100°C, la duración máxima del tratamiento es sensiblemente menor. Cuando la ejecución técnica del tratamiento calorífico sobre objetos gruesos como películas engruesadas u objetos apretados, como cables de hilos o arrollamientos gruesos, hay naturalmente un límite ya que el tiempo necesario para que el calor penetre en el interior del objeto grueso no debe sobrepasar la duración máxima del tratamiento térmico que sufriran las partes externas del objeto sometidas directamente a la llegada del calor. Cuando sea necesario, puede disminuirse el grueso de dichos objetos.

25 Para resumir las posibilidades de tratamiento térmico que acaban de esponderse, se pueden citar toda una serie de métodos ventajosos que permiten la ejecución técnica del procedimiento de la presente patente. Se pueden arrollar los objetos conformados, por ejemplo hilos, después de su extracción de las hileras, sobre bobinas y someterlas directamente o después de un rebobinado sobre

387444



- 9 -

otra bobina, o aún en madejas, a un tratamiento térmico en un baño de agua, en una cámara de vapor o en una cámara llena de aire caliente o recorrida por aire caliente. Seguidamente se estiran los hilos continuamente, de la manera usual para los políesteres lineales, en caliente o en frío.

Sin embargo, es particularmente ventajosa la ejecución del tratamiento térmico continuamente. A este efecto, se hace pasar el artículo directamente desde el dispositivo de conformado o desde las bobinas o rodillos de almacenamiento, a través de una zona de calentamiento, por ejemplo a través de un baño de agua a 70-100°C, o por una cámara llena de vapor o recorrida por vapor. A este respecto, no es necesario que el tratamiento térmico sea efectuado inmediatamente o poco después del proceso de hilatura. Este tratamiento puede ser efectuado con los mismos resultados sobre objetos conformados desde hace varias semanas.

Después de este tratamiento térmico continuo, los objetos pueden ser conducidos, ya sea rebobinados sobre bobinas o directamente en continuo, a un dispositivo de estiraje sobre el cual sufren el estiraje que imparte la orientación de la manera usual utilizada para los poliésteres lineales. Simplemente hay que tener en cuenta el hecho de que en general, debido a la desaparición de la orientación preliminar, las posibilidades de estiraje, es decir las condiciones de estiraje que pueden utilizarse, llegan a ser mayores.

Las propiedades físicas de los artículos conformados fabricados según el procedimiento de la presente patente de poliésteres lineales de punto de fusión elevado, ya no dependen, si se exceptúa la materia prima, de la ejecución del procedimiento de hilatura, sino solamente del procedimiento de estiraje que ha ser



vido para impartirles la orientación. Por tanto pueden suprimirse todas las medidas especiales, destinadas a la obtención de la uniformidad de orientación preliminar, así como su control constante, y que son necesarias cuando se fabrican los objetos sin
5 suprimir la orientación preliminar.

El procedimiento de la presente patente ofrece una importancia práctica muy particular para la conformación de poli(tereftalatos de metileno) y especialmente de (poli(tereftalatos de etileno)). No obstante puede igualmente utilizarse de la misma manera para los hilos o artículos planos de otros poliésteres de punto de fusión elevado, por ejemplo los poliésteres del ácido p-omega-hidroxi-butoxi-benzoico y los poliésteres del ácido hidróxi-piválico. Por otra parte, se puede aplicar el procedimiento de la presente patente a los poliésteres susceptibles de ser hilados
10 y que contienen cantidades menores de otros compuestos bifuncionales modificadores, como por ejemplo los ácidos isoftálico, adípico, sebáico, difenil-p-p-dicarboxílico, naftalen-2.7.-dicarboxílico, naftalen-1.5-dicarboxílico, o para la fabricación de los cuales se han utilizado glicoles como por ejemplo el 1.4-butanodiol, o el hexametilen-glicol.
15
20

Los ejemplos siguientes ilustran el procedimiento de la presente patente sin limitarlo:

EJEMPLO 1

Por fusión de gránulos de poli(tereftalato de etileno) y extrusión de la masa fundida a través de una tobera, se obtuvo un hilo con un título de 200 deniers constituido por 18 filamentos individuales. Se hiló el hilo a una velocidad de 800 metros por minuto y se le arrolló sobre una bobina. Tenía una orientación preliminar sensible caracterizada por una birrefringencia
25

387444

- 11 -



de 4×10^{-3} . Seguidamente, se hizo pasar el hilo continuamente, con un tiempo de permanencia de dos segundos y sin tensión, a través de un baño de agua a una temperatura de 95°C . Después de este tratamiento, la birrefringencia, y por tanto la orientación preliminar del hilo, había desaparecido completamente. Seguidamente, se orientó el hilo en frío por estiraje hasta un título final de 42 deniers. El hilo terminado tenía una resistencia de 5,2 g/den y un alargamiento a la rotura de 17%.

EJEMPLO 2

10 Se arrolló, sobre una bobina metálica perforada, un hilo de poli(tereftalato de etileno) con un título de 300 deniers y compuesto de 6 filamentos individuales, después de su extrusión a través de la hilera. Se colocó la bobina con su arrollamiento durante un tiempo de 20 segundos en un baño de agua a 95°C . Dado que los hilos están arrollados sobre la bobina, no pueden sufrir 15 ningún encogimiento. Después del tratamiento térmico, la birrefringencia del hilo ha descendido por debajo de los límites medibles. Seguidamente, se estiró el hilo de la manera usual para darle una orientación.

20 EJEMPLO 3

Por fusión de gránulos de poli(tereftalato de etileno) y extrusión del polímero fundido a través de una hilera, se fabricó un hilo que tenía un título de 200 deniers y estaba compuesto de 18 filamentos individuales, bobinándolo seguidamente. Este hilo presentaba una orientación preliminar sensible caracterizada 25 por una birrefringencia de $3,4 \times 10^{-3}$. Seguidamente, se hizo pasar el hilo continuamente a través de una cámara que contenía vapor, con una velocidad de 6, 2 m/min. La velocidad de paso del hilo por la cámara era igual a la velocidad de salida del hilo



cuando la abandonaba. En la cámara, el vapor estaba a una temperatura de 98°C. Durante su tratamiento con vapor, el hilo estaba bajo una tensión de 1,2 mg/den. Gracias al tratamiento del hilo con el vapor, la orientación preliminar del hilo desapareció, casi
5 totalmente. La birrefringencia del hilo se llevó a un valor de $0,8 \times 10^{-3}$. Seguidamente se estiró el hilo, al objeto de orientarlo, el quintuplo de su longitud original, igualmente de forma continua, por arrollamiento sobre un cilindro metálico de 6 cm. de diámetro, calentado a 95°C y con la ayuda de rodillos apropiados. De esta forma se fabricó un hilo que tenía un título total
10 de 40 den. y cuyos filamentos individuales tenían un título de 2,2 den. La resistencia a la rotura era de 5,2 g/den, y el alargamiento a la rotura era de 32%. En ausencia del baño de vapor situado antes del estiraje para impartir la orientación, no se
15 pudo obtener, con el mismo dispositivo de estiraje, más que un estiraje cuádruple de la longitud inicial.

N O T A
=====

Se reivindica como objeto des este registro de Patente de
Introducción:

- 20 1.- Procedimiento de fabricación de artículos conformados de poliésteres lineales, particularmente de poli(tereftalato de etileno), artículos tales como hilos, películas u objetos análogos, siendo dichos artículos extraídos del dispositivo de conformación y luego sometidos a un estiraje destinado a impartir-
25 les una orientación molecular, caracterizado en que se someten los artículos conformados, entre su extracción y el estiraje destinado a orientarlos, a un tratamiento térmico a temperaturas supe-

3874445



- 13 -

riores al punto de transformación de segundo orden e inferiores al límite inferior de la región de temperaturas termoplástica.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el tratamiento calorífico de los artículos se ejecuta a una temperatura superior al punto de transformación de segundo orden e inferior al punto de cristalización mínimo aparente del objeto.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que el tratamiento calorífico de los hilos se efectúa a una temperatura superior al punto de transformación de segundo orden e inferior a 180°C.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que el tratamiento calorífico de los hilos se efectúa en una región de temperaturas comprendida entre 70 y 100°C.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en que el tratamiento calorífico de los artículos se efectúa con la ayuda de agua caliente.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en que el tratamiento calorífico de los artículos se efectúa mediante aire caliente.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en que el tratamiento se efectúa con la ayuda de vapor.

8.- Procedimiento de fabricación de artículos conformados de poliésteres lineales.

Esta memoria consta de trece páginas escritas por una sola cara.

BARCELONA, - 5 ENE. 1971

F.A.