



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

N.º de publicación: **ES 2 098 613**

Int. Cl.⁶: D04H 1/42
D04H 1/56

12

TRADUCCION DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Número de solicitud europea: **93115021.3**
86 Fecha de presentación : **17.09.93**
87 Número de publicación de la solicitud: **0 591 738**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **13.04.94**

54 Título: **Tejido sin tejer de micro-fibras sintético y resistente a la llama y método para su preparación.**

30 Prioridad: **07.10.92 IT MI922309**

73 Titular/es: **Alcantara S.p.A.**
Via Mecenate, 86
I-20100 Milano, IT

45 Fecha de la publicación de la mención BOPI:
01.05.97

72 Inventor/es: **Borri, Carlo;**
Piermattei, Alessandro y
Serpe, Luigi

45 Fecha de la publicación del folleto de patente:
01.05.97

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

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 (artº 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

El presente invento se refiere a un tejido sin tejer resistente a la llama y a un método para su preparación. Los tejidos de microfibras sin tejer se conocen en el arte, por ejemplo del tipo comercializado por Alcantara S.p.A.; productos de este tipo se describen también en las patentes italianas núms. 823055, 839921, 858373, 873699, 905222, 921871 y en las patentes estadounidenses núms. UA-A-3531368 y US-A-3889292. En numerosas aplicaciones finales, por ejemplo en habilitaciones, y en ciertos países en casi todos los usos, los tejidos de microfibras deben ceñirse a precisas exigencias de resistencia a la llama.

Existen esencialmente dos métodos conocidos para proporcionar a los tejidos de microfibras las características de resistencia a la llama requeridas. De conformidad con el primer procedimiento, conocido como tinción por almohadilla, el tejido sufre impregnación en un baño que contiene aditivos resistentes a la llama y se seca sucesivamente. Este procedimiento tiene la desventaja de requerir una etapa adicional en el proceso de producción y de proporcionar un acabado de ante cuyas características al tacto y blandura no son tan buenas como las de los productos no resistentes a la llama. Además el tratamiento no es permanente.

Un segundo método, conocido como revestimiento por el dorso, implica la aplicación de una pasta conteniendo compuestos de retardo de llama tal como halógenos, antimonio y fósforo, por un lado, usualmente no la cara visible, del tejido sintético sin tejer. Este método tiene la desventaja de requerir una etapa adicional en el proceso de producción y de tener un tacto "mas duro" y por tanto características no tan buenas al tacto como los productos sin tratar.

Para resolver estos problemas el poliuretano o poliéster se trataron con aditivos de retardo de llama.

Esta no fue una solución práctica debido a que la cantidad de aditivos necesaria para proporcionar las propiedades de resistencia a la llama requerida fue tal que no debilitara la estructura del polímero y la volviera inútil en la producción de tejido de microfibra sin tejer.

Por la EP-A-0469354 se conoce la preparación y el empleo de microfibras obtenidas de polímero intrínsecamente resistente a la llama. El objeto del presente invento es, por consiguiente, resolver los problemas antes indicados y preparar una microfibra de tejido sin tejer con características de resistencia a la llama.

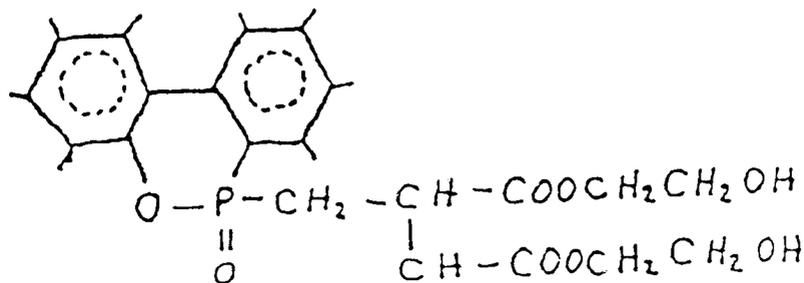
Este objeto se obtiene con el presente invento que se refiere a un tejido de microfibras sin tejer, como se ha expuesto en la reivindicación 1.

Otro objeto del invento es un método para la preparación de un tejido de microfibras sin tejer sintético como se expone en la reivindicación 2.

De conformidad con el presente invento, en adición a la matriz de microfibra de poliéster resistente a la llama, se utiliza un polímero poliuretánico, conteniendo aditivos resistentes a la llama de un tipo ya conocido, tal como, por ejemplo óxidos de antimonio y óxidos de decabromo difenilo, en cantidades reducidas de modo que se debiliten las características requeridas del polímero. La cantidad de aditivo adicional se encuentra entre 5 y 14% en peso del poliuretano seco y en el caso de óxidos de antimonio y el óxido de decabromo difenilo es de alrededor del 10%.

Por poliéster intrínsecamente resistente a la llama se entiende un copolímero de poliéster que tienen en su cadena una pluralidad de sustitutos, conteniendo en general halógenos o átomos de fósforo, que imparten propiedades de resistencia a la llama al polímero final. Estos tipos de poliéster se conocen en el mercado y se utilizan para producir productos moldeados con características de resistencia a la llama.

Un ejemplo de este tipo de copolímero, apropiado para utilizarse en el presente invento, es el producto comercializado por Enichem de Ácerra bajo el nombre registrado de FIDION SR. En este copolímero la resistencia a la llama requerida se obtiene insertando un glicol de la fórmula:



en la cadena.

15 Otro ejemplo de poliéster intrínsecamente resistente a la llama se comercializa por HOECHST con la marca CHIPSPES RT17. Por polímero poliuretánico se tiende aquí un copolímero de poliuretano-poliurea del tipo conocido en el arte para esta aplicación.

20 A pesar de las características químico-físicas de los poliésteres sistentes a la llama antes citados, que los hacen *prima facie* no apropiados para utilizarse en la producción de tejidos de microfibras sin tejer sintéticos, se descubrieron sorprendentemente ser así utilizables, los tejidos no tejidos así obtenidos no muestran diferencias apreciables, a excepción de la propiedad de resistencia a la llama de los productos tradicionales.

25 El tejido sin tejer de microfibras sintéticas intrínsecamente resistente a la llama de conformidad con el presente invento se prepara de conformidad con un método que implica la aplicación de un elastómero poliuretánico a una base de microfibras en polietilen tereftalato resistente a la llama. El PET tiene viscosidad intrínseca de $0,64 \pm 0,02$.

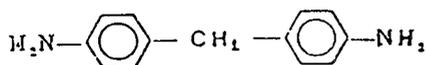
30 En este método se forma una fibra inicialmente a partir de microfibra de polietilen tereftalato de 0,01 a 0,40 deniers, de preferencia, alrededor de 0,08-0,15 deniers, en una vaina constituida por una matriz de poliestireno o un copolímero de estireno. Con mayor detalle dicha fibra tiene de preferencia las características siguientes: denier de 1,4 a 10,0; de preferencia 3,4 a 4,0; longitud 40 a 60 y de preferencia
35 alrededor de 49-51 mm, rizos de 4 a 15 mm y, de preferencia de 8 a 11; relación de estiraje de 2/1 a 4/1. Adicionalmente la fibra puede contener 50-80 partes en peso de polietilen tereftalato resistente a la llama y 20-50 partes en peso de poliestireno o matriz de copolímero de estireno.

40 La matriz de poliestireno tiene las características siguientes: viscosidad relativa (η) $1,78 \pm 0,03$; humedad max. 400 ppm; punto de ablandamiento 87°C ; peso específico 1,05; densidad aparente 0,65; ángulo de reposo 32° . El empleo de una matriz de poliestireno con las características antes expuestas facilita en gran manera la preparación del fieltro que ha de impregnarse.

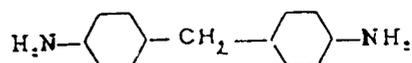
45 Con el empleo de esta fibra se prepara un fieltro (bruto) que se somete a un procedimiento de punzonado con agujas para formar un fieltro pinchado con densidad de alrededor de 0,15-0,30 g/cc. El fieltro punzonado se sumerge luego en una solución acuosa de alcohol polivinílico, por ejemplo una solución de 20% en peso y, después del secado se sumerge en hidrocarburo clorado tal como tricloroetileno o percloroetileno hasta que se disuelve la vaina de poliestireno.

50 El producto resultante se seca y constituye la base de microfibras de polietilen tereftalato resistente a la llama a la que se aplica el elastómero de poliuretano para obtener el tejido sin tejer.

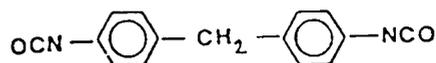
55 De conformidad con el presente invento dicho elastómero de poliuretano es el producto de la reacción entre un extendedor de cadena diamínico (1, 2, 3) definido a continuación y un prepolímero con terminación de isocianato obtenido de un di-isocianato orgánico o inorgánico del tipo descrito a continuación (4,5) y una mezcla de polieter diol y poliéster diol



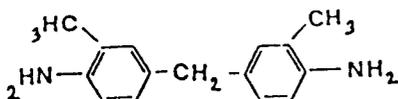
(1)



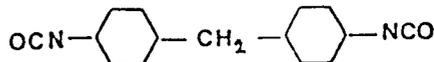
(2)



(4)



(3)



(5)

20 Alternativamente, el prepolímero puede extenderse mediante reacción con agua, como se describe en la patente n° MI92A001945 depositada el 6.8.92 a nombre de la peticionaria.

25 Los dioles de poliéster apropiados aptos para este empleo tiene un peso molecular medio de alrededor de 800 a alrededor de 4000 y se eligen convenientemente a partir de polietilen diol adípico, polibutilen diol adípico, polihexametilen diol adípico y policaprolacton diol. De preferencia se utiliza policaprolactona diol con peso molecular medio en el orden de 1900-2100.

30 Los dioles de poliéter apropiados tienen un peso molecular medio de alrededor de 800 a alrededor de 4000 y se eligen, convenientemente, entre polietilen oxido diol, poli-propilen oxido diol, politetrametilen oixdo diol. De preferencia se utiliza politetrametilen oxido diol con pesomolecular medio de 1900-2100. En la mezcla de los dioles la relación del polieter diol a poliéster diol puede variar, generalmente, entre 1:9 a 9:1 con valores óptimos de 1:4 a 4:1.

35 De conformidad con el presente invento el prepolímero se hace reaccionar con una diamina del tipo 1, 2, 3 o con agua para preparar elastómero poliuretánico. La reacción se lleva a cabo, de preferencia, en un disolvente orgánico, tal como N,N-dimetil-formamida o N,N-dimetil-acetamida utilizando una cantidad de amina equimolar o casi equimolar, con respecto a los dioles utilizados para formar el prepolímero, operando a una temperatura entre 30 a 80°C. Convenientemente, la solución de diamina en un disolvente orgánico se adiciona gradualmente a la solución del prepolímero disuelto en el mismo disolvente orgánico. La reacción puede llevarse a cabo en presencia de una monoamina alifática, especialmente N-dibutil-amina, en cantidades de 5 - 100 moles por 100 moles de diamina. De conformidad con el
40 presente método del invento el substrato de microfibras resistentes a la llama del polietilen tereftalato previamente obtenido se impregna por inmersión en una solución de elastómero poliuretánico, el sustrato impregnado se exprime pasándolo a través de un par de rodillos y luego tiene lugar la coagulación en agua a una temperatura entre 20 y 50°C. Así pues se obtiene una lámina coagulada que se trata en agua caliente (alrededor de 80°C) para extraer el disolvente residual y alcohol polivinílico; luego se seca, corta
45 en láminas de espesor de alrededor de 0,8-1,5 mm y se raspan las tiras para elevar la pelusa.

50 El tejido sin tejer de microfibras sintéticas bruto así obtenido se somete a un proceso de secado, se seca y se le da un acabado final. El tejido sin tejer de micro-fibras sintético así obtenido tiene buenas características generales y comparado con productos de métodos ya conocidos tiene características de resistencia a la llama mejoradas. El invento se describirá ahora con mayor detalle con referencia a los ejemplos que siguen que son ilustrativos y no limitativos.

Ejemplo 1

55 Se forma una fibra a partir de microfibra de polietilen tereftalato resistente a la llama (0,10-0,11 denier) en una matriz de poliestireno que tiene las características siguientes:

- 60
1. denier 3,8
 2. longitud 51 mm
 3. rizos 5/cm
 4. relación de estiraje 3,2:1

ES 2 098 613 T3

O sea, la fibra se forma por 57 partes en peso de polietilen tereftalato de un tipo conocido (no resistente a la llama), 40 partes en peso de matriz de poliestireno y 3 partes en peso de polietilenglicol. El polietilenglicol está contenido en la matriz de poliestireno. Una sección transversal de la fibra revela 16 microfibras de polietilen tereftalato embebidas en la matriz de poliestireno. A partir de la fibra se prepara un fieltro bruto que se somete a punción con agujas para formar un fieltro punzonado con densidad de 0,185 g/cc. El fieltro punzonado se sumerge en una solución acuosa al 20% en peso de alcohol polivinílico y luego se sumerge, sucesivamente, en tricloro-etileno hasta que la matriz de poliestireno de la fibra se disuelve por completo con la formación consiguiente de un intermedio (la "base") compuesta por microfibras de polietilen tereftalato impregnadas con alcohol polivinílico.

Luego se seca la fase así formada. Se prepara aparte una solución de elastómero poliuretánico en N,N-dimetil-formamida. En la primera etapa (prepolimerización) se hace reaccionar difenilmetan-4,4'-diisocianato con una mezcla de dioles formada por politetrametilen-óxido, con peso molecular medio de 2026 y policaprolactona diol con peso molecular medio de 1992, con la formación de un intermedio prepolimérico con terminación isocianato. O sea, en dicha primera etapa la reacción se lleva a cabo durante unas tres horas a una temperatura de alrededor de 65°C, reaccionando un mol de difenilmetan-4,4'-diisocianato con 0,5 moles de una mezcla de dioles en donde la relación entre politetrametilenóxido diol y policaprolactona diol es de 3:1. El prepolímero así obtenido se disuelve en N,N-dimetil-formamida para formar una solución al 25% en peso. Se prepara una solución adicional del 25% de N,N-dimetil-formamida conteniendo 4,4'-diamino-fenil-metano y n-dibutilamina. Esta solución se adiciona a la solución de prepolímero en un tiempo de 30 minutos, a una temperatura de 40°C, formandose así un elastómero poliuretánico en forma de una solución al 25% en peso de N,N-dimetil-formamida. Se diluye la solución de elastómero poliuretánico con N,N-dimetil-formamida para formar una solución al 13% en peso. El tejido sin tejer preparado como se ha expuesto antes se sumerge en la solución del elastómero de poliuretano y el tejido sin tejer así impregnado se enrolla primero a través de un par de rodillos y luego se sumerge en un baño de agua a 40°C durante una hora.

De este modo se obtiene una lámina coagulada que se trata en agua caliente (alrededor de 80°C) para extraer el disolvente residual y alcohol polivinílico; luego se seca, corta en láminas de 1 mm de espesor y se raen para elevar el pelo. Así pues se produce un tejido sin tejer de micro-fibras sintético de espesor de 0,8 mm que se seca en un dispositivo de chorro con boquillas Venturi. Por ejemplo el tejido sin tejer de microfibras sintéticas se hace pasar a través de la boquilla durante 1 hora a 120°C en un baño tintóreo acuoso conteniendo colorante dispersado DB 81 en una cantidad del 2% en peso con respecto al tejido sin tejer de microfibras sintéticas bruto. Al final del tratamiento se obtiene un cuero con imitación a ante seco, que después de secado y acabado, sufre caracterización. O sea se determinan las características siguientes con respecto a la resistencia a la llama:

1. prueba RF1
2. prueba F muss/302

Ejemplo 2

Al igual que en el ejemplo 1 la única diferencia es el empleo de polietilen tereftalato intrínsecamente resistente a la llama del tipo FIIDION SR (Enichem - Acerra).

Ejemplo 3

Como en el ejemplo 2 hasta el punto de obtener las microfibras de polietilen tereftalato resistente a la llama. Con respecto a la preparación del dicitohexilmetan-4,4'-diisocianato poliuretano elastomérico se utilizó como isocianato y dicitohexilmetan-4,4'-diamino como extendedor de cadena. Las otras etapas del procedimiento son como en el ejemplo 1, y las características del tejido sin tejer de micro-fibras se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 4

Al igual que en el ejemplo 2 hasta el punto de obtener las microfibras de polietilen tereftalato resistente a la llama. En la fase de impregnación con elastómero poliuretánico al 13% en peso en N,N-dimetil-formamida, se adicionó óxido de antimonio (Sb_2O_3) y óxido decabromo difenílico en la cantidad de alrededor del 10% del peso en seco del elastómero poliuretánico. Las otras etapas se llevaron a cabo como en el ejemplo 1, y las características del producto final se muestran en la Tabla 1.

ES 2 098 613 T3

Ejemplo 5

Como en el ejemplo 4 la única diferencia es la cantidad de óxido de antimonio y óxido de decabromo difenílico. El óxido de antimonio es el 30% del peso en seco del elastómero de poliuretano y el óxido de decabromo difenílico es el 50% del peso en seco del elastómero poliuretánico. Las características de resistencia a la llama del producto final se exponen en la Tabla 1.

Ejemplo 6

Como en el ejemplo 1 hasta el punto de obtener las microfibras de polietileno tereftalato resistentes a la llama. Se adicionaron óxido de antimonio y óxido decabromo difenílico a la solución de impregnación del elastómero poliuretánico del ejemplo 2, ambos en la cantidad de alrededor del 10% del peso en seco del elastómero poliuretánico. De este modo se mantuvieron las características óptimas de blandura y tacto del producto no adicionado. Las características de resistencia a la llama del producto final se exponen en la Tabla.

TABLA 1

Ejemplo N°	1	2	3	4	5	6
Método de niveles RF 1	(*)	2	2	1	1	2
Método de velocidad de combustión F Muss/302 mm/min.	150	95	98	(-)	(-)	90

(*) La muestra ardió por completo

(-) La muestra interrumpió el quemado tan pronto como se apartó la llama

De los resultados antes expuestos resulta evidente como el empleo de microfibras resistentes a la llama solo (Ejemplos 2 y 3) proporciona resultados comparables con los dados con el empleo de revestimiento (ejemplo 6) sin los problemas que estos originan (véase la Tabla 2). Además, el empleo combinado de microfibras de conformidad con el invento y los aditivos en cantidades reducidas (ejemplo 4) proporciona resultados óptimos de otro modo solo obtenibles con la adición de grandes cantidades de revestimiento con pérdida consiguiente de las características del tejido sin tejer.

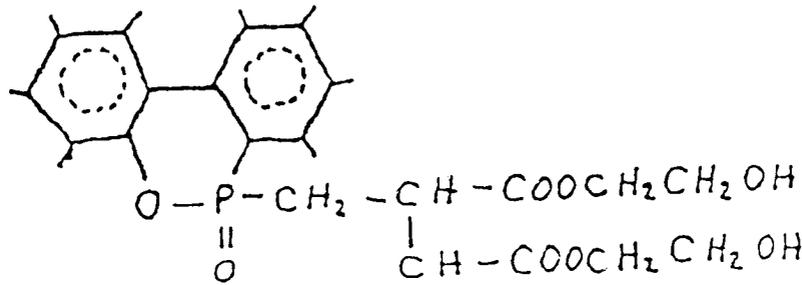
Los problemas generados con la adición de los revestimientos de aditivos resistentes a la llama se muestran en la Tabla 2 que sigue, que expone las características del poliuretano sin aditivos resistentes a la llama y con cantidades en aumento de aditivos revestidos. Los aditivos utilizados son óxido de antimonio (SbO_3) y óxido de decabromo difenílico (DDO). Como se muestra, a medida que aumenta la cantidad de aditivos adicionados al poliuretano se produce una caída en las propiedades físico-mecánicas del poliuretano que se reflejan negativamente en las características de las microfibras de tejido sin tejer obtenidas de este.

TABLA 2

Características de PU	PU sin aditivos	PU+SbO ₃ al 10% DDO 10%	PU+SbO ₃ 20% DDO 50%
Módulo 100 Kg/cm ²	38	30	15
Módulo 300 kg/cm ²	78	60	35
Extensión %	830	940	1120
Tenacidad kg/cm ²	420	350	210

REIVINDICACIONES

1. Un tejido sin tejer de microfibras del tipo que comprende una pluralidad de microfibras de poliéster impregnadas con un polímero de poliuretano, estando formadas por lo menos parte de dichas microfibras por un poliéster intrínsecamente resistente a la llama que se **caracteriza** porque dicho poliéster intrínsecamente resistente a la llama es un copolímero de polietilen tereftalato, con un diol de la fórmula



y porque dicho polímero de poliuretano contiene adicionalmente uno o mas aditivos de retardo de llama, elegidos entre óxidos de antimonio y decabromo difenilóxido en una cantidad de 5 a 14% en peso del polímero de poliuretano seco.

2. Un método para la preparación de un tejido sin tejer de micro fibras sintéticas, de conformidad con la reivindicación 1, que comprende la preparación de un substrato a base de microfibras y la impregnación de dicho substrato con una solución de polímero poliuretánico, en donde por lo menos parte de dicho substrato se prepara a partir de una pluralidad de microfibras de poliéster intrínsecamente resistentes a la llama, **caracterizadas** porque dicha microfibra de substrato se prepara mediante co-extrusión de dicho poliéster resistente a la llama con una vaina o matriz de poliestireno obtenida a partir de polímero o copolímero de estireno que tiene las características siguientes: viscosidad relativa (η) 1,79 0,03; humedad max. 400 ppm; punto de ablandamiento 87°C; peso específico 1,05; densidad aparente 0,65; ángulo de reposo 32°.

NOTA INFORMATIVA: Conforme a la reserva del art. 167.2 del Convenio de Patentes Europeas (CPE) y a la Disposición Transitoria del RD 2424/1986, de 10 de octubre, relativo a la aplicación del Convenio de Patente Europea, las patentes europeas que designen a España y solicitadas antes del 7-10-1992, no producirán ningún efecto en España en la medida en que confieran protección a productos químicos y farmacéuticos como tales.

Esta información no prejuzga que la patente esté o no incluida en la mencionada reserva.
