



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 324 778**

(51) Int. Cl.:

D01D 5/12 (2006.01)

D01D 5/36 (2006.01)

D01F 8/14 (2006.01)

D02G 1/02 (2006.01)

D02G 3/02 (2006.01)

D02G 3/24 (2006.01)

D01F 6/92 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **03762006 .9**

(96) Fecha de presentación : **23.06.2003**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1552044**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **13.07.2005**

(54) Título: **Proceso para obtener fibras de poli(tereftalato de trimetileno).**

(30) Prioridad: **27.06.2002 US 183710**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.08.2009

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.08.2009

(73) Titular/es:
E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
1007 Market Street
Wilmington, Delaware 19898, US

(72) Inventor/es: **Chang, Jing, Chung;**
Kurian, Joseph, V. y
Subramoney, Shekhar

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para obtener fibras de poli(tereftalato de trimetileno).

5 **Campo de la invención**

Esta invención se refiere a un proceso para hilar poli(tereftalato de trimetileno) de acuerdo con lo definido en la reivindicación 1.

10 **Antecedentes de la invención**

Recientemente se ha prestado mucha atención al poli(tereftalato de trimetileno) (denominado también abreviadamente "3GT" o "PTT") como polímero para uso en textiles, pavimentos para suelos, embalajes y otras aplicaciones. Las fibras textiles y para pavimentos para suelos tienen excelentes propiedades físicas y químicas.

15 Los hilos de poliéster texturizados, preparados a partir de hilos de poliéster parcialmente orientados o de hilos simples estirados, se usan en muchas aplicaciones textiles, como telas tejidas y trenzadas (por ejemplo, como hilo para toda la tela, la urdimbre, la trama o de relleno, o como uno o más hilos en una mezcla, por ejemplo, con algodón, lana, rayón, acetato, otros polímeros, Spandex y/o combinaciones de los mismos, etc.) para equipos y tapicerías (por ejemplo, para muebles y automóviles). Para este fin se usan comúnmente hilos de poli(tereftalato de trimetileno) texturizados. La patente de los Estados Unidos 6.287.688 describe la preparación de hilos de poli(tereftalato de trimetileno) texturizados y sus beneficios. Los hilos resultantes tienen mayor alargamiento, un índice de volumen sensual y mejor tacto en comparación con hilos de poli(tereftalato de etileno). La patente citada describe la preparación de hilos estables, parcialmente orientados, de poli(tereftalato de trimetileno) en un proceso con una velocidad de hilado de hasta 2.600 m/min y se ha deseado hilar a velocidades mayores.

La preparación de hilos estables, parcialmente orientados, de poli(tereftalato de trimetileno) a velocidades altas usando condiciones de poli(tereftalato de etileno) no ha funcionado bien. Después del hilado, típicamente el hilo parcialmente orientado se bobina sobre un mandril para formar una bobina y después las bobinas de hilo se almacenan o venden para su uso como hilo de alimentación en operaciones posteriores de procesamiento, como estirado o texturizado-estirado. Una bobina de hilo parcialmente orientado no es utilizable en procesos posteriores de estirado o texturizado-estirado si el hilo o la propia bobina sufren daño debido al envejecimiento de los hilos u otro daño causado durante el almacenamiento o transporte de la bobina de hilo.

25 Típicamente se hilan hilos estables, parcialmente orientados, de poli(tereftalato de trimetileno) a velocidades de aproximadamente 3.200 metros por minuto (m/min). Como típicamente no envejecen muy rápidamente, estos hilos son adecuados para operaciones corriente abajo de estirado o texturizado-estirado. En el pasado, los intentos de fabricar hilos estables, parcialmente orientados, de poli(tereftalato de trimetileno) usando velocidades de hilado en este mismo intervalo han fracasado. Se ha encontrado que los hilos resultantes, parcialmente orientados, de poli(tereftalato de trimetileno) se contraen hasta aproximadamente un 25% cuando cristalizan durante el envejecimiento con el tiempo. En casos extremos, la contracción es tan grande que la bobina se daña físicamente por las fuerzas de contracción del hilo. En casos más comunes, la contracción hace que los hilos parcialmente orientados de poli(tereftalato de trimetileno) sean inadecuados para uso en operaciones de estirado o de texturizado-estirado. En tales casos, la bobina está bobinada tan tensamente que el hilo se rompe fácilmente cuando se desenrolla de la bobina.

40 El hilado de hilos parcialmente orientados de poli(tereftalato de trimetileno) a velocidades menores usando equipo diseñado originalmente para hilos parcialmente orientados de poli(tereftalato de etileno) no es eficiente. Este hilado también es problemático puesto que el equipo de hilar y bobinar ha sido diseñado para funcionar a velocidades mayores que las usadas actualmente para fabricar hilos de poli(tereftalato de trimetileno).

50 También se usan hilos simples estirados para fabricar hilos texturizados y también es deseable preparar hilos simples estirados a velocidades mayores.

55 También es muy deseable poder fabricar hilos texturizados de poli(tereftalato de trimetileno) a partir de hilos parcialmente orientados y de hilos simples estirados de poli(tereftalato de trimetileno) a velocidades altas usando condiciones iguales o similares a las usadas con velocidades menores. Así, estos hilos deben tener alargamientos y tenacidades iguales o similares.

60 También se han preparado filamentos e hilos de poli(tereftalato de trimetileno) para otros fines. Por ejemplo, en las patentes de los Estados Unidos 5.645.782, 5.662.980 y 6.242.091 se describen hilos de filamentos continuos voluminosos, su fabricación y su uso en pavimentos para suelos. En las solicitudes de patente de los Estados Unidos números 2001/30377 y 2001/53442 se describen hilos de denier bajo y en la 2001/33929 A1 se describen hilos para uso directo. Se pueden fabricar fibras cortadas a partir de hilos de varios filamentos como se describe en las solicitudes de patente WO 02/22925 y WO 02/22927. El hilado de estos hilos, así como el de otros hilos y filamentos de poli(tereftalato de trimetileno), a velocidades mayores puede ser ventajoso. Por lo tanto, también es deseable poder hilar hilos y fibras de poli(tereftalato de trimetileno) a velocidades mayores. También es deseable poder usar los hilos resultantes bajo las mismas condiciones que las de hilos preparados a velocidades menores.

En muchas patentes se ha descrito el uso de diversos aditivos para obtener beneficios en el hilado o en otras etapas de procesamiento. Por ejemplo, la patente de los Estados Unidos 4.475.330 describe un hilo de varios filamentos de poliéster, de torsión alta, fabricado a partir de filamentos de poliéster que consisten esencialmente en (a) un copolímero de dos o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en tereftalato de etileno, tereftalato de trimetileno y tereftalato de tetrametileno, y/o (b) una mezcla de dos o más polímeros de tereftalato de etileno, tereftalato de trimetileno y tereftalato de tetrametileno. La patente citada especifica que una tela crespada tejida o trenzada, obtenida empleando dicho hilo de torsión alta, tiene una configuración granulosa deseable. El poliéster preferido está compuesto de 20 a 90% de unidades de tereftalato de etileno y 80 a 10% en peso de unidades de trimetileno y/o unidades de tetrametileno. Los ejemplos muestran mezclas que comprenden 50% en peso de poli(tereftalato de etileno), 25% en peso de poli(tereftalato de tetrametileno) y 25% en peso de poli(tereftalato de trimetileno). Además, el ejemplo 6 describe mezclas de polímeros que comprenden 95 a 10% en peso de poli(tereftalato de etileno) y 5 a 90% en peso de poli(tereftalato de trimetileno). Esta patente describe el uso de 3 a 15% de polímeros no cristalinos, preferiblemente polímeros de estireno o de metacrilato, para impartir mayor capacidad de fijación de la torsión. El ejemplo 7 muestra el uso de poliestireno con poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de tetrametileno) y mezclas de los mismos.

Las patentes de los Estados Unidos 4.454.196 y 4.410.473 describen un hilo de varios filamentos de poliéster que consiste esencialmente en grupos de filamentos (I) y (II). El grupo de filamentos (I) está compuesto de un poliéster seleccionado del grupo que consiste en poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de trimetileno) y poli(tereftalato de tetrametileno) y/o una mezcla y/o copolímero que comprende por lo menos dos miembros seleccionados de estos poliésteres. El grupo de filamentos (II) está compuesto de un sustrato compuesto de (a) un poliéster seleccionado del grupo que consiste en poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de trimetileno) y poli(tereftalato de tetrametileno), y/o una mezcla y/o copolímero que comprende por lo menos dos miembros seleccionados de estos poliésteres, y (b) 0,4 a 8% en peso de por lo menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en polímeros del tipo de estirenos, polímeros del tipo de metacrilatos y polímeros del tipo de acrilatos. Los filamentos se pueden extrudir a través de hileras diferentes aunque preferiblemente se extruden a través de la misma hilera. Se prefiere mezclar los filamentos y después entrelazarlos para mezclarlos, y después someterlos a estirado o texturizado-estirado. Los ejemplos muestran la preparación de filamentos del tipo (II) a partir de poli(tereftalato de etileno) y poli(metacrilato de metilo) (ejemplo 1), de poliestireno (ejemplo 3) y de poli(tereftalato de tetrametileno) y poli(acrilato de etilo) (ejemplo 4). En los ejemplos no se usó poli(tereftalato de trimetileno).

La solicitud de patente JP 56-091013 describe un hilo no estirado de poliéster que contiene 0,5 a 10% en peso de un polímero estirénico que tiene un grado de polimerización de 20 o más. El alargamiento de las fibras es mayor. Los poliésteres mencionados son poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de tetrametileno), poli(tereftalato de diclohexanodimetileno) y poli(naftaleno-2,6-dicarboxilato de etileno).

La solicitud de patente JP-11-189925 describe la fabricación de fibras del tipo núcleo-envoltura que comprenden poli(tereftalato de trimetileno) como componente de la envoltura y una mezcla de polímeros que comprende 0,1 a 10% en peso, basado en el peso total de la fibra, de un polímero del tipo de poliestireno. De acuerdo con esta solicitud, los procesos para suprimir la orientación molecular añadiendo polímeros de punto de reblandecimiento bajo, como poliestireno, no son eficientes. (Se indica como referencia la solicitud JP 56-091013 y otras solicitudes de patente). La solicitud de patente JP 11-189925 especifica que el polímero de punto de fusión bajo, presente en la capa de la superficie, causa a veces unión por fusión cuando se somete a un tratamiento como falsa torsión (conocido también como "texturización"). Otros problemas mencionados incluyen turbiedad, irregularidades del color, irregularidades del mezclado y rotura del hilo. De acuerdo con esta solicitud, el núcleo contiene poliestireno y la envoltura no. El ejemplo 1 describe la preparación de una fibra con una envoltura de poli(tereftalato de trimetileno) y un núcleo de una mezcla de poliestireno y poli(tereftalato de trimetileno), con un contenido total de 4,5% en peso de poliestireno en la fibra. Finalmente, también se describen procesos para fabricar filamentos de PTT en las solicitudes de patente US 2002/017735 y WO 01/11117.

Es deseable incrementar la productividad en la fabricación de hilos de poli(tereftalato de trimetileno), en particular de hilos parcialmente orientados, hilos simples estirados e hilos de filamentos continuos voluminosos, y en la fabricación de fibras cortadas, usando un proceso de hilado a alta velocidad, sin deterioro de las propiedades de los hilos y filamentos. También es deseable que estos hilos sean útiles para preparar productos, como hilos texturizados, tejidos y alfombras, bajo condiciones iguales o similares a las usadas para hilos de poli(tereftalato de trimetileno) preparados a velocidades menores.

Compendio de la invención

Esta invención se refiere a un proceso de acuerdo con la reivindicación 1.

Preferiblemente la mezcla comprende 90 a 99,9% en peso del poli(tereftalato de trimetileno) y 10 a 0,1% en peso del polímero de estireno (porcentajes referidos a peso de cada polímero en la mezcla de polímeros).

En otra realización preferida, la mezcla de polímeros comprende 70 a 99,9% en peso del poli(tereftalato de trimetileno), 5 a 0,5% en peso del polímero de estireno y, opcionalmente, hasta 29,5% en peso de otros poliésteres (porcentajes referidos a peso de cada polímero en la mezcla de polímeros).

ES 2 324 778 T3

Lo más preferiblemente, la mezcla comprende aproximadamente 2 a aproximadamente 0,5% del polímero de estireno (porcentaje referido a peso del polímero de estireno en la mezcla de polímeros).

5 Más preferiblemente, la mezcla comprende aproximadamente 95 a aproximadamente 99,5% del poli(tereftalato de trimetileno) y aproximadamente 2 a aproximadamente 0,5% del polímero de estireno (porcentajes referidos a peso de cada polímero en la mezcla de polímeros).

10 Preferiblemente los filamentos de varios constituyentes son filamentos de dos constituyentes que comprenden aproximadamente 98 a aproximadamente 99,5% de poli(tereftalato de trimetileno) y aproximadamente 2 a aproximadamente 0,5% de polímero de estireno (porcentajes referidos a peso de cada polímero en los filamentos).

Preferiblemente el polímero de estireno se selecciona del grupo que consiste en poliestireno, poliestirenos sustituidos con alquilo o arilo y polímeros de estireno y otros componentes.

15 Más preferiblemente, el polímero de estireno se selecciona del grupo que consiste en poliestireno, poliestirenos sustituidos con alquilo o arilo preparados a partir de α -metilestireno, p-metoxiestireno, viniltolueno, haloestireno y dihaloestireno (preferiblemente cloroestireno y dicloroestireno), copolímeros y mezclas de estireno-butadieno, copolímeros y mezclas de estireno-acrilonitrilo, terpolímeros y mezclas de estireno-acrilonitrilo-butadieno, terpolímeros y mezclas de estireno-butadieno-estireno, copolímeros, terpolímeros y mezclas de estireno-isopreno y mezclas de los mismos. Aún más preferiblemente, el polímero de estireno se selecciona del grupo que consiste en poliestireno, poliestireno sustituido con metilo, etilo, propilo, metoxi, etoxi, propoxi y cloro, copolímero de estireno-butadieno y mezclas de los mismos. Y aún más preferiblemente, el polímero de estireno se selecciona del grupo que consiste en poliestireno, α -metilpoliestireno, copolímeros de estireno-butadieno y mezclas de los mismos. Lo más preferiblemente, el polímero de estireno es poliestireno.

25 Preferiblemente el peso molecular medio numérico del polímero de estireno es por lo menos aproximadamente 50.000, más preferiblemente por lo menos aproximadamente 75.000, aún más preferiblemente por lo menos aproximadamente 100.000 y lo más preferiblemente aproximadamente 120.000. Preferiblemente el peso molecular medio numérico del polímero de estireno es hasta aproximadamente 300.000, más preferiblemente hasta aproximadamente 200.000.

30 En realizaciones preferidas, la mezcla comprende además por lo menos un componente seleccionado del grupo que consiste en hexametildiamina, poliamidas, deslustrantes, agentes de nucleación, estabilizadores térmicos, aumentadores de la viscosidad, blanqueantes ópticos, pigmentos y agentes antioxidantes. Sin embargo, la mezcla se puede preparar sin cualquiera de estos componentes adicionales.

35 El hilo de varios filamentos es un hilo parcialmente orientado. El hilado comprende extrudir la mezcla de polímeros a través de una hilera a una velocidad de hilado de por lo menos aproximadamente 3.000 m/min. En otra realización preferida, el hilo de varios filamentos comprende filamentos de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2,5 dpf. Preferiblemente, estos procesos comprenden entrelazar y bobinar los filamentos. Los hilos parcialmente orientados se usan para preparar hilos texturizados.

40 En otra realización preferida, el hilo de varios filamentos es un hilo simple estirado y el proceso comprende estirar los filamentos a una velocidad de estirado, medida en el rodillo al final de la etapa de estirado, de aproximadamente 2.000 a aproximadamente 8.000 m/min. Preferiblemente la transformación de los filamentos de varios constituyentes en hilo simple estirado de varios filamentos de poli(tereftalato de trimetileno) comprende estirar, recocer, entrelazar y bobinar los filamentos.

45 En otra realización preferida, el hilo de varios filamentos es un hilo de filamentos continuos voluminosos. Preferiblemente, en esta realización el proceso comprende estirar, recocer, hinchar, entrelazar (que se puede realizar en una misma etapa junto con el hinchamiento o en una etapa distinta posterior), relajar opcionalmente y bobinar los filamentos.

50 Otra realización preferida se refiere al proceso que comprende además cortar el hilo de varios filamentos en fibras cortadas.

55 El polímero disperso de estireno tiene una sección transversal con un tamaño medio preferiblemente menor que aproximadamente 1.000 nm, más preferiblemente menor que aproximadamente 500 nm, aún más preferiblemente menor que aproximadamente 200 nm y lo más preferiblemente menor que aproximadamente 100 nm.

60 Preferiblemente el polímero de estireno está muy bien disperso por todos los filamentos.

Preferiblemente el polímero de estireno está disperso de modo sustancialmente uniforme por todos los filamentos.

65 Se pueden fabricar telas (por ejemplo, tejidas, no tejidas o trenzadas) y alfombras a partir de los hilos producidos por la invención.

La invención permite la fabricación de filamentos que se pueden usar en operaciones posteriores de procesamiento bajo condiciones similares a las usadas con hilos preparados a velocidades menores. En consecuencia, la invención se refiere a un proceso para preparar hilo de varios filamentos de poli(tereftalato de trimetileno), proceso que comprende hilar a una velocidad de por lo menos 3.000 m/min y procesar una mezcla que comprende poli(tereftalato de trimetileno) y aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10% en peso de otro polímero (porcentaje referido a peso de este otro polímero en la mezcla de polímeros) para formar hilo de varios filamentos de poli(tereftalato de trimetileno), en el que el hilo de varios filamentos de poli(tereftalato de trimetileno) tiene un alargamiento y una tenacidad dentro del 20% del alargamiento y la tenacidad de un hilo de varios filamentos de poli(tereftalato de trimetileno) que sólo difiere del hilo de varios filamentos de poli(tereftalato de trimetileno) en que no contiene el otro polímero y que se prepara de la misma manera excepto que se hila a una velocidad de 2.500 m/min y se procesa a velocidades que se corresponden con la velocidad de hilado. Esta invención se refiere también a otros tipos de hilos descritos en la presente memoria (por ejemplo, hilos simples estirados e hilos de filamentos continuos voluminosos) preparados con dichos resultados.

Otras preferencias se describen más adelante.

La invención permite incrementar la productividad en el hilado de hilos de poli(tereftalato de trimetileno), particularmente en la fabricación de hilos parcialmente orientados, hilos simples estirados, hilos de filamentos continuos voluminosos y fibras cortadas, usando un proceso con alta velocidad de hilado. Sorprendentemente, los hilos resultantes son útiles en la preparación de productos, como hilos texturizados, tejidos y alfombras, bajo condiciones iguales o similares a las usadas en el caso de hilos de poli(tereftalato de trimetileno) preparados a velocidades menores. Además, se ha encontrado que los hilos de varios filamentos de varios constituyentes, con el polímero de estireno disperso uniformemente por todos los filamentos y preparados a velocidades altas, son estables, tienen buenas propiedades físicas y pueden ser teñidos uniformemente. Otros resultados se describen más adelante.

Compendio de las figuras

La figura 1 es una micrografía electrónica que muestra una sección transversal radial de un filamento que comprende poli(tereftalato de trimetileno) y polímero de estireno de acuerdo con esta invención.

La figura 2 es una micrografía electrónica que muestra una imagen longitudinal de un filamento que comprende poli(tereftalato de trimetileno) y polímero de estireno de acuerdo con esta invención.

Descripción detallada de la invención

Se ha desarrollado un proceso para producir hilos de poli(tereftalato de trimetileno), en particular hilos parcialmente orientados, a velocidades de hilado altas. Las ventajas de la invención se obtienen usando una mezcla que comprende poli(tereftalato de trimetileno) y polímero de estireno.

El término “poli(tereftalato de trimetileno)” (“3GT” o “PTT”) comprende homopolímeros y copolímeros que contienen por lo menos 70% en moles de unidades repetitivas de tereftalato de trimetileno y mezclas de polímeros que contienen por lo menos 70% en moles de los homopolímeros o copoliésteres. El poli(tereftalato de trimetileno) preferido contiene por lo menos 85% en moles, más preferiblemente por lo menos 90% en moles, aún más preferiblemente por lo menos 95% en moles o por lo menos 98% en moles y lo más preferiblemente aproximadamente 100% en moles de unidades repetitivas de tereftalato de trimetileno.

Ejemplos de copolímeros incluyen copoliésteres preparados usando 3 o más reaccionantes, que tienen cada uno dos grupos formadores de éster. Por ejemplo, se puede usar un copolímero de tereftalato de trimetileno en el que el comonomero usado para preparar el copoliéster se selecciona del grupo que consiste en ácidos dicarboxílicos alifáticos lineales, cíclicos y ramificados que tienen 4-12 átomos de carbono (por ejemplo, ácido butanodioico, ácido pentanodioico, ácido hexanodioico, ácido dodecanodioico y ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico); ácidos dicarboxílicos aromáticos distintos del ácido tereftálico y que tienen 8-12 átomos de carbono (por ejemplo, ácido isoftálico y ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico); dioles alifáticos lineales, cíclicos y ramificados distintos del 1,3-propanodiol y que tienen 2-8 átomos de carbono (por ejemplo, etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,4-butanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol y 1,4-ciclohexanodiol); y éter-glicoles alifáticos y aromáticos que tienen 4-10 átomos de carbono [por ejemplo, hidroquinona-bis(2-hidroxietil) éter o un poli(etilén éter)-glicol que tiene un peso molecular menor que aproximadamente 460, incluido el dietilén éter-glicol]. El comonomero está presente en el copoliéster típicamente a un nivel en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 15% en moles y puede estar presente en cantidades de hasta 30% en moles.

El poli(tereftalato de trimetileno) puede contener cantidades menores de otros comonomeros y estos comonomeros se seleccionan usualmente de modo que no tengan un efecto negativo significativo sobre las propiedades. Estos otros comonomeros incluyen 5-sulfoisofthalato sódico, por ejemplo, a un nivel en el intervalo de aproximadamente 0,2 a 5% en moles. Para control de la viscosidad se pueden incorporar cantidades muy pequeñas de comonomeros trifuncionales, por ejemplo, ácido trimelítico.

El poli(tereftalato de trimetileno) se puede mezclar con hasta 30% en moles de otros polímeros. Ejemplos son polímeros preparados a partir de dioles, como los descritos anteriormente. Los poli(tereftalatos de trimetileno) preferidos contienen por lo menos 85% en moles, más preferiblemente por lo menos 90% en moles, aún más preferiblemente

ES 2 324 778 T3

por lo menos 95% o por lo menos 98% en moles y lo más preferiblemente aproximadamente 100% en moles de poli(tereftalato de trimetileno).

La viscosidad intrínseca del poli(tereftalato de trimetileno) de la invención es por lo menos aproximadamente 0,70 dl/g, preferiblemente por lo menos aproximadamente 0,80 dl/g, más preferiblemente por lo menos aproximadamente 0,90 dl/g y lo más preferiblemente por lo menos aproximadamente 1,0 dl/g. La viscosidad intrínseca de la composición del poliéster de la invención es preferiblemente hasta aproximadamente 2,0 dl/g, más preferiblemente hasta aproximadamente 1,5 dl/g y lo más preferiblemente hasta aproximadamente 1,2 dl/g.

El peso molecular medio numérico (Mn) del poli(tereftalato de trimetileno) es preferiblemente por lo menos aproximadamente 10.000, más preferiblemente por lo menos aproximadamente 20.000, y es preferiblemente aproximadamente 40.000 o menos, más preferiblemente aproximadamente 25.000 o menos. El peso molecular medio numérico preferido depende del poli(tereftalato de trimetileno) usado y de los aditivos o modificadores presentes en la mezcla, así como de las propiedades del polímero de estireno.

Se describen poli(tereftalatos de trimetileno) y técnicas preferidas para su fabricación en las patentes de los Estados Unidos 5.015.789, 5.276.201, 5.284.979, 5.334.778, 5.364.984, 5.364.987, 5.391.263, 5.434.239, 5.510.454, 5.504.122, 5.532.333, 5.532.404, 5.540.868, 5.633.018, 5.633.362, 5.677.415, 5.686.276, 5.710.315, 5.714.262, 5.730.913, 5.763.104, 5.774.074, 5.786.443, 5.811.496, 5.821.092, 5.830.982, 5.840.957, 5.856.423, 5.962.745, 5.990.265, 6.235.948, 6.245.844, 6.255.442, 6.277.289, 6.281.325, 6.312.805, 6.325.945, 6.331.421, 6.350.895 y 6.353.062, en las solicitudes de patente US 2002/0132962 A1, EP 998 440, WO 00/14041 y WO 98/57913, en H. L. Traub, "Synthese und textilchemische Eigenschaften des Poly-Trimethyleneterephtalats", Disertación en la Universidad de Stuttgart (1994), y en S. Schauhoff, "New Developments in the Production of Poly(trimethylene terephtalate) (PTT)", Man-Made Fiber Year Book (septiembre de 1996). Los poli(tereftalatos de trimetileno) útiles como poliéster de la invención se pueden adquirir comercialmente de E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, bajo la marca comercial "Sonora".

"Polímero de estireno" significa poliestireno y sus derivados. Preferiblemente el polímero de estireno se selecciona del grupo que consiste en poliestireno, poliestirenos sustituidos con alquilo o arilo y polímeros de estireno y varios componentes. En la presente memoria, "de varios componentes" incluye copolímeros, terpolímeros, tetrapolímeros, etc. y mezclas.

Más preferiblemente, el polímero de estireno se selecciona del grupo que consiste en poliestireno, poliestirenos sustituidos con alquilo o arilo preparados a partir de α -metilestireno, p-metoxiestireno, viniltolueno, haloestireno y dihaloestireno (preferiblemente cloroestireno y dicloroestireno), copolímeros y mezclas de estireno-butadieno, copolímeros y mezclas de estireno-acrilonitrilo, terpolímeros y mezclas de estireno-acrilonitrilo-butadieno, terpolímeros y mezclas de estireno-butadieno-estireno, copolímeros, terpolímeros y mezclas de estireno-isopreno y mezclas de los mismos. Aún más preferiblemente, el polímero de estireno se selecciona del grupo que consiste en poliestireno, poliestireno sustituido con metilo, etilo, propilo, metoxi, etoxi, propoxi y cloro, copolímero de estireno-butadieno y mezclas de los mismos. Y aún más preferiblemente, el polímero de estireno se selecciona del grupo que consiste en poliestireno, α -metilpoliestireno, copolímeros de estireno-butadieno y mezclas de los mismos. Lo más preferiblemente, el polímero de estireno es poliestireno.

El peso molecular medio numérico del polímero de estireno es por lo menos aproximadamente 5.000, preferiblemente por lo menos aproximadamente 50.000, más preferiblemente por lo menos aproximadamente 75.000, aún más preferiblemente por lo menos aproximadamente 100.000 y lo más preferiblemente por lo menos aproximadamente 120.000. El peso molecular medio numérico del polímero de estireno es preferiblemente hasta aproximadamente 300.000, más preferiblemente hasta aproximadamente 200.000 y lo más preferiblemente hasta aproximadamente 150.000.

Los poliestirenos útiles pueden ser isotácticos, atácticos o sindiotácticos y, con peso molecular alto, se prefieren poliestirenos atácticos. Los polímeros de estireno útiles en esta invención se pueden adquirir comercialmente de muchos suministradores, incluidos Dow Chemical Co. (Midland, MI), BASF (Mount Olive, NJ) y Sigma-Aldrich (Saint Louis, MO).

Preferiblemente el poli(tereftalato de trimetileno) y el polímero de estireno se mezclan en estado fundido y después se extruden y cortan en gránulos. (A este respecto, el término "gránulos" se usa genéricamente y con independencia de la forma, por lo que incluye productos denominados a veces "astillas", "escamas", etc.). Los gránulos se pueden volver a fundir y extrudir en filamentos. El término "composición" se refiere a los gránulos antes de ser fundidos de nuevo y el término "mezcla" se refiere a los gránulos una vez fundidos de nuevo. En la discusión de los pesos relativos del poli(tereftalato de trimetileno), polímero de estireno y otros componentes descritos en la presente memoria, se aplican los mismos porcentajes tanto a la mezcla como a la composición aunque se debe reconocer fácilmente que diversos métodos de preparar filamentos pueden implicar añadir componentes a la mezcla o composición y, por lo tanto, en algunas instalaciones pueden variar los porcentajes en peso pero la proporción de poli(tereftalato de trimetileno) a polímero de estireno debe ser la misma. Por conveniencia, en la presente memoria la referencia será a la cantidad de polímero en la mezcla excepto cuando la referencia específica sea a la mezcla antes de volver a fundirla.

La mezcla de polímeros comprende poli(tereftalato de trimetileno) y un polímero de estireno. En algunos casos, estos serán los dos únicos componentes de la mezcla y totalizarán 100% en peso. Sin embargo, en muchos casos la mezcla puede tener otros ingredientes, como otros polímeros, aditivos, etc. y, por lo tanto, el total del poli(tereftalato de trimetileno) y el poliestireno no será 100% en peso.

La mezcla de polímeros comprende preferiblemente por lo menos aproximadamente 70%, más preferiblemente por lo menos aproximadamente 80%, aún más preferiblemente por lo menos aproximadamente 85%, más preferiblemente por lo menos aproximadamente 90%, lo más preferiblemente por lo menos aproximadamente 95% y, en algunos casos, aún más preferiblemente por lo menos 98% de poli(tereftalato de trimetileno) (porcentajes referidos a peso de este polímero en la mezcla de polímeros). La mezcla contiene preferiblemente hasta aproximadamente 99,9% de poli(tereftalato de trimetileno).

La mezcla de polímeros comprende preferiblemente por lo menos aproximadamente 0,1%, más preferiblemente por lo menos aproximadamente 0,5% de un polímero de estireno (porcentajes referidos a peso de este polímero en la mezcla de polímeros). La mezcla comprende preferiblemente hasta aproximadamente 10%, más preferiblemente hasta aproximadamente 5%, aún más preferiblemente hasta aproximadamente 2% y lo más preferiblemente hasta aproximadamente 1,5% de un polímero de estireno (porcentajes referidos a peso de este polímero en la mezcla de polímeros). En muchos casos, se prefiere aproximadamente 0,8 a aproximadamente 1% de polímero de estireno (porcentajes referidos a peso de este polímero en la mezcla de polímeros). La referencia a polímero de estireno significa por lo menos un polímero de estireno, porque se pueden usar dos o más polímeros de estireno, y la cantidad referida es una indicación de la cantidad total de polímero(s) de estireno usada en la mezcla de polímeros.

El poli(tereftalato de trimetileno) puede ser una composición de poliéster teñible por un colorante ácido. El poli(tereftalato de trimetileno) puede comprender una amina secundaria o una sal de una amina secundaria en una cantidad eficaz para promover la capacidad de las composiciones de poliéster de ser teñidas por un colorante ácido. Preferiblemente la amina secundaria está presente en la composición de polímeros en una cantidad de por lo menos aproximadamente 0,5% en moles, más preferiblemente de por lo menos 1% en moles. La amina secundaria está presente en la composición de polímeros en una cantidad preferiblemente de aproximadamente 15% en moles o menos, más preferiblemente de aproximadamente 10% en moles o menos y lo más preferiblemente de aproximadamente 15% en moles o menos, más preferiblemente de aproximadamente 10% en moles o menos y lo más preferiblemente de aproximadamente 5% en moles o menos (porcentajes referidos al peso de la composición). Las composiciones de poli(tereftalato de trimetileno) teñibles por un colorante ácido pueden comprender poli(tereftalato de trimetileno) y un aditivo polimérico basado en una amina terciaria. El aditivo polimérico se prepara a partir de (i) una triamina que contiene unidad(es) de amina secundaria o de sal de amina secundaria y (ii) una o más de otras unidades de monómeros y/o polímeros. Un aditivo polimérico preferido comprende una poliamida seleccionada del grupo que consiste en poli(imino[bis(alquileo)]-tereftalamida), -isofaltamida y 1,6-naftalamida. El poli(tereftalato de trimetileno) útil en esta invención también puede ser una composición teñida o teñible catiónicamente, como las descritas en la patente de los Estados Unidos 6.312.805, o composiciones teñidas o que contienen un colorante.

Se pueden añadir otros aditivos poliméricos al poli(tereftalato de trimetileno), polímero de estireno, mezcla de polímeros, etc., para mejorar la resistencia, facilitar el proceso posterior de extrusión o proporcionar otros beneficios. Por ejemplo, se puede añadir hexametilendiamina en cantidades menores (de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5% en moles) para añadir resistencia y facilidad de procesamiento a las composiciones de poliéster teñibles por un colorante ácido de la invención. Se pueden añadir poliamidas, como náilon 6 o náilon 6.6, en cantidades menores (de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5% en moles) para añadir resistencia y facilidad de procesamiento a las composiciones de poliéster teñibles por un colorante ácido de la invención. También se puede añadir un agente de nucleación, preferiblemente 0,005 a 2% en peso de la sal monosódica de un ácido dicarboxílico, seleccionada del grupo que consiste en tereftalato monosódico, naftalenodicarboxilato monosódico e isofaltalato monosódico, como se describe en la patente de los Estados Unidos 6.245.844.

Si se desea, la mezcla o composición de poli(tereftalato de trimetileno) y polímero de estireno puede contener aditivos, por ejemplo, deslustrantes, agentes de nucleación, estabilizadores térmicos, aumentadores de la viscosidad, blanqueantes ópticos, pigmentos y antioxidantes. Se puede añadir dióxido de titanio u otros pigmentos al poli(tereftalato de trimetileno), a la mezcla o en la fabricación de las fibras. (Véanse, por ejemplo, las patentes de los Estados Unidos 3.671.379, 5.798.433 y 5.340.909 y las solicitudes de patente EP 699 700, EP 847 960 y WO 00/26301).

La mezcla de polímeros se puede obtener por cualquier técnica conocida, incluidos mezclado físico y mezclado en estado fundido. Preferiblemente el poli(tereftalato de trimetileno) y polímero de estireno se mezclan en estado fundido. Más específicamente, el poli(tereftalato de trimetileno) y polímero de estireno se mezclan y calientan a una temperatura suficiente para formar una mezcla y, después de enfriar, la mezcla se transforma en un artículo conformado, como gránulos. El poli(tereftalato de trimetileno) y polímero de estireno se pueden transformar en una mezcla de muchas maneras diferentes. Por ejemplo, se puede (a) mezclar y calentar simultáneamente, (b) premezclar en un aparato distinto antes del calentamiento o (c) calentar y después mezclar. Como ejemplo, la mezcla de polímeros se puede preparar por inyección en una línea de transferencia. El mezclado, calentamiento y transformación se puede realizar con equipo convencional diseñado para este fin, como extrusoras, mezcladoras Banbury, etc. La temperatura debe ser superior a los puntos de fusión de cada componente pero inferior a la temperatura más baja de descomposición y, en consecuencia, debe ser ajustada para cualquier composición particular de poli(tereftalato de trimetileno) y poliestireno. La temperatura está típicamente en el intervalo de aproximadamente 200 a aproximadamente 270°C.

ES 2 324 778 T3

y lo más preferiblemente es por lo menos aproximadamente 250°C y preferiblemente hasta aproximadamente 260°C, dependiendo de la composición particular de poliestireno de la invención.

“Filamento de varios constituyentes” significa un filamento formado de por lo menos dos polímeros, uno de los cuales forma una fase continua y los otros están en una o más fases discontinuas dispersas por toda la fibra, y en el que los por lo menos dos polímeros se extruden mezclados en la misma extrusora. El polímero de estireno forma una fase discontinua y está muy bien disperso por todos los filamentos. Se puede ver que el polímero de estireno está disperso de modo sustancialmente uniforme por todas las fibras. El término “de dos constituyentes” se refiere al caso en el que las únicas fases del filamento son el poli(tereftalato de trimetileno) y el polímero de estireno. Se excluye específicamente de esta definición fibras de dos componentes y de varios componentes, como fibras del tipo de núcleo-envoltura o yuxtapuestas lado a lado, hechas de dos tipos diferentes de polímeros o de dos polímeros iguales que tienen características diferentes en cada región. Esta definición no excluye que otros polímeros estén dispersos en la fibra y que estén presentes aditivos y otros ingredientes.

El polímero de estireno está muy bien disperso por toda la matriz constituida por el poli(tereftalato de trimetileno). Preferiblemente el polímero disperso de estireno tiene una sección transversal con un tamaño medio menor que aproximadamente 1.000 nm, más preferiblemente menor que aproximadamente 500 nm, aún más preferiblemente menor que aproximadamente 200 nm y lo más preferiblemente menor que aproximadamente 100 nm, pudiendo ser la sección transversal tan pequeña como aproximadamente 1 nm. “Tamaño de la sección transversal” se refiere al tamaño medido de una imagen radial de un filamento, como la mostrada en la figura 1.

Se describen hilos parcialmente orientados de poli(tereftalato de trimetileno) en las patentes de los Estados Unidos 6.287.688 y 6.333.106 y en la solicitud de patente de los Estados Unidos 2001/30378 A1. En estas referencias se describen las etapas básicas de la fabricación de hilos parcialmente orientados, que incluyen el hilado, entrelazado y bobinado de filamentos de poli(tereftalato de trimetileno). Esta invención puede ser realizada usando esas etapas u otras etapas usadas convencionalmente para fabricar hilos de poliéster parcialmente orientados. Sin embargo, proporciona la ventaja de realizar el proceso a velocidades mayores.

Preferiblemente, antes del hilado, la mezcla se calienta a temperaturas superiores al punto de fusión del poli(tereftalato de trimetileno) y del polímero de estireno y se extrude a través de una hilera a una temperatura de aproximadamente 235 a aproximadamente 295°C, preferiblemente de por lo menos aproximadamente 250°C, preferiblemente de hasta aproximadamente 290°C y lo más preferiblemente de hasta aproximadamente 270°C. Temperaturas mayores son útiles con un tiempo de residencia bajo.

Los hilos parcialmente orientados son hilos de varios filamentos. Los hilos (conocidos también como “haces”) comprenden preferiblemente por lo menos aproximadamente 10 filamentos, aún más preferiblemente por lo menos aproximadamente 25 filamentos, y típicamente pueden contener hasta aproximadamente 150 filamentos o más, preferiblemente hasta aproximadamente 100 filamentos, más preferiblemente hasta aproximadamente 80 filamentos. Son comunes hilos que contienen 34, 48, 68 ó 72 filamentos. Los hilos tienen típicamente un denier total de por lo menos aproximadamente 5, preferiblemente de por lo menos aproximadamente 20, preferiblemente de por lo menos aproximadamente 50 y hasta aproximadamente 1.500 o más, preferiblemente hasta aproximadamente 250.

Los filamentos son preferiblemente de por lo menos aproximadamente 0,5 dpf, más preferiblemente de por lo menos aproximadamente 1 dpf y hasta aproximadamente 10 dpf o más, más preferiblemente de hasta aproximadamente 7 dpf. Los filamentos típicos son de aproximadamente 3 a 8 dpf y los filamentos finos son de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2,5 dpf.

Las velocidades de hilado pueden variar de 3.000 a 8.000 m/min o más. Una ventaja de esta invención es que se pueden hilar hilos parcialmente orientados de poli(tereftalato de trimetileno) con equipo usado anteriormente para hilar hilos parcialmente orientados de poli(tereftalato de trimetileno) por lo que las velocidades de hilado pueden ser preferiblemente de hasta aproximadamente 4.000 m/min, más preferiblemente de hasta aproximadamente 3.500 m/min. Se prefiere usar velocidades de hilado de aproximadamente 3.200 m/min para hilar hilos parcialmente orientados de poli(tereftalato de trimetileno).

La invención se discute principalmente con filamentos típicos de 3 a 7 dpf. En el caso de filamentos finos, las velocidades de hilado son menores. Por ejemplo, actualmente se hilan hilos de varios filamentos de poli(tereftalato de trimetileno) a menos de 2.000 m/min mientras que, con la invención, se pueden hilar a velocidades mayores, como 3.000 m/min o más.

Usualmente los hilos parcialmente orientados se bobinan para formar una bobina y se pueden usar para fabricar tejidos o se pueden procesar más para transformarlos en otros tipos de hilos, como hilos texturizados. También se pueden almacenar en un tambor antes de transformarlos en tejidos o procesarlos más o se pueden usar directamente sin formar una bobina ni almacenarlos.

También, usando la invención, se pueden preparar ventajosamente hilos simples estirados, conocidos también como “hilos totalmente estirados”. Las etapas preferidas de la fabricación de hilos simples estirados, que incluyen hilado, estirado, opcional y preferiblemente recocado, opcionalmente entrelazado, y bobinado de filamentos de poli(tereftalato de trimetileno), son similares a las usadas para preparar hilos de poli(tereftalato de trimetileno).

ES 2 324 778 T3

Una ventaja de esta invención es que el proceso se puede realizar a velocidades mayores que cuando no se usan los polímeros de esta invención.

5 Otra ventaja de esta invención es que se pueden preparar hilos simples estirados usando relaciones de estirado mayores que con el propio poli(tereftalato de trimetileno). Esto se puede hacer usando una velocidad de hilado menor que la normal y estirando después a las velocidades usadas anteriormente. Cuando se realiza este proceso, hay menos roturas que las producidas anteriormente.

10 Preferiblemente, antes del hilado, la mezcla se calienta a una temperatura superior al punto de fusión del poli(tereftalato de trimetileno) y del polímero de estireno y se extrude a través de una hilera a una temperatura de aproximadamente 235 a aproximadamente 295°C, preferiblemente de por lo menos aproximadamente 250°C y de hasta aproximadamente 290°C, lo más preferiblemente de hasta aproximadamente 270°C. Temperaturas mayores son útiles con un tiempo de residencia bajo.

15 Estos hilos son también hilos de varios filamentos. Los hilos (conocidos también como “haces”) comprenden preferiblemente aproximadamente 10 filamentos, aún más preferiblemente por lo menos aproximadamente 25 filamentos, y típicamente pueden contener hasta aproximadamente 150 filamentos o más, preferiblemente hasta aproximadamente 100 filamentos, más preferiblemente hasta aproximadamente 80 filamentos. Son comunes hilos que contienen 34, 48, 68 ó 72 filamentos. Los hilos tienen típicamente un denier total de por lo menos aproximadamente 5, preferiblemente de por lo menos aproximadamente 20, preferiblemente de por lo menos aproximadamente 50 y hasta aproximadamente 1.500 o más, preferiblemente de hasta aproximadamente 250.

20 Los filamentos son preferiblemente de por lo menos aproximadamente 0,1 dpf, más preferiblemente de por lo menos aproximadamente 0,5 dpf, más preferiblemente de por lo menos aproximadamente 0,8 dpf y hasta aproximadamente 10 dpf o más, más preferiblemente de hasta aproximadamente 5 dpf y lo más preferiblemente de hasta aproximadamente 3 dpf.

30 La relación de estirado es por lo menos 1,01, preferiblemente por lo menos aproximadamente 1,2 y más preferiblemente por lo menos aproximadamente 1,3. La relación de estirado es preferiblemente de hasta aproximadamente 5, más preferiblemente de hasta aproximadamente 3 y lo más preferiblemente de hasta aproximadamente 2,5.

35 Las velocidades de estirado (medidas en el rodillo al final de la etapa de estirado) pueden ser aproximadamente 2.000 m/min o más, preferiblemente por lo menos aproximadamente 3.000 m/min, más preferiblemente por lo menos aproximadamente 3.200 m/min y preferiblemente de hasta aproximadamente 8.000 m/min, más preferiblemente de hasta aproximadamente 7.000 m/min.

Usualmente los hilos simples estirados se bobinan para formar una bobina y se pueden usar para fabricar tejidos o procesar más en otros tipos de hilos, como hilos texturizados.

40 Se pueden preparar hilos texturizados a partir de hilos parcialmente orientados o de hilos simples estirados. La diferencia principal es que los hilos parcialmente orientados requieren usualmente un estirado mientras que los hilos simples estirados ya han sido estirados.

45 Las patentes de los Estados Unidos 6.287.688 y 6.333.106 y la solicitud de patente de los Estados Unidos 2001/30378 A1 describen las etapas básicas de la fabricación de hilos texturizados a partir de hilos parcialmente orientados. Esta invención puede ser realizada usando esas etapas u otras etapas usadas convencionalmente para la fabricación de hilos de poliéster parcialmente orientados. Las etapas básicas incluyen desenrollar de la bobina el hilo, estiramiento, torsión, fijación térmica, destorsión y bobinado. La texturización imparte ondulación por torsión, fijación térmica y destorsión por el proceso conocido comúnmente como texturización por falsa torsión. La texturización por falsa torsión se controla cuidadosamente para evitar rotura excesiva de los hilos y filamentos.

50 Un proceso preferido para falsa torsión por fricción, descrito en las patentes de los Estados Unidos 6.287.688 y 6.333.106 y en la solicitud de patente de los Estados Unidos 2001/30378 A1, comprende calentar a una temperatura entre 140 y 220°C el hilo parcialmente orientado, retorcer el hilo usando un dispositivo de inserción de la torsión de modo que en la región entre el dispositivo de inserción de la torsión y la entrada al calentador el hilo tenga un ángulo de torsión de aproximadamente 46 a 52° y bobinar el hilo en una bobinadora.

60 Cuando se preparan a partir de hilo simple estirado, el proceso es el mismo excepto que el estirado se reduce a un nivel muy bajo (por ejemplo, la relación de estirado puede ser tan baja como 1,01).

65 Estos hilos de varios filamentos (conocidos también como “haces”) comprenden el mismo número de filamentos que los hilos parcialmente orientados y los hilos simples estirados de los que se fabrican. Así, comprenden preferiblemente por lo menos aproximadamente 10 filamentos, aún más preferiblemente por lo menos aproximadamente 25 filamentos, y típicamente pueden contener hasta aproximadamente 150 filamentos o más, preferiblemente hasta aproximadamente 100 filamentos, más preferiblemente hasta aproximadamente 80 filamentos. Los hilos tienen típicamente un denier total de por lo menos aproximadamente 1, más preferiblemente de por lo menos aproximadamente 20, preferiblemente de por lo menos aproximadamente 50, y hasta aproximadamente 1.500 o más, preferiblemente hasta aproximadamente 250.

ES 2 324 778 T3

Los filamentos son preferiblemente de por lo menos aproximadamente 0,1 dpf, más preferiblemente de por lo menos aproximadamente 0,5 dpf, más preferiblemente de por lo menos aproximadamente 0,8 dpf, y de hasta aproximadamente 10 dpf o más, más preferiblemente de hasta aproximadamente 5 dpf y lo más preferiblemente de hasta aproximadamente 3 dpf.

5 Cuando se preparan a partir de hilos parcialmente orientados, la relación de estirado es por lo menos 1,01, preferiblemente por lo menos aproximadamente 1,2 y más preferiblemente por lo menos aproximadamente 1,3. La relación de estirado es preferiblemente de hasta aproximadamente 5, más preferiblemente de hasta aproximadamente 3 y lo más preferiblemente de hasta aproximadamente 2,5. Las velocidades de estirado (medidas en el rodillo al final de la
10 etapa de estirado) pueden ser de aproximadamente 50 a aproximadamente 1.200 m/min o más, y es preferiblemente de por lo menos aproximadamente 300 m/min y preferiblemente de hasta aproximadamente 1.000 m/min.

15 Cuando se preparan a partir de hilos simples estirados, las velocidades (medidas en la primera polea con la que contacta la fibra) pueden ser de aproximadamente 50 a aproximadamente 1.200 m/min o más, preferiblemente de por lo menos aproximadamente 300 m/min y preferiblemente de hasta aproximadamente 800 m/min.

Una ventaja principal de esta invención es que se pueden preparar hilos texturizados bajo condiciones operativas iguales o similares a las usadas con hilos de poli(tereftalato de trimetileno) parcialmente orientados o estirados preparados a condiciones más lentas.

20 En las patentes de los Estados Unidos 5.645.782, 6.109.015 y 6.113.825 y en las solicitudes de patente US 2002/147298 A1 y WO 99/19557 se describen hilos de filamentos continuos voluminosos de poli(tereftalato de trimetileno) y su fabricación. Los hilos de filamentos continuos voluminosos se usan para preparar todo tipo de alfombras, así como textiles. Las composiciones de esta invención se pueden usar para mejorar la velocidad de hilado en su
25 preparación.

Las etapas preferidas implicadas en la preparación de filamentos continuos voluminosos incluyen hilado [por ejemplo, extrusión, enfriamiento y recubrimiento (acabado) de los filamentos], estirado en una sola etapa o en varias etapas [preferiblemente con rodillos calentados, agujas calentadas o con ayuda de un fluido caliente (por ejemplo, vapor de
30 agua o aire)] a una temperatura de aproximadamente 80 a aproximadamente 200°C y con una relación de estirado de aproximadamente 3 a aproximadamente 5, preferiblemente de por lo menos aproximadamente 3,4 y preferiblemente de hasta aproximadamente 4,5, recocido a una temperatura de aproximadamente 120 a aproximadamente 200°C, hinchamiento, entrelazado (que se puede realizar en una etapa junto con el hinchamiento o en una etapa distinta posterior), opcionalmente relajación, y bobinado de los filamentos para formar una bobina para su uso posterior.

35 Con hilos de filamentos continuos voluminosos se pueden fabricar alfombras usando técnicas bien conocidas. Típicamente, se cablea un número de hilos trenzándolos juntos y se fijan térmicamente con un dispositivo, como un autoclave, Suessen o Superba®, y después se anudan formando un base primaria. Se aplica después un adhesivo de látex y una base secundaria.

40 Una ventaja principal de esta invención es que se pueden preparar alfombras bajo condiciones operativas iguales o similares a las usadas con hilos de filamentos continuos voluminosos de poli(tereftalato de trimetileno) preparados con condiciones más lentas.

45 Otra ventaja de la invención es que, debido al uso de una velocidad mayor de hilado, no es necesario disminuir la relación de estirado. Esto es, normalmente la orientación del poli(tereftalato de trimetileno) se incrementa cuando se incrementa la velocidad de hilado. Con una orientación mayor, normalmente es necesario reducir la relación de estirado. Con esta invención, se disminuye la orientación del poli(tereftalato de trimetileno) como resultado de usar el polímero de estireno, por lo que no se requiere usar una relación menor de estirado.

50 Se pueden preparar fibras cortadas y productos usando los procesos descritos en las solicitudes de patente WO 01/68962, WO 01/76923, WO 02/22925 y WO 02/22927.

55 Se pueden preparar fibras cortadas de poli(tereftalato de trimetileno) hilando en estado fundido la mezcla de poli(tereftalato de trimetileno) y poliestireno a una temperatura de aproximadamente 245 a aproximadamente 285°C para formar filamentos, enfriando los filamentos, estirando los filamentos enfriados, ondulando los filamentos estirados y cortando los filamentos en fibras cortadas que tienen preferiblemente una longitud de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 15 cm.

60 Un proceso preferido comprende: (a) proporcionar una mezcla de polímeros que comprende poli(tereftalato de trimetileno) y aproximadamente 10 a aproximadamente 0,1% de un polímero de estireno, (b) hilar en estado fundido la mezcla a una temperatura de aproximadamente 245 a aproximadamente 275°C para formar filamentos, (c) enfriar los filamentos, (d) estirar los filamentos enfriados, (e) ondular los filamentos estirados usando una onduladora mecánica a un nivel de ondulación de aproximadamente 3 a aproximadamente 12 ondulaciones por centímetro, (f)
65 relajar los filamentos ondulados a una temperatura de aproximadamente 50 a aproximadamente 120°C y (g) cortar los filamentos relajados para formar fibras cortadas que tienen preferiblemente una longitud de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 15 cm. En una realización preferida de este proceso, antes de la ondulación, los filamentos estirados se recuecen a una temperatura de aproximadamente 85 a aproximadamente 115°C. Preferiblemente el recocido se

ES 2 324 778 T3

realiza bajo tensión usando rodillos calentados. En otra realización preferida, los filamentos estirados no se recuecen antes de la ondulación.

5 Las fibras cortadas son útiles para preparar hilos textiles y telas tejidas o no tejidas y también se pueden usar como fibras de relleno y para fabricar alfombras.

Los filamentos pueden ser redondos o tener otras formas, como octolobulada, delta, de quemadura de sol, oval festoneada, trilobulada, de cuatro canales, cinta festoneada, cinta, etc. Pueden ser sólidos, huecos o de varios huecos.

10 Aunque es posible preparar más de un tipo de hilo usando una hilera, la invención se realiza preferiblemente hilando un tipo de filamento usando una hilera.

Ejemplos

15 Se presentan los ejemplos siguientes con el fin de ilustrar la invención, sin que tengan carácter limitativo. Todas las partes, porcentajes, etc. son en peso, salvo que se indique lo contrario.

Viscosidad intrínseca

20 La viscosidad intrínseca se determinó con un viscosímetro de flujo forzado Viscotek Y900 (de Viscotek Corporation, Houston, TX) usando el poli(tereftalato de trimetileno) disuelto en una mezcla 50/50 en peso de ácido trifluoroacético y cloruro de metileno, a una concentración de 0,4 g/dl y a una temperatura de 19°C, siguiendo un método automatizado basado ASTM D 5225-92. Los valores medidos de la viscosidad intrínseca se correlacionaron con valores de la viscosidad intrínseca medidos manualmente en una mezcla 60/40 en peso de fenol/1,1,2,2-tetracloroetano siguiendo ASTM D 4603-96.

Peso molecular medio numérico

30 El peso molecular medio numérico del poliestireno se calculó de acuerdo con ASTM D 5296-97. Se usó el mismo método para el poli(tereftalato de trimetileno) excepto que el estándar de calibración fue un poli(tereftalato de etileno) de aproximadamente 44.000 de peso molecular medio ponderal y hexafluoroisopropanol como disolvente.

Tenacidad y alargamiento en la rotura

35 Las propiedades físicas de los hilos de poli(tereftalato de trimetileno) indicadas en los ejemplos siguientes se midieron usando un medidor de tracción Instron modelo número 1122, de Instron Corp. Más específicamente, el alargamiento en la rotura y la tenacidad se midieron de acuerdo con ASTM D-2256.

Ensayo Leesona de contracción en madeja

40 Se usó el bien conocido ensayo Leesona de contracción en madeja para medir el índice de volumen de los hilos texturizados. Primero se determinó el número de arrollamientos necesarios usando la fórmula siguiente:

$$45 \quad \text{Número de arrollamientos} = 12.500 \text{ denier}/(\text{denier del hilo} \times 2)$$

Después se bobinó una madeja en un mandril usando el número de arrollamientos determinado por la ecuación anterior y se midió la circunferencia del mandril para los cálculos finales. A continuación, se colgó la madeja bajo una tensión de 20 gramos y se retiró del mandril la madeja (no se dejó relajar la madeja). Estando todavía la madeja bajo 50 la tensión de 20 gramos, se sumergió completamente durante 10 minutos en agua a 82°C contenida en un recipiente. Se retiró del recipiente la madeja (sin retirar el peso) y, después de dos minutos, se midió la madeja todavía con el peso de 20 gramos. La contracción de la madeja se calculó usando la fórmula:

$$55 \quad \text{Contracción de la madeja (\%)} = [(L_o - L_f)/L_o] \times 100$$

en la que L_o es la longitud original de la madeja (semicircunferencia del mandril) y L_f es la longitud final con el peso unido después del tratamiento térmico.

60 *Mezclas de polímeros*

Se prepararon mezclas de polímeros a partir de gránulos de poli(tereftalato de trimetileno) Sorona® semiopaco ($\text{TiO}_2 = 0,3\%$) que tenía una viscosidad intrínseca de 1,02 dl/g (disponible de E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE) y los polímeros de estireno descritos en la tabla siguiente:

65

ES 2 324 778 T3

TABLA 1

Muestras de poliestireno

Muestra	Suministrador	Tipo de poliestireno	Índice de fluidez (g/10 min)	Punto de reblandecimiento (°C) ²	Mn ³
A	BASF, Mount Olive, NJ	168 MK G2	1,5 ¹	109	124.000
B	Sigma-Aldrich, Saint Louis, Missouri	44.114-7	3,4 ₁	99	95.000
C	Sigma-Aldrich	43.010-2	7,5 ¹	107	83.000
D	Sigma-Aldrich	43.011-0	14 ¹	101	86.000
E	BASF	145 DK G2	14 ¹	96	84.000
F	A & M Styrene Co., Japón	475D	2,0 ⁴	102	84.000
1. ASTM 1238, 200°C/5 kg. 2. ASTM-D1525. 3. Peso molecular medio numérico medido como se ha descrito anteriormente 4. ISO-R1133.					

Las muestras A a E tenían una densidad de 1,04 g/ml y la densidad de la muestra F era 1,05 g/ml.

Todas las muestras de poliestireno eran homopolímeros de estireno excepto la muestra F, que era un poliestireno de impacto alto que contenía polibutadieno como componente cauchutoso en una cantidad de 8-10% en peso

Se usaron los procedimientos siguientes:

Procedimiento A

Se mezclaron los gránulos de poli(tereftalato de trimetileno) con el poliestireno usando una extrusora convencional de tornillo con un diámetro del tambor de 30 mm y un tornillo MJM-4 (de Werner & Pfleiderer Corp., Ramsey, NJ). La boquilla de extrusión tenía un diámetro de 4,76 mm con una malla filtrante a la entrada de la boquilla.

Los gránulos de poli(tereftalato de trimetileno) se alimentaron a la boca de la extrusora usando un alimentador K-Tron 5200 (de K-Tron International Inc., Pitman, NJ) con un orificio hueco de 15 mm y un tubo de 25 mm. La velocidad nominal de alimentación del polímero base dependió del porcentaje en peso usado.

También se alimentaron los gránulos de poliestireno (PS) (véase la tabla 1) a la boca de la extrusora usando un alimentador K-Tron T-20 con doble tornillo P1. Sólo se usó un tornillo espiral alimentador. En la boca de la extrusora se aplicó típicamente un vacío.

Las secciones del tambor de la extrusora se mantuvieron a las temperaturas siguientes: La primera sección del tambor se mantuvo sin calentar. La segunda y tercera sección se mantuvieron a 170°C. Las once secciones restantes se mantuvieron a 200°C. Se hizo girar el tornillo a 225 revoluciones por minuto (rpm) dando una temperatura del fundido de 250°C en la boquilla de extrusión.

El extrudido pasó a un baño de agua donde el polímero compuesto solidificó dando un monofilamento. Después dos conjuntos de cuchillos de aire deshidrataron el filamento antes de pasar a una cortadora que cortó el filamento en trozos de 2 mm de longitud.

Procedimiento B

Se prepararon mezclas del tipo de "sal y pimienta" partir de gránulos de poli(tereftalato de trimetileno) y poliestireno preparando una mezcla de gránulos y fundiéndolos. No se combinaron.

Procedimiento C

Se colocaron los gránulos de los procedimientos A y B [o gránulos de poli(tereftalato de trimetileno) en las muestras de control] en una estufa a vacío para secarlos a 120°C durante un mínimo de 16 horas. Los gránulos secos se sacaron de la estufa y se echaron rápidamente a una tolva receptora recubierta con una camisa de nitrógeno y mantenida a temperatura ambiente. Los gránulos se alimentaron a una extrusora de doble tornillo a un caudal de 100 g/min. Las secciones del tambor se mantuvieron a 240°C en la zona 1, 365°C en las zonas 2 a 5 y 268°C en las zonas 7-8. La bomba y el calentador estaban a 268°C.

Ejemplo 1

Preparación de hilo parcialmente orientado

Se prepararon hilos parcialmente orientados usando técnicas de hilado convencionales con poli(tereftalato de trimetileno) mezclado de acuerdo con el procedimiento A con el poliestireno A descrito en la tabla 1 o solo tal cual.

Se extruyó poli(tereftalato de trimetileno) o una mezcla de poli(tereftalato de trimetileno) y poliestireno preparada usando los procedimientos A y C a través de un conjunto de hilado con filtro de arena y una hilera de 24 orificios circulares (orificios de 0,3 mm de diámetro y 0,56 mm de longitud capilar) mantenido a 273°C. Las corrientes filamentosas que salían de la hilera se enfriaron con aire a 21°C, convergieron formando un haz y se les aplicó el acabado. Unos rodillos transportadores con la velocidad subsuperficial descrita en la siguiente tabla aportó el haz de hilos a un chorro de entrelazado y después a una bobinadora funcionando a la velocidad descrita en la siguiente tabla.

Las condiciones de hilado y propiedades de los hilos parcialmente orientados resultantes se describen en la tabla 2.

TABLA 2

Condiciones de hilado y propiedades de los hilos parcialmente orientados

Muestra	PS ^a (% en peso)	Velocidad de hilado ^b	Velocidad de bobinado ^c	Denier	d _{pf}	Tenacidad ^d	Alargamiento ^e
A (control)	-	2.500	2.510	214	6,3	2,21	106,2
B (control)	-	3.000	3.010	215	6,3	2,66	88,2
C (control)	-	3.500	3.510	224	6,6	2,72	73,7
1*	2	2.500	2.510	211	6,2	1,54	195,8
2	2	3.000	3.010	211	6,2	1,82	143,4
3	2	3.500	3.510	225	6,6	2,00	118,0
a. PS = poliestireno A descrito en la tabla 1 El porcentaje en peso está basado en el peso de la mezcla							
b. Velocidad de la polea de hilado (m/min)							
c. Velocidad de la bobinadora (m/min)							
d. Tenacidad (g/d)							
e. Alargamiento en la rotura (%)							
* No de acuerdo con la invención							

Antes de esta invención, los hilos de poli(tereftalato de tetrametileno) parcialmente orientados tenían que hilarse a velocidades bajas (aproximadamente 2.500 m/min) para ser adecuados para operaciones de texturización-estirado. Los datos de la tabla 2 muestran que los hilos parcialmente orientados de esta invención son adecuados para operaciones de texturización-estirado cuando se preparan a velocidades de hilado significativamente mayores.

Las tres muestras de control muestran que, con mayor velocidad de hilado y bobinado, disminuye el alargamiento en la rotura y aumenta la tenacidad. Los productos fabricados a velocidades mayores no fueron suficientemente estables para operaciones de texturización-estirado. Con la adición del polímero de estireno, los hilos parcialmente orientados hilados a velocidades mayores tenían propiedades adecuadas para operaciones de texturización-estirado. Lo más notablemente, los hilos que contenían polímero de estireno hilados a 3.500 m/min tenían propiedades similares

ES 2 324 778 T3

a los hilos de control que fueron hilados a 2.500 m/min, por lo que pueden ser texturizados-estirados bajo condiciones similares. Como resultado, usando la invención se pueden preparar, a velocidades mayores, hilos parcialmente orientados que se pueden usar para operaciones de texturización-estirado sin modificaciones significativas en la operación de texturización-estirado. Además, la invención permite usar equipo diseñado para fabricar, a velocidades mayores para las que fue diseñado, hilos de poli(tereftalato de trimetileno) parcialmente orientados.

Ejemplo 2

Preparación de hilo parcialmente orientado

Se preparó hilo como el descrito en el ejemplo 1 a partir de mezclas preparadas de acuerdo con el procedimiento A (excepto las muestras del tipo de "sal y pimienta" que se prepararon de acuerdo con el procedimiento B, como se indica en la nota al pie de la tabla 3) para demostrar que se pueden preparar hilos parcialmente orientados con una diversidad de polímeros de estireno y de condiciones operativas.

TABLA 3

Condiciones de hilado y propiedades de los hilos parcialmente orientados

Muestra no.	PS (% en peso)	PS	Velocidad de hilado (m/min)	Velocidad de bobinado (m/min)	Denier del hilo	dpf	Tenacidad (g/d)	Alargamiento (%)
A (control)	-	-	2.500	2.535	211	6,2	2,11	97,8
B (control)	-	-	2.500	2.530	212	6,2	2,25	106,0
C (control)	-	-	2.500	2.550	211	6,2	2,35	109,2
D (control)	-	-	3.500	3.550	152	4,5	3,10	70,7
1	1,3	A	3.000	3.000	208	6,1	2,00	126,0
2	2	A	3.000	3.000	208	6,1	1,72	155,0
3	2	A	3.500	3.520	203	6,0	2,08	115,0
4*	2	A	3.000	3.030	210	6,2	1,80	131,7
5	2	B	3.000	2.980	210	6,2	2,17	117,0
6	2	C	3.000	3.030	204	6,0	2,19	106,1
7	2	C	3.000	2.980	215	6,3	2,14	113,0
8	2	D	3.000	2.980	204	6,0	2,30	108,0
9	2	E	3.500	3.520	208	6,1	2,56	86,4
10*	1	F	3.500	3.550	147	4,3	2,75	82,2
11*	2	F	3.500	3.550	144	4,2	2,09	103,5
* Mezcla del tipo de "sal y pimienta" preparada por el procedimiento B								

Los datos de la tabla 3 muestran que se pueden preparar hilos parcialmente orientados, con una diversidad de polímeros de estireno y de condiciones operativas.

Ejemplo 3

Texturización-estirado

Este ejemplo muestra que los hilos producidos de acuerdo con la invención son útiles en operaciones posteriores de texturización-estirado.

ES 2 324 778 T3

Las condiciones de texturización-estirado usan un proceso de texturización con falsa torsión por fricción que usa el aparato descrito en la figura 5 de la patente de los Estados Unidos 6.287.688, que se incorpora como referencia en la presente memoria. Hilos parcialmente orientados preparados como se ha descrito en el ejemplo 3 se calentaron a una temperatura de aproximadamente 180°C al pasar a través del calentador y se enfriaron a una temperatura inferior a la temperatura de transición vítrea del poli(tereftalato de trimetileno) al pasar sobre la placa de enfriamiento. La velocidad de recogida fue 500 m/min.

Las condiciones restantes del proceso de texturización-estirado y las propiedades del hilo resultante de poli(tereftalato de trimetileno) texturizado-estirado se indican en la tabla 4 siguiente. En esta tabla, la relación de estirado se da como relación de la velocidad del rodillo de estirado a la velocidad del rodillo de alimentación.

TABLA 4

Texturización

Muestra no.	PS	PS (% en peso)	Relación de estirado	Denier del hilo	dpf	Tenacidad (g/d)	Alargamiento (%)	Contracción Leeson (%)
A (control)	-	-	1,35	163	4,8	2,68	43,0	47,6
B (control)	-	-	1,44	160	4,7	2,77	42,7	42,0
1	A	1,3	1,47	151	4,4	2,49	49,2	43,3
2	A	2	1,69	132	3,9	2,43	47,8	38,6
4	A	2	1,55	142	4,2	2,51	49,4	43,8
5	B	2	1,47	153	4,5	2,72	42,9	40,7
6	C	2	1,42	157	4,6	2,83	46,1	43,6
7	C	2	1,45	155	4,6	2,77	48,5	40,9
8	D	2	1,43	162	4,8	2,72	44,0	41,5

Los datos de la tabla 4 muestran que los hilos texturizados preparados a partir de hilos parcialmente orientados preparados de acuerdo con la invención tienen propiedades comparables a las de hilos de poli(tereftalato de trimetileno) preparados a partir de las muestras de control. Estos datos muestran que es posible preparar hilos texturizados a partir de los hilos parcialmente orientados de esta invención bajo condiciones similares a las usadas con hilos de poli(tereftalato de trimetileno) parcialmente orientados hilados a velocidades menores.

Ejemplo 4

Preparación de hilo simple estirado

De acuerdo con el ejemplo 1 se prepararon hilos simples estirados que contenían poli(tereftalato de trimetileno) y 0,95% en peso de poliestireno A (hilos 1-5) e hilos de control que contenían 100% de poli(tereftalato de trimetileno) (hilos A-C). La temperatura de la primera polea (hilado) fue 60°C. La temperatura de la segunda polea (estirado) fue 120°C. La temperatura de bobinado fue la temperatura ambiente. La velocidad y relación de estirado y las propiedades físicas de los hilos estirados resultantes, medidas con un medidor de tracción Instron modelo 1122, se indican en la tabla 5 siguiente.

ES 2 324 778 T3

TABLA 5
Hilado y estirado

Ensayo	Relación de estirado	Velocidad de la polea de hilado (m/min)	Velocidad de la polea de estirado (m/min)	Velocidad de bobinado (m/min)	Denier	Tenacidad (g/d)	Alargamiento (%)	Aptitud de hilado
A	2,5	1.200	3.000	2.858	76,50	4,19	31,16	Buena
B	2,0	1.750	3.500	3.305	76,50	4,28	31,90	Buena
C	1,8	2.222	4.000	3.753	77,85	4,44	30,70	Buena
D	1,6	2.812	4.500	-	-	-	-	Mala
E	1,4	3.571	5.000	-	-	-	-	Mala
1	3,5	857	3.000	2.830	76,50	3,68	41,46	Buena
2	3,3	1.060	3.500	3.300	76,50	3,63	38,05	Buena
3	3,2	1.250	4.000	3.785	77,40	3,72	38,26	Buena
4	3,0	1.500	4.500	4.280	77,85	3,80	37,71	Buena
5	2,8	1.923	5.000	4.725	76,95	3,79	37,09	Buena

Los datos de la tabla 5 muestran que no se pueden preparar hilos simples estirados a velocidades altas usando sólo poli(tereftalato de trimetileno). Por el contrario, los hilos simples estirados que contenían 0,95% en peso de polímero de estireno tenían buena aptitud a ser hilados incluso cuando se estiraron a velocidad alta y con relaciones de estirado altas.

Ejemplo 5

Hilos parcialmente orientados & Tejidos

Se hiló poli(tereftalato de trimetileno) que tenía una viscosidad intrínseca de 1,0 dl/g y 0,95% en peso de poliestireno A usando un proceso convencional de extrusión con un solo tornillo y tecnología convencional de hilado de fibras de poliéster en estado fundido (hilado S) para dar hilo parcialmente orientado extrudiendo a través de orificios (de aproximadamente 0,25 mm de diámetro) de una hilera mantenida a la temperatura requerida para dar una temperatura del polímero de aproximadamente 261°C. La máquina de hilar era de 8 cabos y con una producción posicional total de 17,28 kg/h. Las corrientes filamentosas que salían de la hilera se enfriaron con aire a 21°C y se recogieron en haces de 34 filamentos, se aplicó aproximadamente 0,4% en peso de un acabado y los filamentos se entrelazaron y recogieron en forma de hilo de 34 filamentos a una velocidad de aproximadamente 3.250 m/min por cada cabo. A continuación se dan las propiedades físicas del hilo parcialmente orientado producido, medidas con un medidor de tracción Instron modelo 1122:

Velocidad del rodillo de 3.270
alimentación (m/min)

Velocidad de bobinado 3.259
(m/min)

Denier (g) 105

Tenacidad (g/d) 2,30

Alargamiento (%) 124

Contracción térmica en 42,8
seco (%)

BOS (%) 51,9

Los hilos producidos descritos se estiraron a una velocidad de 500 m/min en una máquina de texturización-estirado Barmag AFK equipada con un calentador de contacto de 2,5 metros, con una relación de estirado de aproximadamente 1,51 y una temperatura del calentador de 180°C. A continuación se dan las propiedades físicas, medidas con un medidor de tracción Instron modelo 1122:

ES 2 324 778 T3

Denier (g)	74,0
Tenacidad (g/d)	2,90
Alargamiento (%)	42,7
Contracción Leesona (%)	45,2

Los hilos texturizados descritos se tejieron en una máquina de tejer circular Monarch Fukahara con 11 agujas por centímetro y 24 hilos de alimentación a una tensión de 4 a 6 gramos y a una velocidad de 18 rpm. Los tejidos crudos se lavaron a 71°C, se tiñeron a 100°C y se estabilizaron a 150°C. Los tejidos teñidos con azul Navy Intrasil HRS eran uniformes, suaves y elásticos.

Ejemplo 6

Micrografía electrónica

La figura 1 es una micrografía electrónica de una sección fina de un filamento de poli(tereftalato de trimetileno) y 2% en peso de poliestireno A preparado en el ejemplo 2 (muestra 2 de la tabla 3). El filamento de hilos parcialmente orientados fue seccionado por ultramicrotomía en la dirección normal al eje de los filamentos. Se usaron cuchillas de diamante para preparar secciones de 90 nm de espesor nominal, que se acumularon en una mezcla de agua/acetona 90/10. Las secciones se transfirieron a cuadrículas con malla de cobre y se dejaron secar. Antes de observarlas con el microscopio, todas las cuadrículas se tiñeron selectivamente [para hacer al poliestireno más oscuro relativamente que la matriz circundante de poli(tereftalato de trimetileno)]. La tinción selectiva se realizó colocando las cuadrículas en bandejas perforadas de vidrio en una cubeta cubierta que contenía vapor de RuO_4 generado por reacción de cloruro de rutenio (III) e hipoclorito sódico acuoso (lejía). Después de 2 horas de tinción, se retiraron las cuadrículas. La imagen se obtuvo usando un microscopio electrónico de transmisión JEOL 2000FX (de Jeol Limited, Tokyo, Japón) funcionando con un voltaje de aceleración de 200 kV y se fotografió usando una cámara digital Gatan. Se obtuvo la imagen con un aumento de 2.500X (escala gráfica de 10 micrómetros). Las líneas o pliegues que se ven en las imágenes son irregularidades debidas a imperfecciones del borde las cuchillas de diamante usadas en la preparación de las muestras. El poliestireno aparece como fase oscura dispersa en la matriz de poli(tereftalato de trimetileno). La imagen muestra que la fase oscura de poliestireno está bien dispersa en la matriz de poli(tereftalato de trimetileno).

La figura 2 es una micrografía electrónica de una sección longitudinal del filamento. Esta muestra también se preparó para la microscopía electrónica por el mismo método antes descrito aunque la sección fue microtomizada paralela al eje del filamento.

Se ha presentado la discusión anterior de realizaciones de la presente invención con el fin de ilustrar y describir la invención. No se debe considerar que sea exhaustiva ni que limite la invención a las formas exactas descritas.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar hilo texturizado de varios filamentos de poli(tereftalato de trimetileno), que comprende
5 filamentos de poli(tereftalato de trimetileno) y otros constituyentes, proceso que comprende:

(1) preparar una bobina de hilo parcialmente orientado de varios filamentos de poli(tereftalato de trimetileno) por el proceso de preparar hilo de varios filamentos de poli(tereftalato de trimetileno) que comprende:

10 (a) proporcionar una mezcla de polímeros que comprende 70 a 99,9% en peso de un homo o copolímero de poli(tereftalato de trimetileno) y 0,1 a 10% en peso de un polímero de estireno (porcentajes referidos a peso de cada polímero en la mezcla de polímeros), en el que el citado homo o copolímero de poli(tereftalato de trimetileno) contiene por lo menos 70% en moles de unidades repetitivas de tereftalato de trimetileno,

15 (b) hilar la mezcla de polímeros para formar filamentos de poli(tereftalato de trimetileno) y otros constituyentes, estando el polímero de estireno disperso por todos los filamentos, en el que el citado hilado se realiza a una velocidad de hilado de por lo menos 3.000 m/min, y

20 (c) procesar los filamentos de varios constituyentes para formar hilo de varios filamentos de poli(tereftalato de trimetileno), en el que el hilo de varios filamentos es un hilo parcialmente orientado,

(2) desenrollar de la bobina el hilo,

(3) estirar los filamentos de varios constituyentes para formar un hilo estirado,

25 (4) texturizar con falsa torsión el hilo estirado para formar el hilo texturizado, y

(5) bobinar el hilo para formar una bobina.

30 2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la mezcla comprende 90 a 99,9% en peso del poli(tereftalato de trimetileno) y 10 a 0,1% en peso del polímero de estireno (porcentajes referidos a peso de cada polímero en la mezcla de polímeros).

35 3. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que la mezcla de polímeros comprende 80 a 99,9% en peso del poli(tereftalato de trimetileno), 5 a 0,5% en peso del polímero de estireno y, opcionalmente, hasta 29,5% en peso de otros polímeros (porcentajes referidos a peso de cada polímero en la mezcla de polímeros).

40 4. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la mezcla comprende 2 a 0,5% del polímero de estireno (porcentaje referido a peso de este polímero en la mezcla de polímeros).

5. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el polímero de estireno se selecciona del grupo que consiste en poliestireno, poliestirenos sustituidos con alquilo o arilo y polímeros de estireno y otros componentes.

45 6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el polímero de estireno se selecciona del grupo que consiste en poliestireno, poliestirenos sustituidos con alquilo o arilo preparados a partir de α -metilestireno, p-metoxiestireno, viniltolueno, haloestireno y dihaloestireno, copolímeros y mezclas de estireno-butadieno, copolímeros y mezclas de estireno-acrilonitrilo, terpolímeros y mezclas de estireno-acrilonitrilo-butadieno, terpolímeros y mezclas de estireno-butadieno-estireno, copolímeros, terpolímeros y mezclas de estireno-isopreno y mezclas y combinaciones de los mismos.

50 7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el polímero de estireno se selecciona del grupo que consiste en poliestireno, poliestirenos sustituidos con metilo, etilo, propilo, metoxi, etoxi, propoxi y cloro, copolímeros de estireno-butadieno y mezclas y combinaciones de los mismos.

55 8. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que el polímero de estireno se selecciona del grupo que consiste en poliestireno, α -metilpoliestireno, copolímeros de estireno-butadieno y mezclas y combinaciones de los mismos.

60 9. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que el polímero de estireno es poliestireno.

10. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el peso molecular medio numérico del polímero de estireno es 75.000 a 200.000.

65 11. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los hilos de varios filamentos comprenden filamentos de 0,5 a 2,5 dpf.

ES 2 324 778 T3

12. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la etapa de estirado (c) se realiza a una velocidad de estirado de 2.000 a 8.000 m/min, medida en el rodillo al final de la etapa de estirado.

5 13. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el polímero disperso de estireno tiene una sección transversal con un tamaño medio menor que aproximadamente 200 nm y el polímero de estireno está bien disperso por todos los filamentos.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

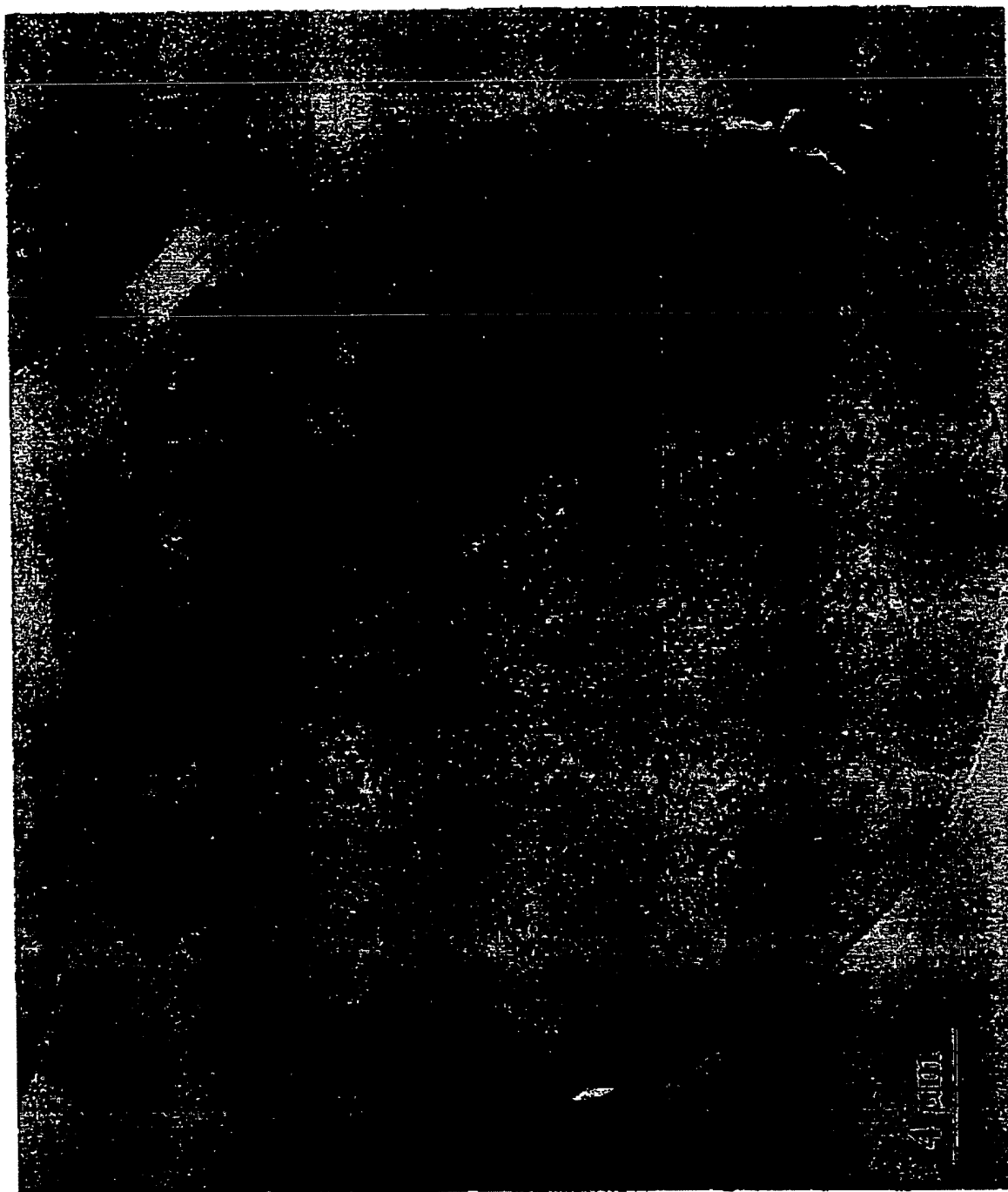


FIG. 1

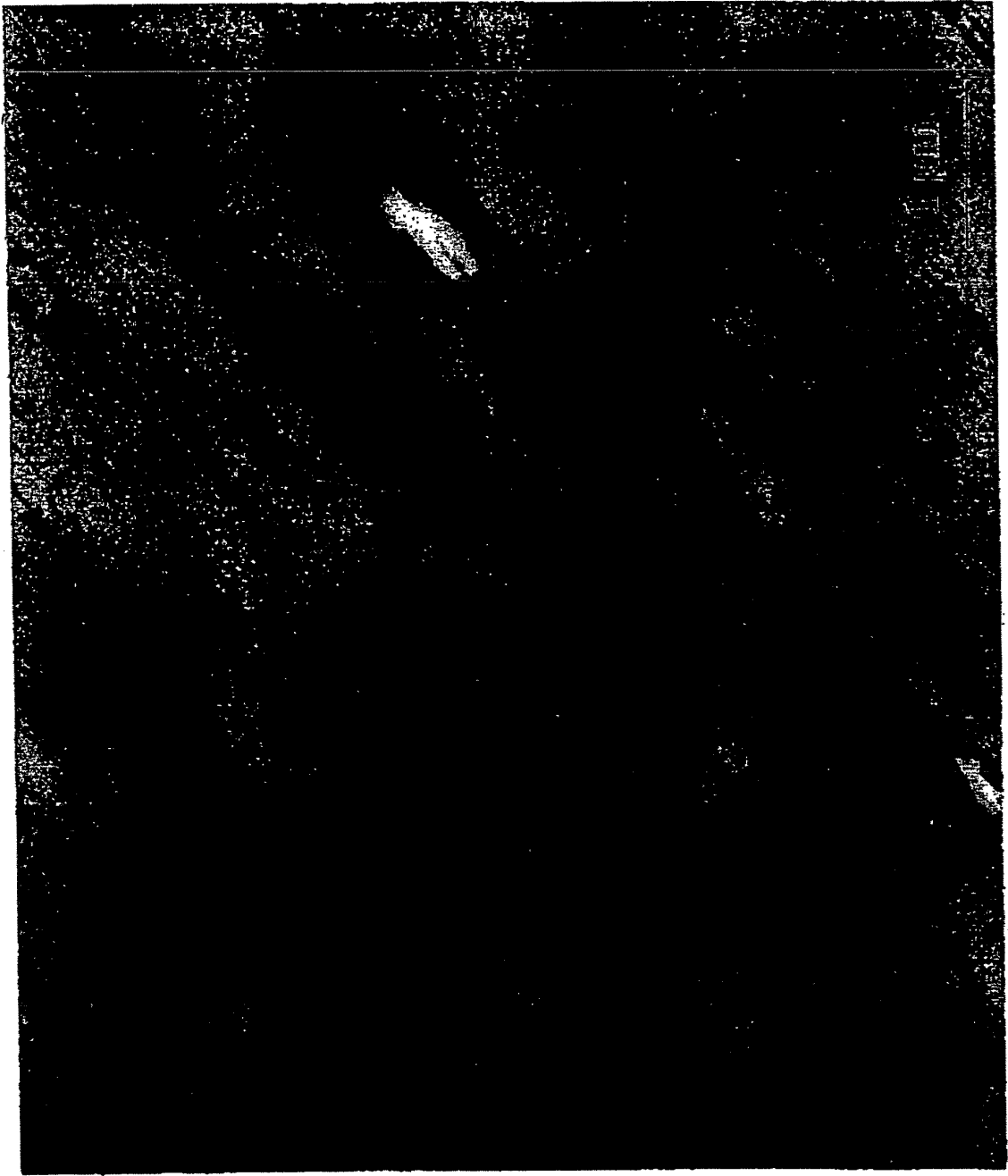


FIG. 2