

3. COPIA  
442418

PATENTE DE INVENCION

Le A 16 095-Sp.

|                              |
|------------------------------|
| Int. Cl. <sup>2</sup> : 001F |
|                              |
|                              |

## Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE FIBRAS DE POLIESTERES DE ALTO PESO MOLECULAR.

-----

*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

-----

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de fibras textiles de poliésteres lineales de alto peso molecular con reducida tendencia a la formación de pelotillas.

5

El representante más conocido e industrialmente más importante de los poliésteres que se emplean para la

**POOR  
QUALITY**

obtención de fibras textiles, es el polietilentereftalato. Este se obtiene por policondensación de ácido tereftálico o de sus derivados con glicol. Los hilos obtenidos de éste por el proceso de hilado a partir de la fusión, son generalmente unidos en forma de haces, se estiran en agua caliente, se fijan en aire caliente, se rizan y se cortan. Las fibras obtenidas de esta manera tienen normalmente una resistencia de 2,5 a 4,5 p/dtex, un alargamiento de un 20 a 50 % y un encogimiento por hervor de un 0 a 3 %.

10 De estas fibras se pueden fabricar textiles con, por ejemplo, excelentes propiedades de uso, tales como reducida propensidad a las arrugas, reducida recepción de agua y, por lo tanto, fácil secado así como alta resistencia y buena estabilidad a la abrasión.

15 La alta resistencia y la buena estabilidad a la abrasión de los textiles fabricados de las fibras de polietilentereftalato tienen, sin embargo, la desventaja de que, por ejemplo, las vestimentas, tales como trajes o jerseys, tienen una tendencia a formar pelotillas, lo que limita considerablemente su utilidad de uso.

20 Bajo "formación de pelotillas" (pildoreo) se entiende de la formación de pequeños nudos o pelotillas en la superficie de la prenda de vestir. Estas se forman debido a que los extremos de las fibras que sobresalen de la superficie o los trozos de fibras sueltos forman nudos y debido a la buena resistencia de las fibras no se caen sino que quedan adheridas sobre la superficie. Una eliminación mecánica de estos nudos, tales como por cepillado o recortado, es muy complicado y costoso y tiene además poco éxito, ya que continuamente se forman nuevas pelotillas.

Está dada, por lo tanto, la necesidad de modificar las fibras, de manera que las pelotillas se caigan por sí solas al usar la prenda de vestir.

5            Para ello ya se han realizado muchos ensayos. Se ha intentado, por ejemplo, reducir la resistencia o bien la estabilidad a la abrasión de las fibras de mechón de polietilentereftalato hilando y elaborando poliésteres, cuyo peso molecular era inferior al de los poliésteres generalmente usados. Aquí se presentaron, sin embargo, otros inconvenientes, por  
10            ejemplo, al hilar se presentaban dificultades debido a la reducida viscosidad de la fusión (menor rendimiento en las extrusionadoras de un sólo árbol), lo que se refleja también en grandes oscilaciones del título. Además, la estabilidad a la abrasión se reduce de tal manera que los textiles teñidos  
15            en los lugares más solicitados presentan superficies blancas, lechosas. Se presentan debido a que, por la mayor fragilidad de las fibras, se asperizan al ser frotadas. La abrasión formada y la mayor dispersión de luz hacen que estos lugares aparezcan blancos.

20            Además, las fibras de mechón de polietilentereftalato con peso molecular más reducido tienen menos bien, al colorear con agentes portadores, que las fibras de mechón de polietilentereftalato con peso molecular normal, razón por la que está limitada la miscibilidad de estos dos tipos de  
25            fibras.

30            Se ha descubierto ahora que se obtienen fibras de mechón de polietilentereftalato con las propiedades usuales con respecto a resistencia, alargamiento y encogimiento por hervor, pero con una tendencia muy reducida a la formación de pelotillas, si en la fabricación del poliéster se agrega

un 0,01 a 2,00 % en peso, preferentemente 0,30 a 0,90 % en peso de difenilsilandiolo, referido al dimetiltereftalato y el polímero formador de hilos, después de hilar, presenta una viscosidad relativa de 1,53 a 1,70, preferentemente de 1,55 a 1,63. Como viscosidad relativa se entiende, dentro del marco de la presente solicitud, la proporción entre la viscosidad de una solución al 1 % de polietilentereftalato en o-clorofenol con respecto a la viscosidad del o-clorofenol puro, medido en unidades iguales a 25°C.

Objeto de la invención son, por lo tanto, las fibras de poliésteres de alto peso molecular, conteniendo principalmente partes de unidades de polietilentereftalato, conteniendo los poliésteres un 0,008 a 1,6 % en peso de unidades de difenilsilandiolo.

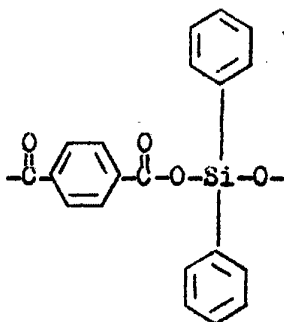
Estas fibras se obtienen hilando poliésteres de alto peso molecular, conteniendo principalmente partes de polietilentereftalato, que contienen un 0,008 a 1,6 % en peso de unidades de difenilsilandiolo, los hilos así obtenidos se estiran en el baño de agua a temperaturas de 50 a 98°C, preferentemente de 80 a 95°C, y en forma conocida se rizan y se cortan a mechones.

Como ventaja importante se ha demostrado que el rendimiento en las extrusionadoras durante el hilado no es inferior, a pesar del peso molecular más reducido, que en el polietilentereftalato normal y que las fibras de poliéster, al teñir con materiales portadores, se puede teñir con igual intensidad como el material normal.

Otra ventaja de este procedimiento es que el poliéster también se puede hilar a partir de granulado y que no es imprescindible hilar en forma continua. Una ulterior

ventaja es que la adición del difenilsilandiolo aumenta la velocidad de la policondensación, es decir, el peso molecular necesario se puede lograr en un tiempo más breve, por lo que se reducen los gastos de producción.

5 El poliéster adecuado para el hilado se obtiene agregándole a la mezcla de reacción, antes de la reesterificación, un 0,01 a 2,00 % en peso, preferentemente un 0,30 a 0,90 % en peso de difenilsilandiolo, referido al dimetiltereftalato, habiéndose demostrado que el difenilsilandiolo está  
10 después contenido en aproximadamente un 80 % en el poliéster terminado, siendo de suponer que se encuentra en el poliéster ampliamente ligado químicamente como segmento de cadena con la fórmula



15 El enlace Si-O- representa un punto débil en la cadena de polímero, ya que se abre en presencia de agua. Se ha demostrado que en el presente caso, si bien el enlace es propenso a la hidrólisis, sin embargo, contrario a otros procedimientos conocidos, resulta posible sin ninguna disociación hidrolítica  
20 digna de mención, el polímero formado después de la policondensación se puede hilar desde un autoclave en agua con grandes títulos y también granular. La viscosidad relativa del granulado así obtenido es igual a la viscosidad relativa de un bloque de fusión que se hiló bajo aire. La razón de esta  
25 propensidad relativamente reducida del granulado contra la

disociación hidrolítica pudiera tener dos orígenes: por una parte, el monofilamento de título hasto hilado es muy compacto con una superficie relativamente pequeña, referido al volumen, de manera que sólo pocos enlaces de Si-O- entran en contacto con agua; por otra parte, los dos anillos de fenilo relativamente grandes formen una cierta protección estérica para el enlace Si-O-.

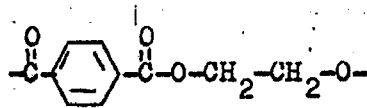
Sólo al estirar los hilos de título fino en el baño de agua en las zonas de temperatura entre 50 a 98°C, preferentemente entre 80 y 95°C, se disocia hidrolíticamente una parte de los enlaces Si-O y se presenta una cierta disociación molecular. Esto resulta comprensible, ya que ahora, con un título, de, por ejemplo, 3,3 dtex, existe una superficie muy grande, referido al volumen y muchos enlaces Si-O entran en contacto con agua. Esta rupción de pocos enlaces Si-O es suficiente para hacer que las fibras de mechón sean resistentes a la formación de pelotillas. La viscosidad relativa de las fibras de mechón así tratadas, se encuentra normalmente entre 1,41 y 1,47, según el contenido en difenilsilandiolo, cuando los hilos, antes del estirado, presentan una viscosidad relativa de 1,53 a 1,70.

Se ha demostrado que un contenido inferior a un 0,008 % en peso en difenilsilandiolo no conduce a fibras de mechón resistentes a la formación de pelotillas, ya que entonces la disociación molecular es demasiado reducida.

Un mayor contenido en difenilsilandiolo a un 1,60 % en peso trae dificultades en la policondensación, ya que se alcanzan unas viscosidades de fusión demasiado bajas. Además, la disociación molecular en el baño de estirado es tan grande que, de las fibras de mechón fabricadas de esta manera, no se

pueden confeccionar prendas de vestir utilizables.

Bajo la expresión poliésteres conteniendo principal-  
mente partes de polietilentereftalato, se entenderá, en el sen-  
tido de la presente solicitud de patente, además del homopolí-  
mero puro de ácido tereftálico y etilenglicol, también los co-  
poliésteres que, sin embargo, como mínimo en un 90. % se com-  
ponen de unidades repetidas de fórmula



Estos copoliésteres pueden contener, además de ácido tereftá-  
lico, también ácido isoftálico, ácido hexahidrotereftálico y  
también cantidades subordinadas de ácidos dicarboxílicos ali-  
fáticos, tales como ácido sebácico o ácido adípico. Además de  
etilenglicol entran en consideración como componente glicol,  
por ejemplo, el 1,4-butandiol ó 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclo-  
hexano.

La tendencia más reducida a la formación de pelotillas se puede determinar en el ensayo en el laboratorio según la norma de ensayo ASTM D 1375-64 (Tests for Pilling Resistance of Textile Fabrics-Part F-Random Tumble Pilling Tester).

Para el ensayo se hilaron las fibras de mechón a comprobar y se elaboraron a trenzas planas. La bonificación de las distintas muestras se efectuó según la siguiente escala

- Nota 5 excelente resistencia (ninguna formación de pelotillas)
- Nota 4 buena resistencia (ligera formación de pelotillas)
- Nota 3 resistencia media (formación media de pelotillas)
- Nota 2 reducida resistencia (fuerte formación de pelotillas)
- Nota 1 muy reducida resistencia (fuerte formación de pelotillas)

Las fibras de mechón, obtenidas de un poliéster que presenta un contenido de un 0,008 a 1,60 % en peso, preferentemente un 0,24 a 0,72 % en peso de unidades de difenilsilandioli y que tiene una viscosidad relativa de 1,53 a 1,70, preferentemente de 1,55 a 1,63, presenta la nota 4 a 5, mientras las fibras de mechón de polietilentereftalato puro con una viscosidad relativa de, por ejemplo, 1,65 muestran una nota de 1 a 2.

Era extraordinariamente sorprendente que el granulado de polietilentereftalato con un contenido de un 0,008 a 1,60 % en peso, preferentemente un 0,24 a 0,72 % en peso de unidades de difenilsilandioli, con una viscosidad relativa de 1,53 a 1,70, preferentemente 1,55 a 1,63, no originase ninguna disminución del rendimiento en la extrusionadora en comparación con el polietilentereftalato normal. Esto se debe a que la viscosidad de fusión del polietilentereftalato modificado con igual viscosidad relativa como un homopolímero, se encuentra en un 100 a 200 % por encima (medición de la viscosidad de fusión según el método placa-cono, aparato rotoviscoso de la firma Gebrüder Haake, Berlin; temperatura 280°C, sin corriente de nitrógeno, tiempo de calentamiento 3 minutos).

Se midieron, por ejemplo:

|                                                                     | Viscosidad<br>relativa | Viscosidad de<br>fusión a 280°C |
|---------------------------------------------------------------------|------------------------|---------------------------------|
| 25 Polietilentereftalato<br>puro                                    | 1.60                   | 1000 Poise                      |
| Polietilentereftalato<br>+ 0,80 % en peso de di-<br>fenilsilandioli | 1.60                   | 2200 Poise                      |

30 La viscosidad relativa indicada en los ejemplos se midió como indicado anteriormente.

Ejemplo 1

Antes de la reacción de dimetiltereftalato con etilenglicol se le agregan a la mezcla de reacción un 0,70 % en peso de difenilsilandiol, referido al dimetiltereftalato. La reesterificación se efectúa durante 3 horas a 200°C. Se efectúa entonces la condensación previa a una temperatura de 275°C en el plazo de 1,5 horas. Esta temperatura se mantiene para la policondensación, reduciéndose la presión aproximadamente a 1 torr. La policondensación ha terminado después de 1,6 horas. Después se hila desde el autoclave en agua a un monohilo de título basto y se granula. El granulado obtenido de esta manera tenía una viscosidad relativa de 1,57, lo que corresponde a una viscosidad en fusión a 280°C de 2000 Poise, con un contenido de un 0,56 % en peso de difenilsilandiol.

El granulado se hila según la técnica del hilado a partir de fusión a través de una tobera de varios agujeros a hilos con un título individual de 10 dtex y se enrollan a una velocidad de 1100 m/Min. Los hilos de hilado se unen a un cable de 100.000 dtex, se estiran en agua caliente de 90°C y a continuación en un canal de vaporización en proporción total de 1 : 3,20, se riza en un rizador de cámara de recalcado, se secan sin tensión en aire caliente y a continuación se cortan a fibras de mechón de 60 mm de longitud. Las fibras tienen una resistencia de 3,3 p/dtex, un alargamiento de un 35 % y un encogimiento por hervor de un 1 %. El título se encuentra en 3,3 dtex y la viscosidad relativa asciende a 1,45.

De las fibras de mechón se hicieron hilos, que mostraban una torsión a izquierdas de 495 vueltas/metro y una torsión a derechas de 310 vueltas/metro y que a continuación

se elaboraron a una trenza plana. Esta trenza se sometió al ensayo de formación de pelotillas en el laboratorio según la norma de ensayo ASTM D 1375-64 y después de una duración del ensayo de 120 minutos se logró la excelente nota de 5, es decir, ninguna formación de pelotillas.

Si se compara la fibra de mechón acabada de describir con una fibra de mechón obtenida de polietilentereftalato puro con la misma viscosidad relativa de 1,57 y que en sus propiedades textiles es idéntica a la fibra de mechón arriba descrita, entonces muestra la trenza de esta fibra de mechón, en el ensayo de formación de pelotillas en el laboratorio, después de una duración del ensayo de 120 minutos, la nota 2, es decir, una fuerte formación de pelotillas.

De las fibras de mechón obtenidas de un poliéster con un contenido de 0,56 % en peso de difenilsilandiolo y las fibras de mechón con la misma viscosidad relativa, pero de polietilentereftalato puro, se preparó un tejido y éste se elaboró a pantalones. Los pantalones mostraron después de un ensayo de uso de 280 horas un cuadro totalmente distinto. El pantalón de las fibras de mechón con adición de difenilsilandiolo no mostraba ninguna o sólo en pocos lugares una formación muy reducida de pelotillas, mientras el pantalón de polietilentereftalato puro mostraba una formación de pelotillas muy molesta. El ensayo de uso confirma, por lo tanto, el hallazgo efectuado en el ensayo de laboratorio.

### Ejemplo 2

Antes de la reesterificación de dimetiltereftalato con etilenglicol se le agregan a la mezcla de reacción 0,60 % en peso de difenilsilandiolo, referido al dimetiltereftalato. La reesterificación se efectúa en un autoclave a una tempera-

tura de 200° durante un período de 3 horas. La precondensación a continuación dura 1,6 horas a 275°C. Para la policondensación a 275°C se reduce la presión a 1 torr. Esta está terminada después de 1,7 horas, por lo que a continuación se hila en agua y se granula. El granulado tiene una viscosidad relativa de 1,59 y una viscosidad en fusión de 2200 Poise a 280°C. Tiene un contenido de un 0,48 % de difenilsilandiol.

El granulado se hila según la técnica del hilado a partir de fusión a través de una tobera de varios agujeros a hilos con un título individual de 10 dtex y se enrolla con una velocidad de 1100 m/Min. Los hilos de hilado se unen a un cable de 100.000 dtex, se estiran en agua caliente de 90°C y a continuación en un canal de vaporización en una proporción total de 1 : 3,20, se riza en un rizador de cámara de recalcado, se secan sin tensión en aire caliente y a continuación se cortan a fibras de mechón de 60 mm de longitud.

Las fibras tenían un título de 3,3 dtex, una resistencia de 3,4 p/dtex, un alargamiento de un 37 %, un encogimiento por hervor de un 0 % y una viscosidad relativa de 1,46.

De las fibras de mechón se prepararon hilos que mostraron una torsión a izquierdas de 495 vueltas/metro y una torsión a derechas de 310 vueltas/metro y a continuación se elaboraron a una trenza plana. Esta trenza se sometió al ensayo de formación de pelotillas de laboratorio según la norma de ensayo ASTM D 1375-64 arriba mencionado y después de una duración del ensayo de 120 minutos se apreció la excelente nota de 5, es decir, ninguna formación de pelotillas.

Si la fibra de mechón acabada de describir se compara con una fibra preparada de polietilentereftalato con la

misma adición de un 0,60 % en peso de difenilsilandiolo, pero con una viscosidad relativa del granulado de 1,75, se aprecia que con mayor resistencia, y, por lo demás, las mismas propiedades textiles, en el ensayo de formación de pelotillas de laboratorio según la norma de ensayo ASTM D 1375-64, después de una duración del ensayo de 120 minutos, la nota 2, es decir, una fuerte formación de pelotillas.

Si, por otra parte, para la formación de una fibra de mechón se parte de un poliéster con el mismo contenido en difenilsilandiolo, pero una viscosidad relativa de 1,50, entonces, durante el estirado se presentó una disociación molecular tan fuerte que de las fibras no se pudo fabricar ninguna prenda de vestir utilizable.

N O T A.-

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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 hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania, bajo el número: P 24 53 231.8, de fecha 9 de Noviembre de 1974, acogiéndose 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 OBTENCION DE FIBRAS DE POLIESTERES DE ALTO PESO MOLECULAR; caracterizándose por lo siguiente:

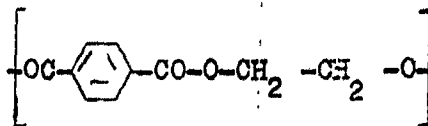
1.- Procedimiento para la obtención de fibras de poliésteres de alto peso molecular, por hilado a partir de fu

si3n de un poli3ster de alto peso molecular, conteniendo principalmente partes de unidades de polietilentereftalato, estirado en el ba3o de agua a temperaturas de 50 a 98°C y ulterior elaboraci3n a fibras de mech3n de los hilos as3 obtenidos, caracterizado porque se hila un poli3ster que contiene un 0,008 a 1,6 % en peso de difenilsilandi3l.

2.- Procedimiento seg3n la reivindicaci3n 1, caracterizado porque una mezcla de reacci3n, que se compone esencialmente de tereftalato de dimetilo, etilenglicol, 0,01 a 2% en peso de difenilsilandi3l, referido a la cantidad de dimetil tereftalato empleada, se reesterifica, se policondensa y el poli3ster as3 obtenido se hila, los hilos as3 obtenidos se estiran en el ba3o de agua a temperaturas de 50 a 98°C y se elabora a fibras de mech3n.

3.- Procedimiento seg3n la reivindicaci3n 1 3 2, caracterizado porque los hilos despues de hilar y antes de estirar presentan una viscosidad relativa de 1,53 a 1,70.

4.- Procedimiento seg3n las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque los poli3steres se componen, como m3nimo en un 90 % de las unidades estructurales repetidas de f3rmula,



5.- Procedimiento seg3n las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque los poli3steres tienen una viscosidad en soluci3n relativa  $\eta_{rel}$ , medida a 25°C en una soluci3n al 1 % de o-clorofenol, de 1,41 a 1,47.

6.- Procedimiento para la obtenci3n de fibras de poli3steres de alto peso molecular, tal y como queda sustan-

cialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

7 NOV 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

I. GOMEZ ACELO Y MODET

p. Firmado: J. Suproz Diaz

