

404671



PATENTE DE INVENCION

Le. A. 13-782-Sp.

SECCION TECNICA

CLASIFICACION I. P. C.

CLASE _____

SUBCLASE _____

404671

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE HILOS DE POLIESTER DE
BAJO ENCOGIMIENTO Y ALTAMENTE ORIENTADOS.-

Int. Cl.:	D01D

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad ale-
mana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República
Federal Alemana.

La invención se refiere a un procedimien-
to para la producción de hilos de poliéster, con pro-
piedades de uso mejoradas, según el cual monofilamen-
tos obtenidos por el procedimiento de hilado en fusión
5. se estiran en agua caliente y a continuación se fijan

404671



a altas temperaturas con aire caliente.

Como es sabido, los poliésteres se pueden hilar mediante unidades de hilado, a través de finos orificios,

a hilos o filamentos. Por ejemplo, los hilos se hilan en

5. un baño de agua a temperaturas de 60 - 100°C mostrando después pequeñas oscilaciones de diámetro, una sección circular y una superficie lisa. También es conocido que las propiedades mecánicas y textiles de estos hilos y filamentos se pueden mejorar considerablemente mediante un estirado. Para lograr las mejores propiedades posibles, se estiran los hilos y filamentos en una proporción determinada (aproximadamente 1:3 a 1:6) y en una gama de temperaturas mas o menos estrechamente limitada (unos 80°C a 220°C).

10. Los filamentos se estiran en general, por ejemplo, en placas calentadas o galletas calientes, mientras que para los
15. hilos se da preferencia a un estirado en agua caliente debido a la mejor transmisión térmica. Los monofilamentos obtenidos de esta manera tienen, según la proporción de estirado, unos valores medios de resistencia de 20 - 40 Rkm con un 15 - 30 % de alargamiento (Rkm - kilómetro de rotura = $\frac{\text{resistencia a la tracción (g)}}{\text{título (dtex)}}$).

20. Sin embargo, el empleo de los hilos obtenidos de esta manera está limitado, ya que aún muestran un elevado encogimiento al hervir (medido después de 10 minutos en agua hirviendo) y un elevado encogimiento térmico (medi-
- 25.

404671



do después de 10 minutos a 195°C de aproximadamente un 20 %. Esto demuestra ser siempre una desventaja cuando los hilos son solicitados térmicamente a continuación durante su uso. Por ejemplo, los tamices fabricados con estos hilos sin fijar se deforman al ponerse en contacto con líquidos calientes. Tampoco las estructuras textiles producidas a partir de estos monofilamentos son estables dimensionalmente al teñir.

El objeto de la invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de hilos de poliéster mejorados, pobres en encogimiento y altamente orientados, en el cual un hilo de poliéster, obtenido según el procedimiento de hilado en fusión y estirado en agua caliente, se deja encoger a una temperatura de 5 - 40°C, preferentemente 8 - 30 °C por debajo del punto de fusión del poliéster, en un tiempo de contacto de 3 - 30 segundos, preferentemente de 5 - 20 segundos, en aire caliente, alrededor de un 3 - 22 %, preferentemente 5 - 12 % de su longitud original.

Se producen hilos que muestran un 2º momento incrementado en como mínimo 0,60 - 1,20 Gauss². Los monofilamentos obtenidos de esta manera muestran, como característica de sus propiedades de uso mejoradas, una mayor resistencia a la rotura unido simultáneamente a un mayor alargamiento, un encogimiento bajo hervor de menos de

404671



- un 1 %, un encogimiento térmico de como máximo un 10 % y un 2º momento muy elevado. Otro objeto de la invención son, por lo tanto, los hilos de poliésteres lineales, altamente moleculares, que se caracterizan porque muestran un 2º momento, a partir de la medición de resonancia magnética nuclear de líneas anchas, a 20°C, de como mínimo 8,20 Gauss² y, a 60°C, de como mínimo 7,50 Gauss² y una orientación (medida en el ancho de valor medio azimutal del reflejo (010) de 0,10 a 0,16.
- 5.
10. El 2º momento se obtiene a partir de las mediciones de resonancia nuclear de líneas anchas que se realizan con un aparato de la firma Varian. Palo Alto, California, USA. En las mediciones de resonancia nuclear usuales realizadas sobre moléculas en solución, no se influyen entre sí los átomos de hidrógeno de las distintas moléculas y se obtiene una señal exacta (véase A. Lösche, "Kerninduktion", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin (1957), págs. 273, 432). Si se efectúan sin embargo mediciones de resonancia nuclear en cuerpos sólidos, tal como aquí en el poliéster, no solamente se excitan los átomos de hidrógeno de una sola cadena de moléculas, sino los átomos de hidrógeno de varias cadenas que se encuentran estrechamente adyacentes y se influyen entre sí. Mediante este solapado no se obtiene una línea exacta sino una línea más o menos ensanchada según la constitución interna de la muestra a
- 15.
- 20.
- 25.



404671

comprobar. El 2º momento es por lo tanto una medida para el ancho de la línea medida e indica, por lo tanto, simultaneamente la distancia entre las distintas cadenas de moléculas y su movilidad. Con un 2º momento grande, es decir, con ancho de línea, las moléculas están apretadas entre sí y con una movilidad relativamente reducida, ya que en este caso se excitan no solamente los átomos de hidrógeno de una cadena de moléculas, sino también los de las adyacentes.

5. 10. La línea de resonancia será mas estrecha, es decir, más excata cuanto mas separadas estén entre sí las moléculas y cuanto más móviles sean, ya que entonces solo se excitan pocas moléculas adyacentes, ya que la influencia de los núcleos adyacentes disminuye según $\frac{1}{r^6}$ (r = diámetro de un núcleo de hidrógeno).

15. 20. Las mediciones se efectúan a 60 MHz. La amplitud de modulación asciende a 200 milligauss. Para lograr una mayor exactitud, se determinan, de cada muestra comprobada, mas de cuatro líneas de medición. El error medio en el 2º momento asciende entonces a 0,1 Gauss². Se recogen líneas de resonancia nuclear a 20°C y 60°C.

25. Los hilos de poliéster obtenidos según el procedimiento de la presente invención muestran, siempre un mayor 2º momento, en comparación con los monofilamentos de poliéster tratados ulteriormente según otro procedimien-



404671

- to. Este se encuentra, según la medición acabada de describir, en 0,30 a 0,80 Gauss² por encima de los otros hilos de poliéster y en la medición a 20°C se encuentra por lo general en como mínimo 8,20 Gauss² y en la medición a 60°C por lo general en como mínimo 7,50 Gauss². Los hilos muestran una cristalinidad muy alta, es decir, unas cadenas de moléculas bien ordenadas y densamente apretadas. Mediante este orden más elevado se reducen las zonas amorfas a costa de las cristalinas. A la vista de este orden superior, las moléculas tienen menos espacio para moverse y tienen por lo tanto la posibilidad de influenciarse entre sí. Producen asimismo por lo tanto un ensanchamiento de la línea de resonancia, es decir, un aumento del 2º momento.
- 5.
- 10.
15. La mejora de las propiedades, lograda por el procedimiento de la presente invención, se puede apreciar también mediante el diagrama de rayos X a base de las proporciones de intensidad (Medición de tubo contador-goniómetro con radiación cobre-K). Los monofilamentos obtenidos según otros procedimientos muestran en general una orientación - medida por el ancho de semivalor azimutal del reflejo (010) - de 0,04 a 0,09. Se ha demostrado que los productos obtenidos según el procedimiento de la presente invención, tienen valores de orientación de 0,10 a
- 20.
25. 0,16. Con esto se confirma - como ya se hizo por las me-



404671

diciones de resonancia nuclear - que el orden de las cadenas de moléculas en los monofilamentos ha aumentado considerablemente por el procedimiento de la presente invención.

5. Los poliésteres que son adecuados para la obtención de los monofilamentos, según la presente invención, con propiedades de uso mejoradas, son todos aquellos que se emplean normalmente para la fabricación de hilos y filamentos. Preferentemente, se trata de aquellos que se han
10. obtenido por reacción de ácidos dicarboxílicos, preferentemente aromáticos, con dialcoholes alifáticos. Como componente ácido dicarboxílico entran, por ejemplo, en consideración: ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido hexahidrotereftálico y, en caso dado, también cantidades
15. subordinadas de ácidos dicarboxílicos alifáticos, tales como ácido sebácico y ácido adípico. Como dialcoholes sean mencionados, por ejemplo, el etilenglicol y el 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano.

20. Asimismo son adecuados los copoliésteres de los componentes mencionados.

- A partir de los hilos obtenidos según el procedimiento de la presente invención, se pueden fabricar estructuras textiles, tales como tejidos, filtros, cuerdas y artículos de tapicería que, en líquidos acuosos, hasta
25. 100°C, son totalmente estables en su forma y que, a tempe-



404671

raturas más elevadas, se deforman solo muy reducidamente.

En el procedimiento descrito, por hilos se entienden los monofilamentos que tienen un diámetro de como mínimo 0,1 mm.

5. El 2º momento en los ejemplos, así como la orientación, se determinaron según los métodos arriba descritos.

Ejemplo 1

10. a) un tereftalato de polietileno con un punto de fusión de 256°C y una $\eta_{rel} = 1,67$ - medida en una solución al 1 % en o-clorofenol a 25°C - se hila en una extrusionadora de fusión, a través de una boquilla de uno o varios agujeros, en un baño de agua de 80°C. A continuación se estira el hilo en un baño de agua, caliente a 95°C, a 4,5 veces su longitud original. El hilo obtenido de esta manera tiene las siguientes propiedades:
- 15.

Diámetro	0,75 mm
Resistencia lineal	27 Rkm
Alargamiento lineal	26 %
Encogimiento por hervor	9 %
20. Encogimiento térmico	20 %
2º momento a 20°C	7,50 Gauss ²
2º momento a 60°C	6,60 Gauss ²
orientación	0,04

25. b) Este hilo se alimenta a un grupo calefactor donde se le deja encoger a una temperatura de 240°C, esto es

404671



16°C por debajo del punto de fusión, y en el plazo de un tiempo de contacto de 9 segundo, en un 10 %.

El hilo tratado ulteriormente según el procedimiento de la presente invención, cuyo diámetro tiene 0,78 mm, muestra las siguientes propiedades mejoradas:

5.	Resistencia lineal	33 Rkm
	Alargamiento lineal	30 %
	Encogimiento por hervor	< 1 %
	Encogimiento térmico	9 %
10.	2º momento a 20°C	8,30 Gauss ²
	2º momento a 60°C	7,70 Gauss ²
	orientación	0,15

15. La resistencia y el alargamiento se han aumentado, mientras que el encogimiento por hervor y el encogimiento térmico se han reducido considerablemente. Aquí se ha mejorado considerablemente el orden molecular, o bien la estructura cristalina del hilo, como se puede apreciar por el enorme aumento de los 2º momentos y de la orientación.

20. c) Como ejemplo se alimenta el hilo obtenido según a) a la misma temperatura y al mismo encogimiento, pero con un tiempo de contacto más breve al reivindicado por la presente invención, a través del grupo calentador. El tiempo de contacto asciende solamente a 2 segundos. Las propiedades se mejoran solo en forma inesencial como se aprecia

25.

404671



en los valores siguientes:

	Diámetro	0,78 mm
	Resistencia lineal	27 Rkm
	Alargamiento lineal	27 %
	Encogimiento por hervor	8 %
5.	Encogimiento térmico	19 %
	2º momento a 20°C	7,55 Gauss ²
	2º momento a 60°C	6,64 Gauss ²
	Orientación	0,06

10 Con un tiempo de contacto superior a 30 segundos mejora la orientación y el encogimiento, pero la resistencia se reduce a menos de 20 Rkm. Por esta razón el hilo resulta solo limitadamente utilizable.

Ejemplo 2

15. a) Un poliéster, cuyo componente ácido se compone de 90 partes de ácido tereftálico y 10 partes de ácido hexahidrotereftálico y cuyo componente glicólico es etilenglicol, con un punto de fusión de 247°C y una η_{rel} de 1,72 - medida en una solución al 1 % en o-clorofenol a 25°C - se hila en una extrusora de fusión a través de una boquilla de uno o varios agujeros, en un baño de agua a

20. 80°C. A continuación se estira el hilo en un baño de agua, caliente a 95°C, a 4,6 veces su longitud original. El hilo obtenido de esta manera tiene las siguientes propiedades:

	Diámetro	0,50 mm
25.	Resistencia lineal	28 Rkm

404671



	Alargamiento lineal	19 %
	Encogimiento por hervor	10 %
	Encogimiento térmico	18 %
	2º momento a 20°C	7,50 Gauss ²
5.	2º momento a 60°C	6,70 Gauss ²
	Orientación	0,04

10. b) Este hilo se alimenta a un grupo calentador donde a una temperatura de 235°C, esto es 12°C por debajo del punto de fusión, se deja encojer durante un tiempo de contacto de 12 segundos en un 7 %. El hilo así tratado ulteriormente según el procedimiento de la presente invención, muestra con un diámetro de 0,51 mm, las siguientes propiedades mejoradas:

15.	Resistencia lineal	34 Rkm
	Alargamiento lineal	35 %
	Encogimiento por hervor	< 1 %
	Encogimiento térmico	3 %
	2º momento a 20°C	8,35 Gauss ²
20.	2º momento a 60°C	7,80 Gauss ²
	Orientación	0,16

25. La resistencia se ha mejorado considerablemente y se ha aumentado el alargamiento, mientras que el encogimiento por hervor y el encogimiento térmico se mueven alrededor de cero. El fuerte aumento del 2º momento

404671



y de la orientación indican una cristalización mejorada dentro de los monofilamentos.

- c) Como comparación, se conduce el hilo obtenido según a) con el mismo tiempo de contacto y el mismo encogimiento, pero a una temperatura inferior a la reivindicada según el presente procedimiento, a través del grupo calentador. La temperatura asciende a 200°C. Las propiedades casi no se mejoran como se aprecia por los datos dados a continuación:

	Diámetro	0,51 mm
10.	Resistencia lineal	28 Rkm
	Alargamiento lineal	24 %
	Encogimiento por hervor	5 %
	Encogimiento térmico	17 %
	2º momento a 20°C	7,60 Gauss ²
15.	2º momento a 60°C	6,75 Gauss ²
	Orientación	0,07

- Un tratamiento ulterior a una temperatura inferior a 50°C por debajo del punto de fusión ya no es posible pues el hilo se vuelve plástico o bien pegajoso, y se rompe.

Ejemplo 3

- a) Un poliéster de ácido tereftálico y etilenglicol con una η_{rel} de 1,75-medida en una solución al 1 % en o-clorofenol a 25°C- y un punto de fusión de 256°C, se hila en una extrusionadora de fusión a través de una boquilla de



404671

uno o varios agujeros en un baño de agua de 80°C. A continuación, se estira el hilo en un baño de agua a 95°C, a 4,7 veces su longitud original.

El hilo obtenido de esta manera tiene las

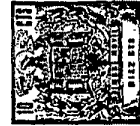
5. siguientes propiedades:

Diámetro	0,65 mm
Resistencia lineal	31 Rkm
Alargamiento lineal	17 %
Encogimiento por hervor	11 %
10. Encogimiento térmico	20 %
2º momento a 20°C	7,60 Gauss ²
2º momento a 60°C	6,75 Gauss ²
Orientación	0,06

b) Este hilo se alimenta a un grupo calentador donde se
15. deja encoger a una temperatura de 240°C, esto es 16°C por debajo del punto de fusión, y durante un tiempo de contacto de 10 segundos, en un 9 %. El hilo tratado así según el procedimiento de la presente invención tiene, con un diámetro de 0,67 mm, las siguientes propiedades mejoradas:

20. Resistencia lineal	38 Rkm
Alargamiento lineal	33 %
Encogimiento por hervor	< 1 %
Encogimiento térmico	5 %
2º momento a 20°C	8,30 Gauss ²
25. 2º momento a 60°C	7,65 Gauss ²

404671



Orientación 0,15

Se aprecia un claro aumento de la resistencia y una enorme disminución del encogimiento al hervor, y del encogimiento térmico. También el orden molecular interno de los hilos se ha mejorado considerablemente como se aprecia por el aumento del 2º momento y de la orientación.

5.

c) Como comparación, se conduce el hilo obtenido según a) con el mismo tiempo de contacto y con igual temperatura, pero con un encogimiento inferior al reivindicado según la presente invención, a través del grupo calentador y esto

10.

con solo un encogimiento del 1 %. Entonces casi no se mejoran los valores originales como se aprecia en la tabla siguiente:

	Diámetro	0,65 mm
	Resistencia lineal	30 Rkm
15.	Alargamiento lineal	18 %
	Encogimiento por hervor	8 %
	Encogimiento térmico	19 %
	2º momento a 20°C	7,80 Gauss ²
	2º momento a 60°C	6,85 Gauss ²
20.	Orientación	0,07

No es posible hacer encoger los hilos a las temperaturas y tiempos de contacto reivindicados, en más de un 22 %.

N O T A

25,

Descrita suficientemente la naturaleza del inven-

Handwritten signature or initials.



404671

- to, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se
5. hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania con fecha y número siguientes: 10 de julio de 1971, nº P 21 34 500.6; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor. Siendo lo que constituye la
10. esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: Procedimiento para la obtención de hilos de poliéster de bajo encogimiento y altamente orientados; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1.- Procedimiento para la obtención de hilos de poliéster de bajo encogimiento y altamente orientados, caracterizado porque un hilo de poliéster, obtenido según el procedimiento de hilado en fusión, estirado en agua caliente, se deja encoger a una temperatura de 5 a
20. 40°C por debajo de punto de fusión del poliéster, durante un tiempo de contacto de 3 a 30 segundos, en aire caliente, en un 3 a 22 % de su longitud original.
25. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura de encogimiento se encuentra en 8 a 30°C por debajo del punto de fusión del



40467-1 JUL. 1972

poliéster.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tiempo de contacto asciende a 5 - 20 segundos.

5. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el encogimiento asciende a 5 - 12 %.

10. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como hilos de poliéster se emplean aquellos de productos de condensación de ácido tereftálico, en caso dado junto con ácido isoftálico y/o ácido hexahidroftálico, con etilenglicol y/o 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano.

15. 6.- Procedimiento para la obtención de hilos de poliéster de bajo encogimiento y altamente orientados, tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 8 JUL. 1972

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
P. P. Elmadari L. Gasta Ferández