



PATENTE DE INTRODUCCION

P.- 62.363

Docket No. a-5349
U.S. Appn. 400.864

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL D01D
--------------------------	--

(54) TITULO DE LA INVENCIÓN "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN FILAMENTO DE POLIESTER".
(56) PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION Bélgica, 26-9-74 Nº 820.359

(71) SOLICITANTE CELANESE CORPORATION
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 1211 Avenue of the Americas, Nueva York, Nueva York, Estados Unidos de América.
(72) INVENTOR (ES)
(73) TITULAR (ES)
(74) REPRESENTANTE DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

P.- 62.363

Docket No. a-5349 U.S.
Appn. 400.364

La presente invención concierne a las fibras de tereftalato de polietileno.

5 Se han preparado fibras de poliéster hasta el presente en diversas condiciones de hilado de una materia fundida. Se han utilizado procedimientos de hilado bajo tensiones débiles o elevadas. Cuando las tensiones son elevadas, la materia filamentososa hilada se retira de
10 la hilera en condiciones en las que la orientación impartida es importante poco después de la extrusión y antes de la solidificación completa, como se ha descrito por ejemplo en las patentes de los Estados Unidos de América nº 2.604.667 y 2.604.609. Tales condiciones de tensiones
15 elevadas conducen corrientemente de manera conocida a la formación de una materia filamentososa no uniforme que tiene una estructura interna en la que existe una heterogeneidad radial importante a lo largo del diámetro de la fibra, de tal modo que ésta tiene características de ri-
20 zado después del calentamiento o propiedades mecánicas reducidas.

 Se han propuesto también procedimientos de hilado de poliéster según los cuales el enfriamiento de la materia filamentososa extruida se retarda (es decir, se
25 prolonga) antes de la solidificación completa a fin de

que las propiedades se modifiquen, como se describe por ejemplo en las patentes de los Estados Unidos de América nº 2.323.383, 3.053.611 y 3.361.659.

Hasta el presente, se han estirado corrientemente fibras de poliéster después de la extrusión y solidificación, hallándose las fibras a temperatura elevada, a fin de que se mejoren las propiedades mecánicas. Este estirado puede realizarse de modo continuo después de la formación de la fibra o después del desenrollado de la fibra hilada de un dispositivo colector intermedio. Un tal estirado se realiza habitualmente después de poner en contacto la fibra con un dispositivo conveniente de calentamiento, una atmósfera gaseosa calentada o un líquido calentado. Además, es sabido que las fibras poliéster previamente estiradas pueden tratarse térmicamente con o sin contracción (es decir, en el curso de un recido posterior) a fin de que se modifiquen sus propiedades físicas.

La materia filamentososa poliéster hilada bruta que contiene esencialmente tereftalato de polietileno, dada su velocidad extremadamente pequeña de cristalización a la temperatura ambiente, forma una bobina estable de fibras, contrariamente a la materia filamentososa polimídica bruta de hilado. Esta última presenta una tendencia elevada a una cristalización rápida a la temperatura

ambiente, con aumento concomitante de la longitud de las
fibras, de tal modo que las bobinas formadas por enrolla-
miento de las fibras son muy inestables y su manipulación
es difícil, como se describe por ejemplo en la patente de
5 los Estados Unidos de América nº 3.291.880, que describe
un procedimiento de tratamiento de un hilo de poliamida
bruto de hilado con ayuda de vapor de agua de tal manera
que aquél pueda formar una bobina estable de fibras. Un
tratamiento comparable de una materia filamentososa poliés-
10 ter bruta de hilado está totalmente suprimido, dado que
no es necesario tal tratamiento. Además, una materia fi-
lamentosa de poliamida se enrolla corrientemente después
de la extrusión de la materia fundida y solidificación
con tensiones más débiles, para una velocidad de extrac-
15 ción dada, que la de la materia filamentososa poliéster
formada con el mismo aparato, dadas las viscosidades va-
riables con la extensión de las materias polímeras.

Si bien se conoce la preparación de filamentos
poliéster convenientes para las aplicaciones industria-
20 les, no se conocen filamentos poliéster preparados hasta
el presente con una estructura interna y un equilibrio de
propiedades del filamento poliéster resultante de las fi-
bras según la invención.

La invención concierne así pues a un filamen-
25 to poliéster perfeccionado que tiene una microestructura

original, conveniente para las aplicaciones industriales y que tiene un equilibrio entre sus propiedades que no poseen los filamentos conocidos.

Más precisamente, se constata según la invención
5 que un filamento poliéster perfeccionado conveniente para las aplicaciones industriales comprende al menos 85% en moles de poli(tereftalato de etileno), tiene una microestructura cristalina muy orientada e imbricada en toda la longitud del filamento y coexistente con una fase no cris-
10 talina dispersada y prácticamente no orientada, y presenta una tendencia a una débil contracción con una fuerza importante, a temperatura elevada, como se indica por una relación de los módulos (como se define en lo que sigue) al menos igual a 0,1.

15 Se constata que un filamento perfeccionado de poliéster conveniente para las aplicaciones comerciales contiene al menos 85% en moles de poli(tereftalato de etileno), tiene una microestructura cristalina muy orientada e imbricada en toda la longitud del filamento y coexisten-
20 te con una fase no cristalina dispersada y prácticamente no orientada, un módulo inicial medio, en un hilo multifilamentoso a 25°C, de al menos 55 g/denier, una birrefringencia de aproximadamente 0,10 a 0,14, una función de orientación cristalina de al menos 0,08 y una función de
25 orientación amorfa que no excede de 0,35.

Otras características y ventajas de la invención resaltarán mejor de la descripción que seguirá, hecha con referencia al dibujo adjunto en el que la figura única representa un aparato que permite la formación de filamentos poliéster perfeccionados de acuerdo con la invención.

El filamento poliéster de acuerdo con la invención comprende esencialmente poli(tereftalato de etileno) y contiene al menos 35% en moles de poli(tereftalato de etileno) y con preferencia al menos 90% en moles de esta materia. En un modo de realización particularmente ventajoso de la invención, el filamento poliéster está formado de modo prácticamente exclusivo por poli(tereftalato de etileno). En una variante, durante la preparación del poliéster, pueden copolimerizarse pequeñas cantidades de uno o varios ingredientes capaces de formar ésteres y distintos del etilenglicol y el ácido tereftálico o sus derivados. Por ejemplo, el poliéster que puede hilarse en estado fundido puede contener desde 35 a 100% en moles (y con preferencia de 90 a 100% en moles) de motivos estructurales poli(tereftalato de etileno) y de 0 a 15, en moles (con preferencia de 0 a 10% en moles) de motivos de ésteres copolimerizados distintos de poli(tereftalato de etileno), Ejemplos de tales ingredientes que forman ésteres y que pueden copolimerizarse con los motivos poli(te

reftalato de etileno) son glicoles tales como el dietilen
glicol, el tetrametilenglicol, el hexametilenglicol, etc.,
y ácidos dicarboxílicos tales como el ácido hexahidrote-
reftálico, el ácido bibenzoico, el ácido adípico, el ácido
5 sebácico, el ácido azelaico, etc.

Los filamentos poliésteres según la invención
son adecuados para las aplicaciones textiles y para las
restantes aplicaciones industriales, pueden ser tejidos o
tricotados en forma de paños y poseen corrientemente un de
10 nier por filamento de aproximadamente 1 a 15, por ejemplo
de 1 a 10, o de 1,5 a 5. Los filamentos poliésteres pueden
modificarse ventajosamente en forma de hilos multifilamento
sos continuos. Por ejemplo, se pueden formar hilos multi-
filamentosos continuos de 6 a 200 filamentos, conteniendo
15 por ejemplo aproximadamente 20 a 36 filamentos continuos.

Los filamentos poliéster de la invención presen
tan una estructura interna original. Un filamento poliés-
ter según la invención lleva una microestructura cristali
na muy orientada e imbricada en toda su longitud. El gra-
do elevado de orientación de las regiones cristalinas de
20 los filamentos puede determinarse por análisis clásico por
difracción de rayos X en un ángulo grande. La región de la
fibra dispuesta entre la microestructura cristalina muy
orientada e imbricada esta en forma de cadenas o de seg-
25 mentos de cadenas polímeras no cristalinas (amorfos), en

forma prácticamente relajada y con débil orientación, como lo indican la escasa contracción y la débil función de orientación amorfa presentadas por esta estructura a temperatura elevada. La relación entre la escasa contracción y la débil orientación amorfa se indica en la bibliografía, por ejemplo en el artículo de Robert J. Samuels en J. Polymer Science, A2, 10.701 (1972). Las imbricaciones son en general no cristalinas y tienen como función acrecentar la unión entre las regiones polímeras muy cristalinas en forma de una microestructura unitaria. La presencia de las imbricaciones o interconexiones puede deducirse de los valores de las propiedades mecánicas y termomecánicas presentadas por los filamentos.

La estructura interna de los filamentos de poliéster de la invención se manifiesta también en forma de un equilibrio entre las propiedades que los filamentos poliéster no han presentado hasta el presente. Las diversas propiedades de estos filamentos se describen con detalle en lo que sigue. Las propiedades mecánicas y termomecánicas indicadas, consideradas por separado, han sido ya presentadas por los filamentos poliéster conocidos. Sin embargo, ningún filamento poliéster ha presentado hasta el presente las propiedades mecánicas muy satisfactorias indicadas con las propiedades termomecánicas citadas. Con mayor precisión, la microestructura de los filamentos de

la invención los hace capaces de sufrir una contracción sólo limitada a temperatura elevada, con una fuerza importante. Este equilibrio de propiedades del filamento se indica por su "relación de los módulos", definida en la continuación de la presente memoria. El equilibrio entre estas propiedades hace que el filamento de la invención sea particularmente adaptado para aplicaciones textiles y de otro tipo.

Como se indica en lo que sigue, numerosos ensayos de caracterización de los filamentos poliéster pueden realizarse ventajosamente por ensayo de hilos multifilamentosos continuos que comprenden filamentos poliéster. El número de filamentos en el hilo sometido al ensayo puede variar, y puede estar comprendido ventajosamente entre 10 y 30 aproximadamente, siendo por ejemplo del orden de 20. Los filamentos presentes en el hilo en el curso del ensayo no están torcidos. Los especialistas pueden observar que, especialmente en el dominio de la medida de la tenacidad y del módulo inicial, los valores medios son ligeramente más elevados cuando un filamento único reemplaza al hilo multifilamentoso en el curso del ensayo.

Los filamentos poliéster según la invención presentan corrientemente, cuando los mismos están comprendidos en un hilo multifilamentoso a la temperatura ambiente, es decir a 25°C, las propiedades mecánicas medias siguientes

tes:

	<u>Modo de realización preferido</u>	<u>Modo de realización más ventajoso</u>
Tenacidad	Como mínimo 3,25 g/denier	Como mínimo 3,75 g/denier
5 Nódulo inicial	Como mínimo 55 g/denier	Como mínimo 75 g/denier
Alargamiento	Menos de 75%	Menos de 50%

Las propiedades mecánicas pueden determinarse con ayuda de un aparato de tracción "Instron" modelo TM, con una longitud de medida de 84,5 mm y una velocidad de deformación de 60%/minuto, según la norma ASTM D 2256. El hilo, antes del ensayo, se mantiene durante 48 horas a 21°C y 65% de humedad relativa, según la norma ASTM D 1776. Es preciso indicar que la tenacidad y el módulo inicial tienen valores comparables a los de los filamentos poliéster industriales del comercio.

15 Los filamentos poliéster de la invención presentan propiedades termomecánicas muy deseables a temperatura elevada, de tal modo que la estabilidad dimensional se ha mejorado. Cuando los filamentos están presentes en un hilo multifilamentoso al aire, presentan una contracción inferior a 5% a 100°C (y con preferencia inferior a 3,8%), e inferior a 8% a 175°C (con preferencia inferior a 7,6%). La contracciones indicadas pueden determinarse con ayuda de un analizador termomecánico "duPont" modelo 941, funcionando con una carga aplicada nula y con una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto, para una longitud de medida mantenida en un valor constante de 12,7 mm.

Además, los filamentos poliésteres de la invención presentan una tensión interna o fuerza de contracción excepcionalmente elevada, a temperatura alta. Cuando aquéllos están presentes en un hilo multifilamentoso a 100°C, los filamentos presentan una tensión interna media de aproximadamente 0,3 a 0,5 g/denier. Se observa corrientemente una tensión interna máxima de aproximadamente 0,4 g/denier. Los valores indicados para la tensión interna pueden determinarse con ayuda del aparato de ensayo de tracción "Instron" provisto de una estufa programada de gran sensibilidad. Una muestra de hilo se aprieta en las mandíbulas del aparato de tracción y se calienta al aire a razón de 10°C/minuto, manteniéndose con una longitud constante. Aun cuando el ensayo no sea sensible a la longitud de medida, puede elegirse ventajosamente una longitud de aproximadamente 15 cm. La fuerza creada por el hilo durante el calentamiento se registra convenientemente en función de la temperatura del hilo. La fuerza, a una temperatura dada, dividida por el denier del hilo, indica la tensión interna a esta temperatura. La tensión interna es una medida de las tensiones creadas en el hilo durante el tratamiento e indica así la estabilidad de las conformaciones de las cadenas moleculares presentes en la estructura, en particular de las imbricaciones y las otras especies presentes en las regio-

nes no cristalinas.

Las propiedades termomecánicas de los filamentos poliéster según la invención pueden resumirse por el cálculo del "módulo de contracción" que es un parámetro
5 obtenido por división de la tensión interna media a una temperatura dada, en un hilo multifilamentoso, por la contracción media, expresada en porcentaje, a esta temperatura, en un hilo filamentoso, y todo ello multiplicado por 100. Los filamentos poliéster de la invención, presentes en un hilo multifilamentoso, presentan corrientemente
10 un módulo de contracción de al menos 9,0 g/denier aproximadamente a 100°C, y un módulo de contracción de al menos 3,5 g/denier aproximadamente a 175°C. Estos valores son superiores a los de los filamentos conocidos. El módulo
15 de contracción indica la tensión de las cadenas moleculares que forman imbricaciones o interconexiones entre las regiones cristalinas, por comparación con la orientación global de las cadenas moleculares no cristalinas. Un módulo elevado de contracción indica que coexisten interconexiones
20 tensas y eficaces con una fase no cristalina sensiblemente relajada.

El equilibrio original entre las propiedades mecánicas y las propiedades termomecánicas de los filamentos de la invención se indica por el cálculo de la "relación de los módulos" de los filamentos, calculándose es-
25

ta relación por división del módulo de contracción de los filamentos a 100°C, presentes en un hilo multifilamentoso, por el módulo inicial medio de los filamentos de un hilo multifilamentoso a la temperatura ambiente (es decir, a 25°C). Los filamentos poliéster de acuerdo con la invención tienen una relación de módulos de al menos 0,1, por ejemplo de aproximadamente 0,1 a 0,2. Los filamentos poliéster conocidos presentan una relación de módulos notablemente más baja. La relación de los módulos indica la eficacia relativa de soporte de carga de la estructura de las fibras a temperatura elevada con relación a la temperatura ambiente.

Los filamentos poliéster de la invención presentan también corrientemente una birrefringencia media de aproximadamente 0,10 a 0,14 (por ejemplo de aproximadamente 0,1 a 0,14), es decir, una región que no está presentada corrientemente por las fibras poliéster del comercio. La birrefringencia de los filamentos puede determinarse por utilización de un compensador "Berek" montado en un microscopio polarizante, e indica la diferencia entre los índices de refracción paralelamente y perpendicularmente al eje de la fibra.

El filamento poliéster de la invención puede caracterizarse también sin referencia particular a sus propiedades termomecánicas. Tales filamentos presentan un

módulo inicial relativamente elevado, así como una función relativamente elevada de orientación cristalina y una función relativamente baja de orientación amorfa. Por ejemplo, el filamento poliéster puede presentar un
5 módulo inicial medio, en un hilo multifilamentoso, a 25°C, de al menos 55 g/denier, una birrefringencia de aproximadamente 0,10 a 0,14, una función f_c de orientación cristalina de al menos 0,88, por ejemplo comprendida entre 0,88 y 0,95 aproximadamente, y una función f_a
10 de orientación amorfa que no excede de 0,35, por ejemplo de aproximadamente 0,15 a 0,35.

Como lo pueden apreciar los expertos, la birrefringencia del filamento es función de la parte cristalina del filamento y de la parte amorfa del mismo. Se puede
15 consultar, por ejemplo, el artículo de Robert J. Samuels en J. Polymer Science, A2, 10, 761 (1972). La birrefringencia puede expresarse en la forma:

$$\Delta n = X f_c \Delta n_c + (1 - X) f_a \Delta n_a + \Delta n_f \quad (1)$$

en la que:

- 20 Δn es la birrefringencia,
X la fracción cristalina,
 f_c un parámetro de orientación cristalina,
 Δn_c una birrefringencia intrínseca del cristal [0,220
para el poli(tereftalado de etileno)],
25 f_a un parámetro de orientación amorfa,

Δn_a una birrefringencia intrínseca de la materia amorfa [0,275 para el poli(tereftalato de etileno)],
y

5 Δn_f la birrefringencia de forma (valor suficientemente pequeño para que la misma pueda despreciarse en el caso considerado.

La fracción cristalina X puede determinarse por las medidas clásicas de peso específico. El parámetro f_c de orientación cristalina puede calcularse a partir del
10 ángulo medio θ de orientación determinado por difracción de rayos X en un ángulo grande. Las fotografías del esquema de difracción pueden analizarse de tal modo que la anchura angular media de los arcos de difracción (010) y (100) dé el ángulo medio de orientación θ . El parámetro
15 f_c de orientación cristalina puede calcularse por la ecuación:

$$f_c = 1/2(\cos^2 \theta - 1) \quad (2)$$

Cuando Δn , X y f_c son conocidos, f_a puede calcularse a partir de la ecuación (1). Δn_c , Δn_a son las propiedades
20 intrínsecas para una estructura química dada y cambian en cierta medida cuando la constitución química de la molécula se modifica, es decir por copolimerización, etc.

La solicitud de patente de los Estados Unidos de América nº 400.863, presentada el 26 de septiembre de
25 1973 a nombre de Herbert L. Davis, Michael L. Jaffe y

Michael M. Besso, describe un procedimiento que permite la formación de filamentos poliéster según la invención.

El poliéster hilable en estado fundido, utilizado en el procedimiento de preparación, tiene con preferencia una viscosidad intrínseca, V.I., de aproximadamente 0,45 a 1,0, y con preferencia de aproximadamente 0,6 a 0,95. Esta viscosidad intrínseca del poliéster puede determinarse ventajosamente por la ecuación:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\text{Log } \eta_r}{c} \quad (3)$$

en la que η_r es la viscosidad relativa obtenida por división de la viscosidad de una solución diluida del polímero por la viscosidad del disolvente utilizado (medidas a la misma temperatura), y c es la concentración del polímero en la solución, en g/100 cm³. El poliéster que forma la fibra presenta, además, una temperatura de transición vítrea de aproximadamente 75 a 80°C y una temperatura de fusión de aproximadamente 250 a 265°C, por ejemplo de aproximadamente 260°C.

La hilera seleccionada para la realización del procedimiento puede comprender uno o, con preferencia, varios orificios de extrusión. Por ejemplo, una hilera cónica clásica contiene 1 a 200 orificios (por ejemplo, 6 a 200 orificios), teniendo los orificios durante la utilización corriente en el curso del hilado del tereftalato

to de polietileno fundido, por ejemplo un diámetro de aproximadamente 0,25 a 1,5 mm (ventajosamente 0,25 a 1 mm). Corrientemente se forman hilos que comprenden aproximadamente 20 a 36 filamentos continuos. El poliéster hilable en estado fundido se transmite a la hilera a una temperatura superior a la temperatura de fusión.

El poliéster fundido se halla con preferencia a una temperatura de aproximadamente 270 a 310°C, y muy ventajosamente a una temperatura de aproximadamente 285 a 305°C (por ejemplo 300°C) cuando es extruido a través de la hilera.

Después de la extrusión a través de la hilera, el poliéster formado pasa en sentido longitudinal en una zona de solidificación que tiene una atmósfera gaseosa a una temperatura inferior a la temperatura de transición vítrea, por ejemplo inferior a 80°C, de tal modo que la materia filamentosa fundida se transforma en una materia filamentosa sólida. En la zona de solidificación, la materia fundida pasa a una consistencia semisólida y luego a una consistencia sólida. Cuando se encuentra en la zona de solidificación, la materia sufre una orientación importante, aun cuando dicha materia esté presente en forma semi-sólida, como se describe en lo que sigue. La zona de solidificación puede también llamarse zona de enfriamiento o de templado. La atmósfera gaseosa presente en esta

zona circula con preferencia de manera que la misma asegura una transmisión eficaz del calor. En el modo de realización ventajoso del procedimiento, la atmósfera gaseosa de la zona de solidificación tiene una temperatura de aproximadamente 10 a 40°C y es ventajosamente igual a la temperatura ambiente (por ejemplo, 25°C aproximadamente). La composición química de la atmósfera gaseosa no es primordial para la realización del procedimiento con tal que la misma no reaccione de manera indeseable con la materia filamentosa poliéster. En un modo de realización particularmente ventajoso, la atmósfera gaseosa en dicha zona es el aire. Otras atmósferas gaseosas que pueden seleccionarse para la zona de solidificación son gases inertes tales como el helio, el argón, el nitrógeno, etc.

El gas de la zona de solidificación se lanza con preferencia sobre el poliéster extruido, de tal manera que aquél asegure un enfriamiento uniforme y que no aparezca defecto alguno radial importante de homogeneidad, según un diámetro de la fibra. La uniformidad del enfriamiento puede indicarse por la aptitud de la materia filamentosa formada para no presentar tendencia al rizado durante el calentamiento. Así se forma ventajosamente un hilo liso.

La zona de solidificación se coloca ventajosamente inmediatamente debajo de la hilera y el poliéster ex-

truido se suspende axialmente, durante un tiempo de permanencia de aproximadamente 0,0003 a 0,4 segundos aproximadamente y con preferencia de aproximadamente 0,03 a 0,14 segundos. La zona de solidificación tiene corrientemente una longitud de aproximadamente 7,5 cm a 6 metros, y con preferencia de 0,3 a 2,1 metros. El gas se introduce con preferencia por la parte inferior de la zona de solidificación y se retira por un lado, mientras que una sección constantemente móvil de poliéster descendiendo desde la hilera. Puede utilizarse también un enfriamiento por vertido central u otro procedimiento que asegure el enfriamiento deseado. En caso necesario, puede disponerse un blindaje calentado entre la hilera y la zona de solidificación.

La materia filamentosa formada pasa luego longitudinalmente por una zona de tratamiento que contiene un gas a una temperatura superior a la temperatura de transición vítrea e inferior a la temperatura de fusión, es decir corrientemente de aproximadamente 90 a 100° (por ejemplo 90 a 140°C) con un tiempo de permanencia de aproximadamente 0,001 a 0,5 segundos, durante el cual tiene lugar una cristalización notable de la materia filamentosa previamente solidificada. La zona de tratamiento tiene con preferencia una atmósfera gaseosa a una temperatura de aproximadamente 110 a 120°C, y la materia filamentosa

móvil se suspende axialmente. El tiempo de permanencia más ventajoso para la materia filamentososa en esta zona de acondicionamiento es de aproximadamente 0,0016 a 0,6 segundos y con preferencia de aproximadamente 0,03 a 5 0,09 segundos. Durante la utilización de tiempos de permanencia muy inferiores a 0,001 segundos aproximadamente, no se obtienen de manera estable las propiedades deseadas. Pueden utilizarse tiempos de permanencia largos sin ventaja correspondiente.

10 La composición química de la atmósfera gaseosa de la zona de acondicionamiento no es primordial para la realización del procedimiento, con tal que el gas no reaccione demasiado con la materia filamentososa. Son ventajosamente convenientes el vapor de agua o el aire en reposo. 15 Otros gases que pueden utilizarse en esta zona son los gases inertes tales como el helio, el argón, el nitrógeno, etc. Pueden utilizarse dispositivos con bandas de calentamiento u otros, de tal manera que los mismos mantengan la zona de tratamiento a la temperatura deseada. Esta zona 20 tiene habitualmente una longitud de aproximadamente 15 cm a 9 metros, y con preferencia de aproximadamente 1,5 a 3,6 metros.

La materia filamentososa resultante se retira de la zona de tratamiento a razón de 1000 a 6000 m/minuto 25 (con preferencia 2500 a 3500 m/minuto) bajo una carga de

aproximadamente 0,15 a 0,6 g/denier (de preferencia 0,2 a 0,4 g/denier). Después de la extrusión, la materia filamentosa se mantiene bajo tensión constante y, en el curso de la realización del procedimiento, no se utiliza aislamiento alguno de las tensiones a lo largo de la materia filamentosa entre la hilera y el punto de retirada de la zona de tratamiento (es decir, el hilo está suspendido axialmente en ausencia de todo contacto externo en la región comprendida entre la hilera y el punto de retirada de la zona de tratamiento). Cuando se retira de la zona de tratamiento, el filamento tiene habitualmente un denier por filamento de aproximadamente 1 a 10, por ejemplo de aproximadamente 1,5 a 5.

El procedimiento perfeccionado de formación de poliéster puede realizarse ventajosamente en un aparato clásico de preparación de "Nylon", que comprende una cámara caliente de tratamiento que tiene una longitud conveniente por debajo de la zona de enfriamiento y que tiene el equipo conveniente de extracción bajo tensión elevada. Los resultados obtenidos con los poliésteres descritos en la presente memoria se consideran como totalmente imprevistos por los especialistas de la tecnología de las fibras de poliéster.

El paso de la materia filamentosa a través de la zona de tratamiento, de la manera precisa que se ha des

crito da lugar, de un modo por completo sorprendente,
a una mejora ventajosa de las propiedades de la mate-
ria, por modificación de la morfología de su estructu-
ra interna. De un modo más preciso, las propiedades me-
cánicas de la materia filamentosa se mejoran de un modo
5 sorprendente, tanto que es superflua una etapa de esti-
rado en caliente del tipo clásico. La resistencia a la
tracción y el módulo de la materia filamentosa se mejo-
ran, y las características de contracción se reducen.

10 Cuando la misma está presente en la zona de
tratamiento, la materia filamentosa sufre un tratamiento
térmico bajo tensión constante. Durante este tratamiento,
puede aparecer un pequeño alargamiento inducido térmica-
mente, pero este procedimiento es diferente de un proce-
15 dimiento de estirado, dado que el mismo se realiza según
un criterio de tensión constante y no de deformación cons-
tante. La tensión ejercida sobre la materia filamentosa
en la zona de tratamiento es primordial para la aparición
de la estructura y de las propiedades deseadas y depende
20 esencialmente de la velocidad de contracción de la zona
de tratamiento más bien que del frotamiento con el gas
que rodea a aquélla. Ningún aislamiento de las tensiones
aparece a lo largo de la materia filamentosa entre la hi-
lera y el punto de retirada de la zona de tratamiento (es
25 decir, que la materia filamentosa está suspendida axial-

mente en ausencia de dispositivos externos de aislamiento de tensiones en las regiones comprendidas entre la hilera y el punto de retirada de la zona de tratamiento). Cuando se suprime el paso de la materia filamentososa a lo largo de la zona de tratamiento, el denier y la dimensión de la sección de la materia filamentososa son corrientemente idénticos.

Durante una operación de hilado en estado fundido bajo tensiones elevadas como se ha descrito, la materia filamentososa entre el punto de hinchamiento máximo en la hilera y el punto de retirada de la zona de tratamiento, presenta corrientemente una relación de estirado de aproximadamente 100/1 a 2000/1, y lo más corriente es que dicha relación esté comprendida entre aproximadamente 600/1 y 1700/1. La "relación de estirado" designa en la presente memoria la relación de la sección máxima después del hinchamiento al nivel de la hilera a la sección de la materia filamentososa que sale de la zona de tratamiento. Una tal variación importante de la sección aparece casi exclusivamente en la zona de solidificación antes del enfriamiento total. Sin embargo, en ciertos modos de realización, se observa una reducción de la sección de la materia filamentososa que puede alcanzar 4/1 aproximadamente en la zona de tratamiento, debida al hecho del alargamiento por calentamiento descrito

anteriormente.

La teoría según la cual el procedimiento de la invención permite la fabricación de una materia filamentososa poliéster que tiene las propiedades indicadas es compleja, y su aplicación no es sencilla. Se cree, sin embargo, que las tensiones ejercidas sobre la materia filamentososa semisólida en la zona de solidificación provocan la aparición de una microestructura fibrilar cristalina orientada de moléculas de poliéster en cada fibra, que aseguran la nucleación del crecimiento epitaxial de los cristales polímeros entre las fibrillas adyacentes. Cuando la materia filamentososa resultante pasa a continuación por la zona de tratamiento como se ha indicado anteriormente, aparece espontáneamente una cristalización epitaxial importante sobre la estructura fibrilar orientada. Una tal cristalización rápida asegura la formación de un crecimiento aumentado de laminillas sobre la estructura fibrilar existente, estando dispuestos los cristales laminares entre las fibrillas y estando unidos por moléculas de enlace.

La materia filamentososa resultante puede sufrir un tratamiento suplementario con ayuda de un equipo suplementario, o puede utilizarse directamente en aplicaciones que necesiten una fibra textil de filamentos continuo. En caso preciso, la materia filamentososa puede

transformarse seguidamente de un hilo liso en un hilo con textura, por ejemplo por utilización de condiciones de texturización por torsión falsa. Ejemplos de texturización de un hilo de 150 deniers materializan una velocidad del hilo de 125 m/minuto, una temperatura de las placas de calentamiento de los cilindros de avance de 215°C, un aumento de la velocidad de avance en el dispositivo de calentamiento de aproximadamente 3,5% y un número de vueltas de 24 por centímetro.

Los ejemplos que siguen ilustran la invención. Es preciso sin embargo, observar que ésta no está limitada por los detalles indicados. En los ejemplos se hace referencia al aparato representado en el dibujo. La invención no se limita a la utilización de este aparato. En todos los ejemplos, el poliéster es poli(tereftalato de etileno) que tiene una viscosidad intrínseca de 0,67. Esta se determina a partir de una solución de 0,1 g de polímero en 100 cm³ de ortoclorofenol a 25°C. La caracterización del filamento poliéster formado en cada ejemplo se indica en las tablas I, II y III, que siguen a los ejemplos.

Ejemplo 1.

Se pone un polímero de poli(tereftalato de etileno) en forma constituida por partículas en una tolva 1, y se le hace avanzar hacia la hilera 2 con ayuda de un

transportador 4 de tornillo. Un dispositivo 6 de calentamiento provoca la fusión de las partículas de tereftalato de polietileno y la formación de una fase homogénea que avanza por el interior de la hilera 2 bajo la acción de una bomba 8.

La hilera 2 tiene una entrada cónica clásica y comprende un anillo de 20 orificios de extrusión, cada uno de los cuales tiene un diámetro de 0,5 mm. El tereftalato fundido de polietileno tiene una temperatura de aproximadamente 300°C cuando el mismo es extruido por la hilera 2.

El tereftalato extruido 10 pasa directamente desde la hilera 2 a una zona 12 de solidificación. Esta tiene una longitud de 1,8 metros, y está dispuesta verticalmente. Se introduce constantemente aire a la temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) en la zona 12 de solidificación por el punto 14, por intermedio del conducto 16 y del ventilador 18. El aire se retira constantemente por el conducto alargado 20 que está dispuesto verticalmente y que comunica con la pared de la zona 12 de solidificación, estando asegurada su salida por un conducto 22. Durante el paso por la zona de solidificación, el tereftalato extruido se transforma en un hilo continuo de poli(tereftalato de etileno) bruto de hilado. La materia polímera se transforma en primer lugar desde el estado

fundido en una consistencia semisólida y después sólida durante su paso por la zona 12. El tereftalato extruido permanece en la zona 12 durante un tiempo de permanencia de aproximadamente 0,045 segundos.

5 Después de ser retirado de la zona 12, el hilo 24 de poli(tereftalato de etileno) pasa inmediatamente a una zona vertical 26 de tratamiento cuya longitud es igual a 3,6 metros. Se mantiene aire estático en la zona 26 a una temperatura de 120°C, bajo la acción de un
10 dispositivo 26 de calentamiento por cinta que rodea las paredes. El hilo de tereftalato permanece en la zona 26 durante un tiempo de permanencia de aproximadamente 0,09 segundos, y sufre una modificación de estructura.

 El hilo resultante está sometido a una tensión
15 constante después de la extrusión, y se retira de la zona 26 a 2500 m/minuto, estando sometido a una tensión de aproximadamente 0,2 g/denier. La materia filamentososa extruida, entre el punto de hinchamiento máximo de la hilera y el punto de retirada de la zona de tratamiento, sufre una relación de estirado de aproximadamente 1400/1.
20 El hilo resultante tiene un denier por filamento igual a 2, y se enrolla en 30 después de pasar sobre recolectores 32 y 34 y sobre un rodillo 36 de contacto que aplica un lubricante antiestático.

25 El hilo de poli(tereftalato de etileno) está

suspendido axialmente en ausencia de todo contacto externo entre la hilera y el punto de retirada de la zona 26. No existe, por tanto, aislamiento alguno de las tensiones a lo largo del hilo en esta región, y la materia fibrosa se ve sometida a una tensión importante durante el tratamiento, siendo ejercida esta tensión durante la rotación del aparato 30 de bobinado.

Ejemplo comparativo 2.

A título de comparación, se repite la realización del ejemplo 1, pero el aire estático de la zona 26 se halla a la temperatura ambiente (es decir, a 25°C aproximadamente), y no a 120°C. La materia filamentososa extruida, entre su hinchamiento máximo y su retirada de la zona de tratamiento, sufre una relación de estirado de aproximadamente 1400/1.

Ejemplo 3.

Se repite la realización del ejemplo 1, pero el hilo de poli(tereftalato de etileno) se retira de la zona 26 a razón de 3000 m/minuto, estando sometido a una tensión de aproximadamente 0,25 g/denier. El hilo extruido está presente en la zona 12 durante un tiempo de permanencia de 0,036 segundos. El hilo está presente en la zona 26 durante un tiempo de permanencia de aproximadamente 0,07 segundos. La materia filamentososa extruida, entre el punto de hinchamiento máximo y el punto de retirada

da de la zona de acondicionamiento, sufre una relación de estirado de aproximadamente 1500/1.

Ejemplo comparativo 4.

5 A título de comparación, se repite el ejemplo 3, pero el aire estático de la zona 26 se halla a la temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) y no a 120°C. La materia filamentosa extruida, entre el punto de hin-
chamiento máximo y el punto de retirada de la zona de tra-
tamiento, sufre una relación de estirado de aproxima-
10 damente 1500/1.

Ejemplo comparativo 5.

A título de comparación, se repite la realiza-
ción de la invención, pero la hilera comprende 36 orifi-
cios de extrusión, cada uno de los cuales tiene un diá-
15 metro de 0,5 mm, la zona de tratamiento se encuentra a la temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) y el hilo se retira de la zona de tratamiento a 650 m/minuto bajo una tensión de aproximadamente 0,015 g/denier.

Ejemplo comparativo 6.

20 A título de comparación, se repite la realiza-
ción del ejemplo 1, pero la hilera comprende un anillo de 36 orificios de extrusión, cada uno de los cuales tiene un diámetro de 0,5 mm, la zona de tratamiento se encuen-
tra a la temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) y el
25 hilo se retira de la zona de tratamiento a 1100 m/minuto ,

bajo una tensión de 0,030 g/denier.

Ejemplo comparativo 7.

A título de comparación, se repite el ejemplo 1, pero la hilera comprende un anillo de 36 orificios de extrusión cada uno de los cuales tiene un diámetro de 0,5 mm, la zona de tratamiento se halla a la temperatura ambiente (25°C aproximadamente) y el hilo se retira de esta zona a 4000 m/minuto bajo una tensión de aproximadamente 0,15 g/denier.

10 Ejemplo comparativo 8.

A título de comparación, se repite el ejemplo 1, pero la hilera comprende un anillo de 36 orificios de extrusión cada uno de los cuales tiene un diámetro de 0,5 mm y el hilo bruto de hilado se recoge sobre una bobina después del estirado a partir de la zona de solidificación a razón de 2500 m/minuto, bajo una tensión de aproximadamente 0,2 g/denier sin pasar por la zona de tratamiento. El hilo se desenrolla de la bobina y pasa por la zona de tratamiento a 125°C, siendo sometido a una tensión de aproximadamente 0,2 g/denier, y se retira a razón de 200 m/minuto. El hilo está presente en la zona de tratamiento durante un tiempo de permanencia de aproximadamente 1 segundo. No se realiza estirado alguno cuando el hilo está presente en la zona de tratamiento.

25 Ejemplo comparativo 9.

A título de comparación, se repite la realización del ejemplo 3, pero el hilo bruto de hilado se recoge sobre una bobina después de ser retirado de la zona de solidificación, a razón de 3000 m/minuto, bajo una tensión de aproximadamente 0,25 g/denier, sin pasar por la zona de acondicionamiento. El hilo se desenrolla de la bobina y pasa por la zona de tratamiento a 120°C, viéndose sometido a una tensión de aproximadamente 0,25 g/denier, y se retira a razón de 200 m/minuto. El hilo está presente en la zona de tratamiento durante un tiempo de permanencia de aproximadamente 1 segundo. El hilo bruto de hilado se estira con una relación de estirado de aproximadamente 2,6/1, cuando se halla en la zona de tratamiento.

15 Ejemplo comparativo 10.

Se repite la realización del ejemplo comparativo 5, pero el hilo se estira a 3,3 veces su longitud por paso continuo sobre un patín caliente de 30,5 cm, mantenido a 80°C, en atmósfera de aire. El hilo bruto de hilado llega al patín aproximadamente a razón de 50 m/minuto, y permanece en contacto con la superficie de este patín durante 0,1 segundo aproximadamente.

Ejemplo comparativo 11.

Se repite el ejemplo comparativo 6, pero el hilo bruto de hilado se estira a 2,27 veces su longitud por

paso continuo sobre un patín caliente de 30,5 cm, a 100°C, en atmósfera de aire. El hilo bruto de hilado llega al patín caliente a 50 m/minuto y permanece en contacto con la superficie del patín durante 0,1 se-
5 gundo apróximadamente.

Ejemplo comparativo 12.

A título de comparación, se repite el ejemplo 1, pero la hilera comprende un anillo de 36 orificios de extrusión, cada uno de los cuales tiene un diámetro de 0,5 mm, y el hilo bruto de hilado se recoge en una bobina después de ser retirado de la zona de solidificación a 1000 m/minuto, bajo una tensión de aproximadamente 0,008 g/denier, sin pasar por la zona de tratamiento. El hilo se desenrolla de la bobina y se estira en caliente a 5 veces su longitud por paso continuo sobre un patín caliente de 30,5 cm, a 90°C, en atmósfera de aire. El hilo llega al patín a razón de 50 m/minuto, y permanece en contacto con la superficie del patín durante 0,1
15 segundo.

20 Ejemplo comparativo 13.

Se repite el ejemplo comparativo 12, siendo aflojado el hilo producido en este ejemplo en un 20% por paso continuo sobre un cilindro calentado mantenido a 120°C.

25 Las características de los filamentos poliés-

ter formados en los ejemplos 1 a 13 se indican en las
tablas I, II y III que siguen:

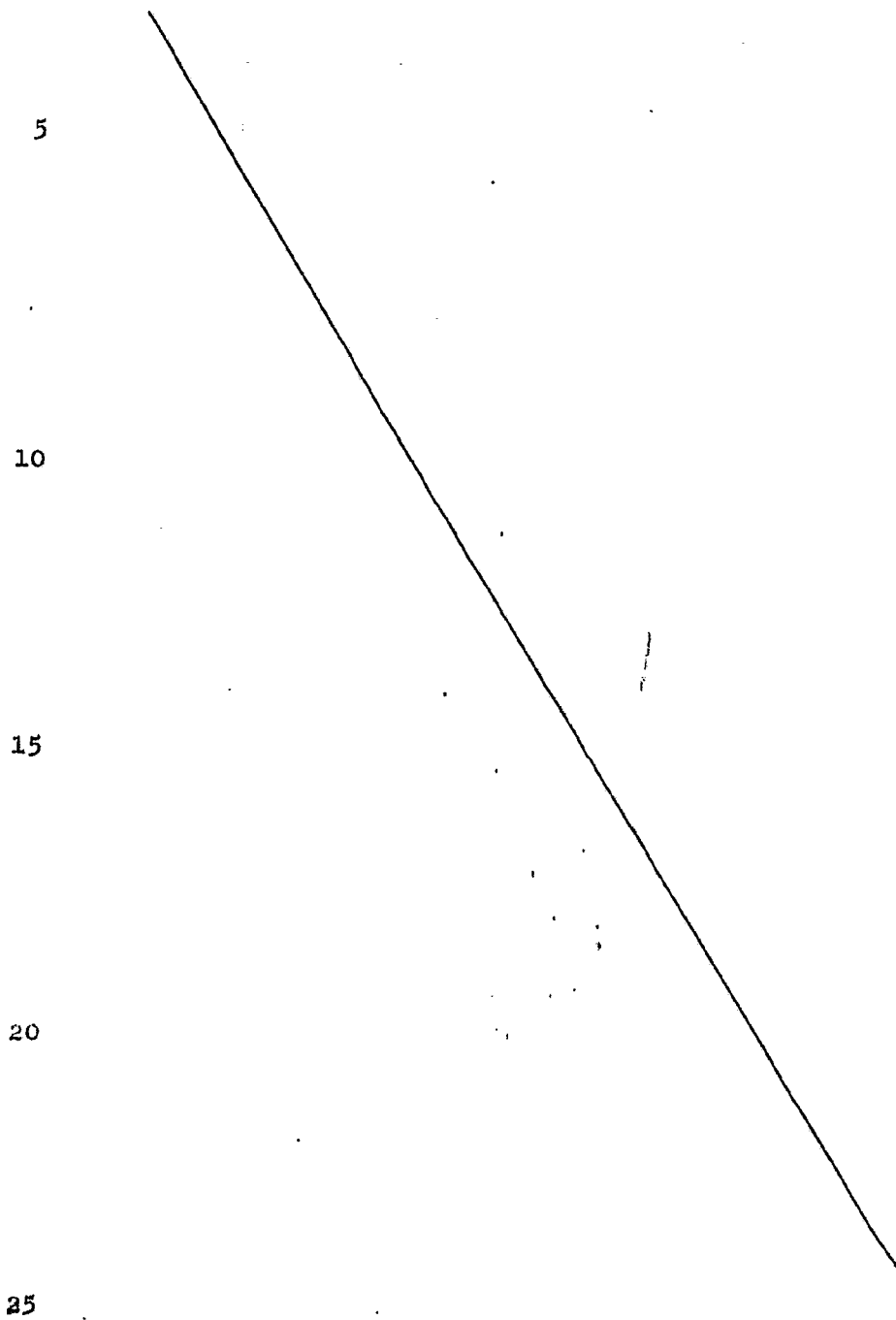


Tabla I

Ejemplo Nº	Según la invención	Denier por filamento	Tenacidad media del hilo, g/denier	Módulo inicial medio del hilo, g/denier	Alargamiento medio del hi lo, %	Relación de los módulos
1	si	2	3,7	70	56	0,143
2	no	2	1,92	22,5	175	0,0036
3	si	2	4,0	76	50	0,142
4	no	2	2,36	24,1	133	0,00417
5	no	15	1,2	19	416	0,00116
6	no	16	1,4	21	226	0,00176
7	no	6	2,7	32	95	0,00884
8	no	9	1,8	23	202	0,00200
9	no	4	3,8	74	47	0,0439
10	no	4	3,9	106	37	0,0310
11	no	7	3,7	83	33	0,0615
12	no	4	4,6	124	31	0,0455
13	no	5,3	4,0	50	59	0

Tabla II

Ejemplo Nº	Según la invención	Contracción media del hilo, %		Tensión interna del hilo (g/denier)		Tensión interna máxima del hilo (g/denier)	Módulo de contracción (g/denier)	
		a 100°C	a 175°C	a 100°C	a 175°C		a 100°C	a 175°C
1	si	3,6	6,6	0,36	0,25	0,37	10,0	3,79
2	no	33,0	16,5	0,026	0,005	0,039	0,079	0,030
3	si	3,8	7,8	0,41	0,35	0,42	10,8	4,49
4	no	33,0	22,0	0,033	0,011	0,052	0,10	0,050
5	no	18,5	10,0	0,004	0,001	0,007	0,022	0,010
6	no	35,5	25,5	0,013	0,003	0,019	0,037	0,012
7	no	18,0	8,0	0,051	0,017	0,065	0,283	0,212
8	no	39,5	33,0	0,018	0,005	0,034	0,046	0,015
9	no	6,0	9,0	0,195	0,21	0,215	3,25	2,33
10	no	6,5	13,5	0,30	0,30	0,32	4,62	2,22
11	no	4,5	8,5	0,23	0,275	0,28	5,11	3,24
12	no	5,3	14,2	0,28	0,32	0,33	5,28	2,25
13	no	0	0,9	<0,001	<0,001	0,04	0	0

1
3
5
1

Tabla III

Ejemplo Nº	Según la invención	Birrefringencia media de un fi- lamento solo	Función monofilamentaria media de orientación cris- talina	Función monofilamentaria media de orientación amor- fa
1	si	0,1188	0,92	0,30
2	no	0,0253	⌘	0,10
3	si	0,1240	0,94	0,28
4	no	0,0406	⌘	0,17
5	no	0,0052	⌘	0,02
6	no	0,0135	⌘	0,05
7	no	0,0557	0,76	0,11
8	no	0,0231	⌘	0,09
9	no	0,1468	0,84	0,54
10	no	0,1782	0,86	0,45
11	no	0,1448	0,89	0,44
12	no	0,1991	0,87	0,74
13	no	0,1863	0,87	0,67

⌘ No suficientemente cristalina para que la difracción sea útil.

Unicamente los ejemplos 1 y 3 dan un filamento poliéster de acuerdo con la invención. Los ejemplos 8 y 9 muestran que el filamento deseado no puede obtenerse cuando el procedimiento de la invención se divide por recogida de la materia filamentosa que ha salido de la zona de solidificación, y paso posterior de dicha materia, bajo una tensión comparable, por la zona de tratamiento a una temperatura comparable. Además, los ejemplos 2, 4, 5 a 7 y 10 a 13 muestran que el filamento deseado no se obtiene en diversas condiciones de tratamiento.

Debe quedar bien entendido que la invención se ha descrito y representado sólo a título de ejemplos preferentes, y que se podrá aportar cualquier técnica equivalente en sus elementos constitutivos sin apartarse, no obstante, de su marco.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los que

se recogen en las reivindicaciones siguientes:

- 5 1ª.- Un procedimiento para la obtención
de un filamento de poliéster que tiene una microestruc-
tura cristalina altamente orientada e interconectada,
10 coextensiva con la longitud del filamento coexisten-
te con una fase interdispersada, no cristalina y sustan-
cialmente desorientada, y que exhibe tendencia a experi-
mentar un bajo grado de concentración con un alto grado
de fuerza a una temperatura elevada como se pone de ma-
nifiesto por la relación de módulo de al menos 0,1, con-
15 sistiendo dicho procedimiento esencialmente en : (a) ex-
truir un poliéster formador de fibras fundido que contie-
ne al menos 85% en moles de poli (tereftalato de etileno)
capaz de experimentar cristalización a través de un ori-
ficio conformado para formar un filamento fundido; (b)
20 hacer pasar el filamento fundido resultante en dirección
de su longitud a través de una zona de solidificación pro-
vista de una atmósfera gaseosa a una temperatura inferior
a la temperatura de transición vítrea del mismo, en la
que el filamento fundido es enfriado uniformemente y se
25 transforma en un filamento sólido; (c) hacer pasar el fi-
lamento resultante en la dirección de su longitud a tra-
vés de una zona de acondicionamiento provista de una at-
mósfera gaseosa a una temperatura superior a la tempera-
tura de transición vítrea del filamento e inferior a su

temperatura de fusión durante un tiempo de permanencia de 0,0016 a 0,6 segundos, en el que tiene lugar la cristalización sustancial del filamento previamente solidificado; (d) retirar el filamento resultante de la zona de acondicionamiento a una velocidad de 2.500 a 6.000 metros por minuto mientras que se ejerce un esfuerzo de aproximadamente de 0,1 a 1,0 gramos por denier, no exhibiendo el filamento resultante tendencia sustancial auto-rizado por aplicación de calor, exhibiendo una tenacidad media de al menos 3,25 gramos por denier, un módulo inicial medio de al menos 55 gramos por denier, y un alargamiento medio de 50% o menos cuando se encuentra presente en un hilo de múltiples filamentos de 25°C, y exhibiendo una contracción longitudinal media del hilo de menos de 5% cuando se encuentra presente en un hilo de múltiples filamentos a 100°C; efectuándose el tratamiento de filamento de poliéster a continuación de la extrusión mientras se ejerce una tensión constante sobre el mismo en ausencia de aislamiento de esfuerzo a lo largo de la longitud del mismo e intermedia entre el orificio conformado y el punto de retirada de la zona de acondicionamiento.

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que el filamento comprende al menos 90% en moles de poli(tereftalato de etileno).

3a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1a, en el que el filamento es sustancialmente en su totalidad poli(tereftalato de etileno).

5 4a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1a, en el que 3 a 200 de los filamentos están presentes en forma de un hilo.

10 5a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1a, en el que el filamento cuando se encuentra presente en un hilo de múltiples filamentos presenta a 25°C una tenacidad media de al menos 3,75 gramos por denier, un módulo inicial medio de al menos 75 gramos por denier, y un alargamiento medio de menos de 50%.

15 6a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1a, en el que el filamento presenta una birrefringencia media del intervalo de 0,10 a 0,14.

20 7a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1a, en el que el filamento cuando se encuentra presente en un hilo de múltiples filamentos presenta a 100°C una concentración longitudinal media del hilo de menos de 3,8% y a 175°C exhibe una concentración longitudinal media del hilo de menos de 7,6%.

25 8a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1a, en el que el filamento tiene un denier de 1 a 15.

5 9a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1a, en el que el filamento cuando se encuentra presente en un hilo de múltiples filamentos presenta a 25°C un módulo inicial medio de al menos 55 gramos por denier, una birrefringencia de 0,10 a 0,14, una función de orientación cristalina de al menos 0,88, y una función de orientación amorfa de no más de 0,35.

10 10a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3a y 8a, en el que el filamento cuando se encuentra presente en una hebra de múltiples filamentos presenta a 25°C un módulo inicial medio de al menos 55 gramos por denier, una birrefringencia de 0,10 a 0,14, una función de orientación cristalina de al menos 0,88, y una función de orientación amorfa de no más 0,35.

15 11a.- PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN FILAMENTO DE POLIESTER.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representados en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

20 Esta Memoria consta de cuarenta y una hojas escritas a máquina por una sola cara.

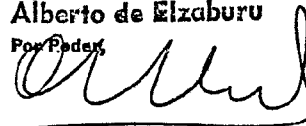
Madrid,

25 FEB 1977

P.A.

Alberto de Elizaburu

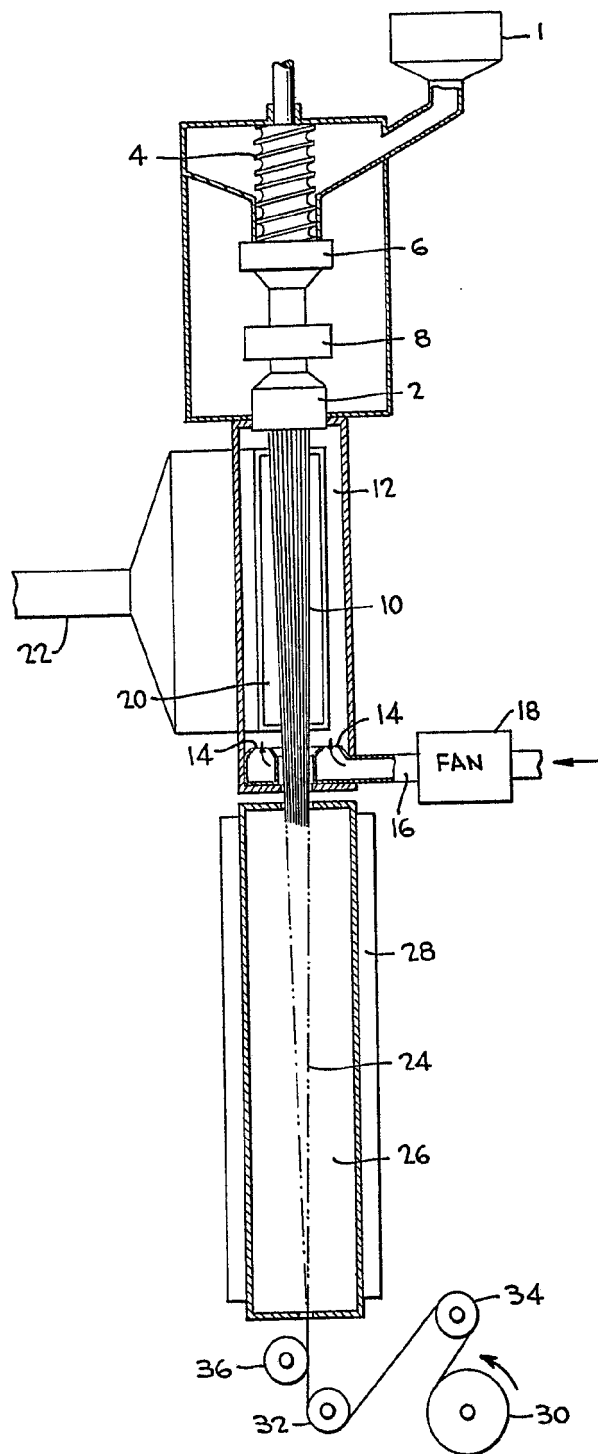
Por Fedat



25

15.2.77

JMM/.



Alberto de Elzaburu
Por Poder.
[Signature]