



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 082**

51 Int. Cl.:

**D04H 1/42** (2006.01)

**C08G 63/85** (2006.01)

**D01F 6/62** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03768241 .6**

96 Fecha de presentación : **25.12.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1584723**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.10.2005**

54 Título: **Estructura de fibra de poliéster.**

30 Prioridad: **07.01.2003 JP 2003-940**  
**09.01.2003 JP 2003-2881**  
**09.01.2003 JP 2003-2880**  
**07.03.2003 JP 2003-61287**  
**11.03.2003 JP 2003-64813**  
**11.03.2003 JP 2003-64812**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**20.07.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**20.07.2011**

73 Titular/es: **TEIJIN FIBERS LIMITED**  
**6-7, Minamihommachi 1-chome**  
**Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka 541-0054, JP**

72 Inventor/es: **Inagaki, Kenji;**  
**Baba, Kenji y**  
**Suzuki, Atsushi**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 363 082 T3

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

Estructura de fibra de poliéster.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una estructura de fibra de poliéster. Más específicamente, se refiere a una estructura de fibra de poliéster producida usando una resina de poliéster con tono de color satisfactorio y moldeabilidad excelente.

10

**Antecedentes**

15 Las resinas de poliéster y en particular las resinas de poli(tereftalato de etileno), poli(naftalato de etileno), poli(tereftalato de trimetileno) y poli(tereftalato de tetrametileno) presentan excelente comportamiento mecánico, físico y químico y, por lo tanto, se usan ampliamente para fibras, películas y otros productos moldeados. En especial cuando se usan en estructuras de fibras, se sabe que presentan resistencia mecánica y estabilidad dimensional excelentes.

20 Dichos polímeros para estructuras de fibras, por ejemplo, poli(tereftalato de etileno), se producen usualmente preparando primero un éster de etilenglicol y ácido tereftálico y/o un polímero inferior del mismo y calentándolo después a presión reducida y en presencia de un catalizador de la reacción de polimerización para conseguir el grado deseado de polimerización. Otros poliésteres se producen por procesos similares.

25 Se sabe que el tipo del catalizador de policondensación usado tiene un efecto importante sobre la calidad del poliéster resultante y compuestos de antimonio son los usados más ampliamente como catalizadores de policondensación para la producción de poli(tereftalato de etileno).

30 Sin embargo, hay un problema asociado con el uso de compuestos de antimonio porque un hilado continuo prolongado de poliésteres fundidos origina adherencia acumulada de materia extraña alrededor del orificio de la hilera (denominado en lo sucesivo simplemente "adherencia a la hilera") y desviación del flujo de polímero fundido (flexión), que finalmente origina esponjamiento y rotura del filamento o heterogeneidad de las propiedades físicas de la fibra durante las etapas de hilado y estiramiento. Además, el uso de fibras de poliéster que comprenden dichos poliésteres para la producción de estructuras de fibras de poliéster ha originado problemas, como mala estabilidad del proceso y baja calidad de las estructuras de fibras de poliéster obtenidas.

35

Como medio de resolver estos problemas, se ha descrito el uso de los productos de la reacción de compuestos de titanio y ácido trimelítico como catalizadores para la producción de poliésteres (véase, por ejemplo, el documento de patente 1) y el uso de productos de la reacción de compuestos de titanio y ésteres del ácido fosfórico como catalizadores para la producción de poliésteres (véase, por ejemplo, el documento de patente 2). Aunque estos métodos mejoran la estabilidad térmica de poliésteres algunos grados, el efecto de mejora es inadecuado y las resinas de poliéster obtenidas necesitan una mejora del tono del color.

40

45 También se han propuesto complejos de compuesto de titanio/compuesto de fósforo como catalizadores para la producción de poliésteres (véase, por ejemplo, el documento de patente 3). Sin embargo, aunque este método mejora la estabilidad térmica algunos grados, el efecto es inadecuado y los poliésteres obtenidos necesitan una mejora del tono del color.

Documento de patente 1

50 Publicación de patente japonesa examinada SHO número 59-46258.

Documento de patente 2

55 Publicación de patente japonesa no examinada SHO número 58-38722.

Documento de patente 3

60 Publicación de patente japonesa no examinada HEI número 7-138354.

65 La patente de Estados Unidos número 6.231.976 describe "fibras, en particular fibras aglutinantes, hechas de copoliésteres y los propios copoliésteres [...] formados en general de un componente basado en un glicol que contiene diclohexano-1,3 ó 1,4-dimetanol y etilenglicol y por lo menos un componente basado en un ácido dicarboxílico".

La patente EP 1 110 988 describe "un poliéster producido polimerizando un ácido carboxílico aromático difuncional y un éster de alquilenglicol y/o un oligómero del mismo en presencia de un catalizador que incluye un producto

de la reacción de (A) un componente basado en un compuesto de titanio que incluye un compuesto de titanio (1) de fórmula (I) o un compuesto de titanio (2) producido por reacción del compuesto de titanio (1) con un ácido carboxílico aromático difuncional de fórmula (III) o con un anhídrido de éste, con (B) un componente basado en un compuesto de fósforo seleccionado del compuesto de fósforo (3)".

Las patentes US 6.197.856 y WO 99/10573 describen "fibras aglutinantes hechas de copoliésteres, los propios copoliésteres y catalizadores y procesos para producir los copoliésteres. Más particularmente [...] copoliésteres formados de diclohexano-1,4-dimetanol, etilenglicol y ácido tereftálico, ácido naftalenodicarboxílico, ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico y ésteres o anhídridos de los mismos".

En la patente US 6.359.079 se describen "polioxiopropilaminas, polímeros de polipropileno terminados en uno o los dos extremos con grupos carbamato, ácidos di- o tricarbónicos, haluros de ácidos carboxílicos o ésteres o mezclas que comprenden uno de los compuestos antes citados con un copolímero hidrófilo de poliéster que tiene segmentos repetitivos de unidades de tereftalato de etileno que contienen 10-50% en peso de unidades de poli(tereftalato de oxi-etileno), útiles para impartir un recubrimiento duradero a telas o fibras de poliéster, polipropileno, polietileno, algodón, poliamida o poliaramida".

### Descripción de la invención

Un objeto de la invención es resolver los problemas antes mencionados de la técnica anterior proporcionando una estructura de fibra de poliéster que tiene un tono de color satisfactorio (un valor L\* alto y un valor b\* bajo), producida de fibra de poliéster de alta calidad.

La estructura de fibra de poliéster de la invención es una estructura de fibra de poliéster que comprende fibra de poliéster que contiene como componente principal un polímero de poliéster y caracterizada porque

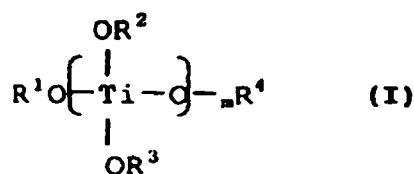
la estructura de fibra tiene un espesor de 5-100 mm y una densidad de 0,01 a 0,10 g/cm<sup>3</sup>, comprendiendo fibra principal hecha de fibra cortada de poliéster y fibra cortada conjugada termofusionable, en la que el polímero de poliéster está presente en una cualquiera o en ambas de la fibra principal y la fibra cortada conjugada termofusionable,

y el polímero de poliéster se obtiene por policondensación de un éster dicarboxilato aromático en presencia de un catalizador, comprendiendo el catalizador por lo menos un ingrediente seleccionado de la mezcla (1) y el producto de reacción (2) definidos a continuación:

la mezcla (1) es una mezcla de los siguientes componentes (A) y (B):

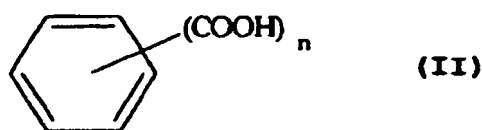
(A) un componente basado en un compuesto de titanio que comprende por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en:

(a) alcóxidos de titanio representados por la siguiente fórmula general (I):



en la que cada uno de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representa independientemente una especie seleccionada de grupos alquilo C<sub>1-20</sub> y grupos fenilo, m representa un número entero de 1 a 4 y, cuando m es 2, 3 ó 4, los dos, tres o cuatro grupos R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> pueden ser iguales o diferentes, y

(b) productos de la reacción de alcóxidos de titanio de la fórmula (I) anterior con ácidos carboxílicos aromáticos polivalentes representados por la siguiente fórmula general (II):



en la que n representa un número entero de 2 a 4, o con sus anhídridos, y



## ES 2 363 082 T3

En el producto de reacción (2) para el catalizador de la estructura de fibra de poliéster de la invención, la relación de componente (D) con respecto a componente (C) está en el intervalo de 1:1 a 3:1, expresada como relación de moles de átomos de fósforo del componente (D) a moles de átomos de titanio del componente (C) (P/Ti).

5 El compuesto de fósforo de fórmula general (V) para el producto de reacción (2) en la estructura de fibra de poliéster de la invención se selecciona preferiblemente de fosfatos de monoalquilo.

10 El éster dicarboxilato aromático en la estructura de fibra de poliéster de la invención se produce preferiblemente por transesterificación de un éster dialquílico de un ácido dicarboxílico aromático y un éster de alquilenglicol.

15 El ácido dicarboxílico aromático en la estructura de fibra de poliéster de la invención se selecciona preferiblemente de ácido tereftálico, ácido naftaleno-1,2-dicarboxílico, ácido Itálico, ácido isoftálico, ácido difenildicarboxílico y ácido difenoxietanodicarboxílico, y el alquilenglicol se selecciona preferiblemente de etilenglicol, butilenglicol, trimetilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol, hexametilenglicol y dodecanometilenglicol.

El polímero de poliéster de la estructura de fibra de poliéster de la invención tiene preferiblemente un valor L\* de 77-85 y un valor b\* de 2-5, basado en el sistema de color L\*a\*b\* (JIS Z8729).

20 La fibra cortada conjugada termofusionable de la estructura de fibra de poliéster de la invención puede tener una estructura de lado a lado o puede tener una estructura de alma-envoltura concéntricas o excéntricas, en la que el alma concéntrica o excéntrica puede estar formada de un polímero termoplástico formador de fibras y la envoltura concéntrica o excéntrica puede estar formada de un polímero termosoldable.

25 En la estructura de fibra de poliéster de la invención, el polímero termoplástico formador de fibras de la fibra cortada conjugada termofusionable es preferiblemente un polímero de poliéster. El polímero termosoldable de la fibra cortada conjugada termofusionable se selecciona preferiblemente de elastómeros de poliuretanos, elastómeros de poliésteres, homopolímeros y copolímeros inelásticos de poliésteres, homopolímeros y copolímeros de poliolefinas y polímeros de poli(alcohol vinílico).

30 Una estructura de fibra de un espesor de 5-100 mm y una densidad de 0,01 a 0,10 g/cm<sup>3</sup> en una estructura de fibra de poliéster de acuerdo con la invención se une térmicamente en por lo menos algunos de los puntos de contacto entre las fibras cortadas conjugadas termofusionables y las fibras principales y/o puntos de contacto entre las propias fibras cortadas conjugadas termofusionables.

35 La estructura de fibra de poliéster de la invención también se puede usar para fines que implican contacto con alimentos.

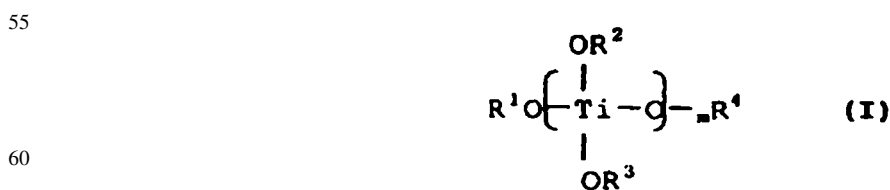
### Mejor modo de realizar la invención

40 La estructura de fibra de poliéster de la invención se forma usando una fibra de poliéster que comprende un polímero de poliéster como componente principal.

45 El polímero de poliéster se produce por policondensación de un éster dicarboxilato aromático en presencia de un catalizador. El catalizador de policondensación comprende por lo menos uno seleccionado de (1) mezclas del componente basado en un compuesto de titanio (A) y el componente basado en un compuesto de fósforo (B), definidos ambos a continuación, y productos de reacción (2) del componente basado en un compuesto de titanio (C) y el componente basado en un compuesto de fósforo (D), definidos ambos a continuación.

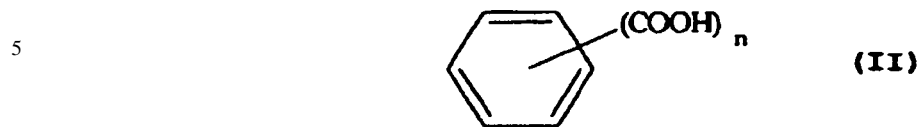
50 El compuesto de titanio (A) de la mezcla (1) del catalizador de policondensación está compuesto de por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en:

(a) alcóxidos de titanio representados por la siguiente fórmula general (I):



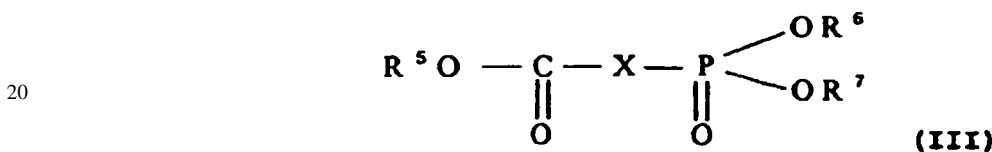
65 en la que cada uno de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representa independientemente una especie seleccionada de grupos alquilo C<sub>1-20</sub>, preferiblemente grupos alquilo C<sub>1-6</sub>, y grupos fenilo, m representa un número entero de 1 a 4, preferiblemente de 2 a 4 y, cuando m es 2, 3 ó 4, los dos, tres o cuatro grupos R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> pueden ser iguales o diferentes, y

(b) productos de la reacción de alcóxidos de titanio de la fórmula (I) anterior con ácidos carboxílicos aromáticos polivalentes representados por la siguiente fórmula general (II):



10 en la que n representa un número entero de 2 a 4, preferiblemente 3 ó 4,  
o con sus anhídridos.

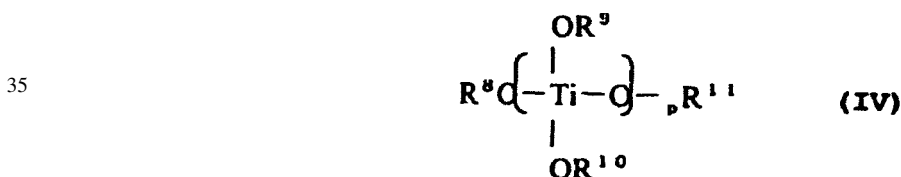
15 El compuesto de fósforo (B) de la mezcla (1) del catalizador de policondensación está compuesto de por lo menos un compuesto representado por la siguiente fórmula general (III):



25 en la que cada uno de R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> representa independientemente alquilo C<sub>1-4</sub> y X representa por lo menos una especie seleccionada de -CH<sub>2</sub>- y -CH<sub>2</sub>(Y) (en la que Y representa fenilo).

30 El componente basado en un compuesto de titanio (C) del producto de reacción (2) para el catalizador de policondensación está compuesto de por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en:

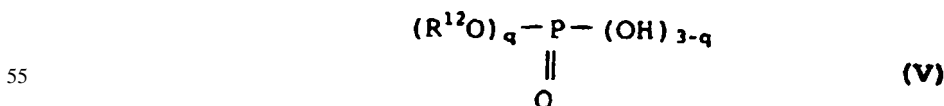
(c) alcóxidos de titanio representados por la siguiente fórmula general (V):



40 en la que cada uno de R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> y R<sup>11</sup> representa independientemente alquilo C<sub>1-20</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>1-6</sub>, p representa un número entero de 1 a 3, preferiblemente 1 ó 2, y cuando p es 2 ó 3, los dos o tres grupos R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> pueden ser iguales o diferentes, y

45 (d) productos de la reacción de alcóxidos de titanio de la fórmula general (IV) anterior con ácidos carboxílicos aromáticos polivalentes representados por la fórmula general (II) anterior o con sus anhídridos.

50 El componente basado en un compuesto de fósforo (D) del producto de reacción (2) para el catalizador de policondensación está compuesto de por lo menos un compuesto de fósforo representando por la siguiente fórmula general (V):



en la que R<sup>12</sup> representa alquilo C<sub>1-20</sub> o arilo C<sub>6-20</sub> y q representa un número entero de 1 ó 2.

60 Cuando se usa como catalizador de policondensación una mezcla (1) del componente basado en un compuesto de titanio (A) y el componente basado en un compuesto de fósforo (B), el alcóxido de titanio (a) representado por la fórmula general (I) o el producto de reacción (2) del alcóxido de titanio (a) y el ácido carboxílico aromático representado por la fórmula general (II) o su anhídrido, usados como componente basado en un compuesto de titanio (A),  
65 tienen alta solubilidad y compatibilidad con polímeros de poliésteres y, por lo tanto, incluso si permanece residuo del componente basado en un compuesto de titanio (A) en el polímero de poliéster obtenido por policondensación, no hay acumulación de materia extraña alrededor de la hilera durante el hilado en estado fundido por lo que se puede producir un filamento de poliéster de calidad satisfactoria con alta eficiencia de hilado.

## ES 2 363 082 T3

Como alcóxidos de titanio (a) representados por la fórmula general (I) a usar en el componente basado en un compuesto de titanio (A) del catalizador de policondensación de acuerdo con la invención, los preferidos son tetraiso-propoxititanio, tetrapropoxititanio, tetra-n-butoxititanio, tetraetoxititanio, tetrafenoxititanio, trítitanato de octoalquilo y dititanato de hexaalquilo.

5

Como alcóxidos de titanio (c) representados por la fórmula general (IV) a usar en el componente basado en un compuesto de titanio (C) del catalizador de policondensación de acuerdo con la invención, se pueden mencionar tetraalcóxidos de titanio, como tetrabutóxido de titanio, tetraiso-propóxido de titanio, tetrapropóxido de titanio y tetra-etóxido de titanio, y titanatos de alquilo, como trítitanato de octoalquilo y dititanato de hexaalquilo, pero se prefiere usar tetraalcóxidos de titanio debido a su reactividad satisfactoria con los componentes basados en compuestos de fósforo usados para la invención, y en particular se prefiere usar tetrabutóxido de titanio.

10

El ácido carboxílico aromático polivalente de fórmula general (II), o su anhídrido, que reacciona con el alcóxido de titanio (a) o (c) se selecciona preferiblemente de ácido Itálico, ácido trimelítico, ácido hemimelítico y ácido piro-melítico y sus anhídridos. En particular, usando anhídrido trimelítico se obtiene un producto de reacción que presenta alta afinidad con el polímero de poliéster y es eficaz para evitar acumulación de materia extraña.

15

Cuando el alcóxido de titanio (a) o (c) reacciona con el ácido carboxílico aromático polivalente de fórmula general (II) o con su anhídrido, se prefiere, por ejemplo, disolver el ácido carboxílico aromático polivalente o su anhídrido en un disolvente, añadir el alcóxido de titanio (a) o (c) gota a gota a la solución y calentar la mezcla durante por lo menos 30 minutos a una temperatura de 0-200°C. El disolvente usado en este caso se selecciona preferiblemente, según se desee, de etanol, etilenglicol, trimetilenglicol, tetrametilenglicol, benceno y xileno.

20

No hay limitación alguna sobre la relación molar en la reacción entre el alcóxido de titanio (a) o (c) y el ácido carboxílico aromático polivalente de fórmula general (II) o su anhídrido, pero si la proporción del alcóxido de titanio es demasiado alta, se puede deteriorar el tono del color del poliéster resultante o se puede reducir el punto de reblandecimiento, mientras que si la proporción del alcóxido de titanio es demasiado baja se puede obstaculizar la reacción de policondensación. Por lo tanto, se prefiere que la relación molar en la reacción entre el alcóxido de titanio (a) o (c) y el ácido carboxílico aromático polivalente de fórmula general (II) o su anhídrido esté preferiblemente en el intervalo de 2:1 a 2:5.

30

El producto de reacción (b) o (d) obtenido por la reacción se puede usar directamente o se puede usar después de su purificación por recristalización con acetona, alcohol metílico y/o acetato de etilo.

35

El compuesto de fósforo (fosfonato) de fórmula general (II) a usar como componente basado en un compuesto de fósforo (B) de la mezcla (1) usada como catalizador de policondensación de acuerdo con la invención se selecciona preferiblemente de ésteres de dimetilo, ésteres de dietilo, ésteres de dipropilo y ésteres de dibutilo de derivados del ácido fosfónico, como ácido carbometoximetanofosfónico, ácido carboetoximetanofosfónico, ácido carboximetanofosfónico, ácido carbobutoximetanofosfónico, ácido carbometoxifenilmetanofosfónico, ácido carboetoxifenilmetanofosfónico, ácido carbobutoxifenilmetanofosfónico, etc.

40

Cuando un componente basado en un compuesto de fósforo (B) que comprende un compuesto de fósforo (fosfonato) de fórmula general (III) se usa para una reacción de policondensación de un éster dicarboxílico aromático, la reacción con el componente basado en un compuesto de titanio (A) se realiza más moderadamente que la de compuestos de fósforos usados de ordinario como estabilizadores de la reacción y, por lo tanto, la vida catalíticamente activa del componente basado en un compuesto de titanio (A) durante el proceso de la reacción de policondensación es mayor y, como resultado, se puede usar una proporción menor del componente basado en un compuesto de titanio (A) con respecto a la cantidad de éster dicarboxilato aromático en el sistema de la reacción de policondensación. También, incluso si se añade una cantidad grande de estabilizador al sistema de reacción de policondensación que contiene un componente basado en un compuesto de fósforo (B) que comprende un compuesto de fósforo de fórmula general (III), no hay reducción de la estabilidad térmica del polímero de poliéster obtenido y su tono de color también es satisfactorio.

50

Cuando se usa la mezcla (1) como catalizador de policondensación de acuerdo con la invención, la mezcla (1) se usa en una relación de mezclado tal que la relación  $M_{Ti}$  (%) de milimoles de titanio elemental en el componente basado en un compuesto de titanio (A) con respecto al número de moles del éster dicarboxilato aromático y la relación  $M_P$  (%) de milimoles de fósforo elemental en el componente basado en un compuesto de fósforo (B) con respecto al número de moles del éster dicarboxilato aromático satisfacen las siguientes expresiones (i) y (ii):

60

$$1 \leq M_P / M_{Ti} \leq 15 \quad (i)$$

65

$$10 \leq M_P + M_{Ti} \leq 100 \quad (ii)$$

## ES 2 363 082 T3

La relación  $M_p/M_{Ti}$  es entre 1 y 15 y preferiblemente entre 2 y 10. Si la relación  $M_p/M_{Ti}$  es menor que 1, el tono del color del polímero de poliéster obtenido puede ser amarillento mientras que si es mayor que 15 la reactividad de policondensación del catalizador de dicha composición puede ser insuficiente haciendo difícil obtener el polímero de poliéster deseado. El intervalo de la relación  $M_p/M_{Ti}$  de acuerdo con la invención es relativamente estrecho comparado con el de catalizadores de Ti-P convencionales pero estableciendo dicho intervalo se produce un efecto excelente que no se ha obtenido con catalizadores de Ti-P convencionales.

El valor de la suma ( $M_p + M_{Ti}$ ) es entre 10 y 100 y preferiblemente entre 20 y 70. Si el valor de ( $M_p + M_{Ti}$ ) es menor que 10, la propiedad de formar fibras del polímero de poliéster obtenido, la eficiencia de producción en el proceso de hilado en estado fundido y el comportamiento de las fibras obtenidas serán inadecuados. Si el valor de ( $M_p + M_{Ti}$ ) es mayor que 100, habrá un grado pequeño, pero significativo, de acumulación de materia extraña alrededor de la hilera cuando el polímero de poliéster obtenido se use en una operación de hilado en estado fundido. Se prefiere en general que el valor de  $M_{Ti}$  sea 2-15% y más preferiblemente 3-10%.

Cuando el producto de reacción (2) se usa como catalizador de policondensación de acuerdo con la invención, el compuesto de fósforo de fórmula general (V) usado como compuesto de fósforo (D) puede ser, por ejemplo, un fosfato de monoalquilo, como fosfato de mono-n-butilo, fosfato de monohexilo, fosfato de monododecilo, fosfato de monolaurilo o fosfato de monooleilo; un fosfato de monoarilo, como fosfato de monofenilo, fosfato de monobencilo, fosfato de mono(4-etilfenilo), fosfato de monobifenilo, fosfato de mononaftilo o fosfato de monoantrilo; un fosfato de dialquilo, como fosfato de dietilo, fosfato de dipropilo, fosfato de dibutilo, fosfato de dilaurilo o fosfato de dioleilo; o un fosfato de diarilo, como fosfato de difenilo. Entre estos fosfatos, los preferidos son fosfatos de monoalquilo o fosfatos de monoarilo en los que q en la fórmula (V) es 1.

El componente basado en un compuesto de fósforo (D) usado para la invención puede ser una mezcla de dos o más compuestos de fósforo de fórmula general (V) y, como ejemplos de combinaciones preferidas, se pueden mencionar mezclas de fosfatos de monoalquilo y fosfatos de dialquilo o mezclas de fosfatos de monofenilo y fosfatos de difenilo. Particularmente preferidas son composiciones en las que un fosfato de monoalquilo constituye por lo menos el 50% y especialmente por lo menos el 90% de la mezcla, basado en el peso total de la mezcla.

El método de preparar el producto de la reacción del componente basado en un compuesto de titanio (C) y el componente basado en un compuesto de fósforo (D) puede implicar, por ejemplo, combinar los componentes (C) y (D) y calentar la mezcla en glicol. Específicamente, calentando una solución en glicol que contiene el componente basado en un compuesto de titanio (C) y el componente basado en un compuesto de fósforo (D) se producirá un enturbiamiento de la solución con precipitación de los componentes (C) y (D) como productos de la reacción. El precipitado se puede recoger y usar como catalizador para la producción del polímero de poliéster.

El glicol usado en este caso es preferiblemente el mismo componente glicólico del poliéster a producir usando el catalizador obtenido. Por ejemplo, se prefiere etilenglicol cuando el poliéster es poli(tereftalato de etileno), propano-1,3-diol cuando el poliéster es poli(tereftalato de trimetileno) y tetrametilenglicol cuando el poliéster es poli(tereftalato de tetrametileno).

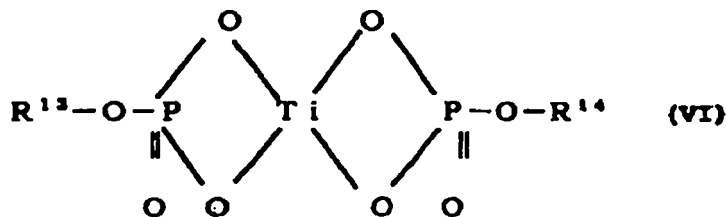
El producto (2) de la reacción de policondensación de acuerdo con la invención se puede producir por un método de combinar simultáneamente el componente basado en un compuesto de titanio (C), el compuesto de fósforo (D) y el glicol y calentar la mezcla. Sin embargo, como el calentamiento origina que el componente basado en un compuesto de titanio (C) y el componente basado en un compuesto de fósforo (D) reaccionen y produzcan un producto de reacción precipitado que es insoluble en glicol, se prefiere que la reacción hasta la precipitación se realice de una manera uniforme. Por lo tanto, para obtener eficientemente el precipitado de la reacción, el proceso de producción preferido es uno en el que se preparen previamente soluciones en glicol del componente basado en un compuesto de titanio (C) y del componente basado en un compuesto de fósforo (D) y después combinar las soluciones y calentar.

La temperatura de reacción entre los componentes (C) y (D) es preferiblemente entre 50 y 200°C y el tiempo de reacción es preferiblemente de 1 minuto a 4 horas. Si la temperatura de reacción es demasiado baja, la reacción puede no continuar suficientemente o se puede requerir un tiempo de reacción excesivo haciendo imposible obtener eficientemente un precipitado mediante una reacción uniforme.

La proporción de mezclado del componente basado en un compuesto de titanio (C) y el componente basado en un compuesto de fósforo (D) calentados para su reacción en glicol está en el intervalo de 1,0 a 3,0 y más preferiblemente de 1,5 a 2,5, expresada como relación molar de átomos de fósforo con respecto a átomos de titanio. Dentro de este intervalo, el componente basado en un compuesto de fósforo (D) y el componente basado en un compuesto de titanio (C) reaccionarán casi completamente evitando la presencia de un producto de reacción incompleta y, por lo tanto, el producto de la reacción se puede usar directamente para dar un polímero de poliéster con un tono de color satisfactorio. Además, la falta real de exceso de compuesto de fósforo (V) sin reaccionar origina una alta productividad sin impedir la reactividad de polimerización del poliéster.



El producto de reacción (2) para el catalizador de policondensación usado para la invención comprende preferiblemente un compuesto representado por la siguiente fórmula general (VI):



15 en la que cada uno de  $R^{13}$  y  $R^{14}$  representa independientemente por lo menos una especie seleccionada de grupos alquilo  $C_{1-10}$  derivados de  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$  y  $R^{11}$  de la fórmula general (IV) que representa el alcóxido de titanio para el componente basado en un compuesto de titanio (C) y de  $R^{12}$  de la fórmula general (V) que representa el compuesto de fósforo para el componente basado en un compuesto de fósforo (D), y grupos arilo  $C_{6-12}$  derivados de  $R^{12}$  del compuesto de fósforo (V).

20 Como el producto de la reacción del compuesto de titanio y el compuesto de fósforo representado por la fórmula (VI) tiene alta capacidad catalítica, los polímeros de poliésteres obtenidos usándolo tienen un tono de color satisfactorio (valor  $b^*$  bajo) y presentan un comportamiento satisfactoriamente práctico de los polímeros con un contenido suficientemente bajo de acetaldehídos, metales residuales y trómeros cíclicos para uso práctico. El producto de reacción representado por la fórmula (VI) se presenta preferiblemente a 50% en peso o más y más preferiblemente a 70% en peso o más.

30 Si el éster dicarboxilato aromático se somete a policondensación en presencia del producto de reacción (2), se puede usar como catalizador de la producción de poliéster directamente, sin separar el glicol y el producto de reacción precipitado (2) obtenido de la manera antes mencionada. También, después de que el precipitado haya sido separado de la solución en glicol que contiene el producto de reacción precipitado (2), por medios tales como precipitación centrífuga o filtración, el producto de reacción precipitado (2) se puede recrystalizar, por ejemplo, con acetona, alcohol metílico y/o agua para su purificación y el producto purificado se puede usar como catalizador. La estructura del catalizador se puede confirmar por RMN de sólidos y análisis cuantitativo de metales con un microanalizador de rayos X (XMA).

35 El polímero de poliéster usado para la invención se obtiene por policondensación de un éster dicarboxilato aromático en presencia de un catalizador que comprende la mezcla antes mencionada (1) de un componente basado en un compuesto de titanio (A) y un compuesto de fósforo (fosfonato) (B) y/o el producto de reacción (2) de un componente basado en un compuesto de titanio (C) y un componente basado en un compuesto de fósforo (D). De acuerdo con la invención, el éster dicarboxilato aromático es preferiblemente un diéster que comprende un ácido dicarboxílico aromático y un glicol aromático.

45 Preferiblemente el ácido dicarboxílico aromático está compuesto principalmente de ácido tereftálico. Más específicamente, el ácido tereftálico constituye por lo menos el 70 por ciento en moles, basado en el contenido total de ácidos dicarboxílicos. Como ejemplos de ácidos dicarboxílicos aromáticos preferidos distintos del ácido tereftálico se pueden mencionar ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftalenodicarboxílico, ácido difenildicarboxílico y ácido difenoxietanodicarboxílico.

50 El componente glicólico alifático es preferiblemente un alquilenglicol de los que se pueden usar, por ejemplo, etilenglicol, trimetilenglicol, propilenglicol, tetrametilenglicol, neopentilglicol, hexametilenglicol y dodecametilenglicol, siendo particularmente preferido el etilenglicol.

55 De acuerdo con la invención, el polímero de poliéster es preferiblemente un poliéster que comprende como unidad repetitiva principal tereftalato de etileno, compuesto de ácido tereftálico y etilenglicol. "Principal" significa que la unidad repetitiva de tereftalato de etileno constituye por lo menos el 70 por ciento en moles de las unidades repetitivas totales presentes en el poliéster.

60 El polímero de poliéster usado para la invención también puede ser un poliéster mixto obtenido por copolimerización de componentes del poliéster, como el componente ácido o el componente diol.

65 Como componentes ácidos carboxílicos mixtos se pueden usar como materiales de partida, por supuesto, los ácidos dicarboxílicos aromáticos antes mencionados, así como ácidos carboxílicos difuncionales que incluyen ácidos dicarboxílicos alifáticos como ácido adípico, ácido sebáico, ácido azelaico y ácido decanodicarboxílico y ácidos dicarboxílicos alicíclicos como ácido ciclohexanodicarboxílico, o sus derivados que forman ésteres. Como componentes dioles mixtos se pueden usar como materiales de partida, por supuesto, los dioles alifáticos antes mencionados, así como glicoles alicíclicos como ciclohexanodimetanol y dioles aromáticos como bisfenol, hidroquinona y 2,2-bis(4- $\beta$ -hidroxietoxifenil)propano.

## ES 2 363 082 T3

Además, también se pueden usar polímeros mixtos de poliésteres obtenidos por copolimerización de compuestos polifuncionales, como ácido trimésico, trimetiloletano, trimetilpropano, trimetilolmetano y pentaeritritol como componentes mixtos.

5 Dichos polímeros de poliésteres y polímeros mixtos de poliésteres se pueden usar solos o como combinación de dos o más de ellos.

De acuerdo con la invención, el polímero de poliéster usado es preferiblemente el producto de la policondensación de un éster dicarboxilato aromático compuesto de un ácido dicarboxílico aromático y un glicol alifático, como los descritos anteriormente. El éster dicarboxilato aromático también se puede producir por una reacción de diesterificación de un ácido dicarboxílico aromático y un glicol alifático o se puede producir por transesterificación de un éster dialquílico de un ácido dicarboxílico aromático y un glicol alifático. Sin embargo, los métodos que implican transesterificación usando ésteres dialquílicos de ácidos dicarboxílicos aromáticos como materiales de partida son más ventajosos que los métodos de diesterificación que usan ácidos dicarboxílicos aromáticos como materiales de partida porque producen menos residuos del compuesto de fósforo añadido como estabilizador durante la reacción de policondensación.

También, todo o una porción del componente basado en un compuesto de titanio (A) o (C) se añade preferiblemente antes del inicio de la reacción de transesterificación, para usarlo como catalizador de dos reacciones, a saber, catalizador de la reacción de transesterificación y catalizador de la reacción de policondensación. Esto permitirá una reducción del contenido de compuesto de titanio en el poliéster final. Más específicamente, en el caso de poli(tereftalato de etileno), por ejemplo, la reacción de transesterificación entre un éster dialquílico de un ácido dicarboxílico aromático (compuesto principalmente por ácido tereftálico) y etilenglicol se realiza preferiblemente en presencia del componente basado en un compuesto de titanio (A) que comprende (a) por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en alcóxidos de titanio representados por la fórmula general (I) anterior y (b) productos de reacción entre alcóxidos de titanio de fórmula general (I) con ácidos carboxílicos aromáticos polivalentes representados por la fórmula general (II) anterior o con sus anhídridos. Preferiblemente, a la mezcla de reacción que comprende el diéster del ácido dicarboxílico aromático y el etilenglicol obtenido por la reacción de transesterificación se añade después un compuesto de fósforo (fosfonato) representado por la fórmula general (III) anterior o el producto de reacción de un componente basado en un compuesto de titanio (C) y el componente basado en un compuesto de fósforo antes mencionado (D), y la reacción de policondensación se realiza en su presencia.

La reacción de transesterificación se realizará normalmente a presión ordinaria pero, si se realiza a baja presión (0,05-0,20 MPa), se favorecerá más la reacción catalizada por la acción del componente basado en un compuesto de titanio (A) evitando también generación masiva de dietilenglicol como subproducto, por lo que se puede conseguir estabilidad térmica más favorable y otras propiedades. La temperatura es preferiblemente 160-260°C.

Cuando el ácido dicarboxílico aromático usado para la invención es ácido tereftálico, se usan ácido tereftálico y tereftalato de dimetilo como materiales de partida del poliéster. En este caso, se puede usar tereftalato de dimetilo recuperado obtenido por despolimerización de un poli (tereftalato de alquileno) o ácido tereftálico recuperado obtenido por hidrólisis de un poli(tereftalato de alquileno). Desde el punto de vista de utilización eficaz de recursos, se prefiere usar poliésteres reprocesados recuperados de botellas de poli(tereftalato de etileno), productos fibrosos, películas de poliéster, etc.

La reacción de policondensación se puede realizar en un único reactor o en una pluralidad de reactores distintos. El producto obtenido es un poliéster de acuerdo con la invención y el poliéster obtenido por el proceso de policondensación se extrude usualmente en estado fundido y se enfría para formar partículas (gránulos).

El poliéster usado para la invención, que se obtiene por el proceso de policondensación antes descrito, se puede someter después, si se desea, a policondensación en fase sólida. La policondensación en fase sólida consta de una o más etapas y se realiza a una temperatura de 190-230°C y a una presión de 1 a 200 kPa, en una atmósfera de gas inerte, como nitrógeno, argón o dióxido de carbono gaseosos.

El poliéster en partículas obtenido del proceso de policondensación en fase sólida se somete después a tratamiento acuoso por contacto con agua, vapor de agua, un gas inerte disuelto en vapor de agua o aire disuelto en vapor de agua, según fuera necesario, para inactivar el catalizador remanente presente en los gránulos.

El proceso de producción de poliéster antes descrito que comprende etapas de esterificación y policondensación se puede realizar de forma continua, semicontinua o discontinua.

El polímero de poliéster usado para la invención se selecciona preferiblemente de poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de trimetileno) y poli(tereftalato de tetrametileno).

El polímero de poliéster usado para la invención tiene preferiblemente un valor L\* de 77-85 y un valor b\* de 2-5, basado en el sistema de color L\*a\*b\* (JIS Z8729).

La viscosidad límite del poliéster usado para la invención obtenido de la manera antes descrita está preferiblemente en el intervalo de 0,40-0,80, más preferiblemente de 0,45-0,75 y aún más preferiblemente de 0,50-0,70. La viscosidad

## ES 2 363 082 T3

límite es preferiblemente no menor que 0,40 porque la resistencia de las fibras puede ser insuficiente. Por otro lado, una viscosidad límite mayor que 0,80 es antieconómica porque requiere un aumento excesivo de la viscosidad límite de los polímeros de partida.

5 El poliéster usado para la invención puede, si fuera necesario, contener cantidades pequeñas de aditivos, como antioxidantes, absorbentes de radiaciones ultravioletas, ignífugos, blanqueantes fluorescentes, agentes deslustradores, correctores del color, agentes antiespumantes, agentes antiestáticos, agentes antimicrobianos, estabilizadores frente a la luz, estabilizadores térmicos, bloqueadores de la luz, etc. Preferiblemente se añaden dióxido de titanio como agente deslustrador y antioxidantes como estabilizadores.

10 El dióxido de titanio usado tiene preferiblemente un tamaño medio de partículas de 0,01-2  $\mu\text{m}$  y se incluye preferiblemente en el polímero de poliéster en una cantidad de 0,01-10% en peso.

15 A propósito de lo anterior, el contenido de titanio derivado del catalizador en el polímero de poliéster no incluye el titanio derivado del dióxido de titanio añadido como agente deslustrador.

20 Cuando el polímero de poliéster contiene dióxido de titanio como agente deslustrador, el dióxido de titanio usado como agente deslustrador se puede separar de una muestra del polímero de poliéster para su medición disolviendo el polímero de poliéster en hexafluoropropanol, centrifugando la solución para separar y precipitar de la solución las partículas de dióxido de titanio, separando y recogiendo el líquido sobrenadante por el método del gradiente y evaporando de la fracción recogida el disolvente para preparar la muestra de ensayo.

25 Como antioxidantes se usan preferiblemente antioxidantes basados en fenoles trabados. El antioxidante se añade preferiblemente en una cantidad no mayor que 1% en peso y más preferiblemente en una cantidad de 0,005-0,5% en peso. Una adición superior al 1% en peso originará un efecto de saturación y puede producir espuma durante la operación de hilado en estado fundido. También se pueden usar antioxidantes basados en fenoles trabados junto con antioxidantes secundarios basados en tioéteres.

30 No hay limitaciones particulares en el método de añadir estos antioxidantes al poliéster y se pueden añadir en cualquier etapa deseada desde el comienzo de la reacción de transesterificación hasta la terminación de la reacción de policondensación.

35 De acuerdo con la invención, no hay limitaciones particulares en el método de producir fibras a partir del polímero de poliéster y se puede emplear cualquier proceso convencional conocido de hilado de fundido de poliéster. Por ejemplo, el polímero de poliéster se puede fundir e hilar a una temperatura en el intervalo de 270-300°C y la velocidad de hilado del fundido es preferiblemente 400-5.000 m/min. Una velocidad de hilado dentro de este intervalo dará fibras con resistencia suficiente y permitirá un bobinado estable. El estiramiento se puede realizar después de bobinar las fibras de poliéster no estiradas o en continuo sin bobinar.

40 La forma de la hilera usada para la producción de fibra de poliéster tampoco tiene limitaciones y puede ser circular o de forma irregular (triangular u otras formas poligonales, plana, etc.) y puede ser sólida o hueca.

45 No hay limitaciones en la forma de las fibras de poliéster usadas para la invención y pueden ser fibras largas o fibras cortadas. Las fibras de poliéster usadas para la invención también pueden ser retorcidas o no retorcidas. Además, las fibras de poliéster usadas para la invención se pueden someter a un retorcido/rizado falso, procesamiento Taslan, entrecruzamiento, etc.

50 La estructura de fibra de poliéster de la invención es una estructura de fibra que comprende fibra de poliéster que contiene el polímero de poliéster antes mencionado como componente principal, caracterizada porque la citada estructura de fibra tiene un espesor de 6-100  $\mu\text{m}$  y una densidad de 0,10 a 0,10  $\text{g}/\text{cm}^3$  y comprende fibra principal hecha de fibra de poliéster cortada y fibra cortada conjugada termofusionable en la que el polímero de poliéster antes mencionado está presente en una cualquiera o en ambas de la fibra principal y la fibra cortada conjugada termofusionable.

55 A continuación se explicará el modo de la invención, a saber, estructuras de fibras que tienen espesores de 5-100  $\mu\text{m}$  y comprenden fibra principal compuesta de fibra de poliéster cortada y fibra cortada conjugada termofusionable, en las que el polímero de poliéster se obtiene usando el catalizador antes mencionado en una cualquiera o en ambas de la fibra principal y la fibra cortada conjugada termofusionable.

60 Dichas estructuras de fibras están compuestas de fibra cortada conjugada termofusionable y fibra cortada de poliéster (fibra principal) y tienen puntos de unión térmica creados por tratamiento térmico al menos en algunos de los puntos de contacto entre ambas fibras y/o puntos de contacto entre las propias fibras cortadas conjugadas termofusionables.

65 Durante esta etapa, el polímero de poliéster debe estar comprendido en cualquiera o en ambas de la fibra cortada poliéster (fibra principal) y la fibra cortada conjugada termofusionable.

La fibra cortada conjugada termofusionable antes mencionada consiste en fibras cortadas que comprenden un polímero termosoldable y un polímero termoplástico formador de fibras, con al menos el polímero termosoldable expuesto sobre superficies de las fibras.

## ES 2 363 082 T3

Como polímeros termosoldables se pueden mencionar elastómeros de poliuretanos, elastómeros de poliésteres, polímeros y copolímeros inelásticos de poliésteres, polímeros y copolímeros de poliolefinas y polímeros de poli(alcohol vinílico). Se prefieren polímeros de poliésteres y sus copolímeros y elastómeros de poliésteres obtenidos usando el catalizador antes mencionado.

Como polímeros de poliésteres copolimerizados se pueden mencionar ésteres de copolímeros que comprenden números predeterminados de ácidos dicarboxílicos alifáticos, como ácido adípico y ácido sebácico, ácidos dicarboxílicos aromáticos, como ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido naftalenodicarboxílico, y/o ácidos dicarboxílicos alicíclicos, como ácido hexahidrotereftálico y ácido hexahidroisofáltico, o dioles alicíclicos, como dietilenglicol, polietilenglicol, propilenglicol y paraxilenglicol, con adición de oxiácidos según se desee, como ácido parahidroxibenzoico, y un ejemplo preferido es un poliéster obtenido mediante copolimerización por adición de ácido isoftálico y hexano-1,6-diol con ácido tereftálico y etilenglicol.

Como ejemplos de polímeros de poliolefinas se pueden mencionar polietileno de baja densidad, polietileno de alta densidad, polipropileno, etc.

Ejemplos de polímeros termoplásticos formadores de fibras a usar junto con el polímero termosoldable incluyen poliésteres como poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de propileno) y poli(tereftalato de butileno), y polímeros de poliolefinas. Particularmente preferidos son los polímeros de poliésteres antes mencionados obtenidos usando el catalizador antes mencionado.

La combinación de polímero termosoldable y polímero termoplástico formador de fibras emplea lo más preferiblemente un elastómero basado en poliésteres con un punto de fusión en el intervalo de 70-210°C (más preferiblemente, de 100-180°C) como polímero termosoldable y un polímero de poliéster con un punto de fusión 10°C mayor que el punto de fusión del elastómero basado en poliésteres como polímero termoplástico formador de fibras.

La fibra cortada conjugada termofusionable es preferiblemente fibra conjugada en la que el polímero termosoldable (E) y el polímero termoplástico formador de fibras (P) están en una relación superficial E:P de 20:80 a 80:20 en la sección transversal lateral de las fibras. La forma conjugada de los componentes (E) y (P) puede ser cualquier forma conjugada conocida públicamente, como de alma-envoltura concéntricas, alma-envoltura excéntricas, lado a lado, fibra hilada conjugada del tipo mar-isla o fibra hilada mixta del tipo mar-isla, fibra (hendida) anaranjada de sección orientada, etc, pero la distribución debe ser tal que una porción del componente (E) esté expuesta sobre las superficies de las fibras y preferiblemente el componente (E) constituye por lo menos el 30% de la circunferencia de la sección transversal de la fibra. Las fibras lado a lado o de alma-envoltura excéntricas son particularmente favorables porque se puede impartir fácilmente una función de rizado latente para desarrollar un rizado diminuto durante el tratamiento térmico cuando se moldee la estructura de la fibra por lo que se puede incrementar el entrecruzamiento de las fibras para una mejor propiedad de unión.

El tamaño de las fibras individuales de la fibra cortada conjugada termofusionable está preferiblemente en el intervalo de 0,5-200 dtex y más preferiblemente de 2-100 dtex. Se prefieren estos intervalos para originar un número óptimo de puntos de unión térmica formados en la estructura de las fibras por el tratamiento de unión térmica usado para producir la estructura de las fibras con lo que se obtiene resistencia suficiente y aglutinación mínima durante la fabricación de la fibra cortada conjugada termofusionable.

Las formas de la sección transversal lateral de las fibras no necesita ser circular y, en su lugar, puede ser poligonal, en forma de aleta, esférica, etc., aunque preferiblemente es circular desde el punto de vista de formar fibras cortadas y pasar por la etapa de cardado. Las fibras también pueden tener una o más porciones huecas.

La fibra cortada conjugada termofusionable se puede producir mediante cualquier proceso convencional conocido públicamente.

Cuando las fibras conjugadas termofusionable se cortan originando fibras cortadas, las longitudes de corte están preferiblemente en el intervalo de 5-100 mm y particularmente en el intervalo de 15-95 mm. Este intervalo da propiedades de cardado especialmente favorables y propiedades de unión de estructuras de fibras.

La fibra cortada conjugada termofusionable también puede ser rizada siempre que no produzca problemas durante el proceso y en tal caso el número de rizos está preferiblemente en el intervalo de 8-20 por cada 25 mm con una relación de rizado de 6-18%.

La fibra cortada de poliéster usada como fibra principal puede estar compuesta de un poliéster conocido públicamente pero preferiblemente está compuesta del polímero de poliéster antes mencionado obtenido usando el catalizador antes descrito. El tamaño de cada fibra individual de la fibra cortada de poliéster está preferiblemente en el intervalo de 0,5-150 dtex y más preferiblemente de 2-50 dtex desde el punto de vista del volumen específico de la estructura de la fibra, propiedad amortiguadora y resiliencia, así como textura. Desde el punto de vista del volumen específico de la estructura de la fibra y la propiedad amortiguadora, el número de rizos en la fibra cortada de poliéster está preferiblemente en el intervalo de 3-30 por cada 25 mm y más preferiblemente en el intervalo de 5-20 por cada 25 mm y la relación de rizado está preferiblemente en el intervalo de 6-50% y más preferiblemente en el intervalo de 12-40%. Las longitudes de corte están preferiblemente en el intervalo de 5-100 mm y más especialmente en el intervalo de 15-90 mm.

## ES 2 363 082 T3

Las formas de la sección transversal de las fibras cortadas de poliéster son preferiblemente circular, plana, triangular, hexagonal o hueca, seleccionándose apropiadamente de acuerdo con su uso final.

5 La fibra cortada de poliéster se puede producir empleando cualquier proceso convencional conocido públicamente para devanar o estirar fibras compuestas de un solo componente o fibras conjugadas obtenidas por conjugación de dos o más componentes.

10 La proporción de mezclado de ambas fibras cortadas de la estructura de fibra antes mencionada de acuerdo con el tercer modo de la invención está preferiblemente en el intervalo de fibra cortada conjugada termofusionable/fibra cortada de poliéster de 5/95 a 70/30 y más preferiblemente de 10/90 a 60/40, basado en peso. Si la proporción de mezclado de la fibra cortada conjugada termofusionable es demasiado elevada, demasiados puntos de unión térmica formados en la estructura de la fibra pueden originar una dureza excesiva de la estructura mientras que si es demasiado baja, pocos puntos de unión térmica pueden originar una elasticidad y duración inferiores de la estructura.

15 El espesor de la estructura de fibra debe estar en el intervalo de 5-100 mm. La densidad está en el intervalo de 0,01-10 g/cm<sup>3</sup>.

20 El proceso de fabricación de la estructura de fibra puede ser cualquier proceso conocido públicamente siempre que permita formación de puntos de unión térmica por lo menos en algunos de los puntos de contacto entre las fibras cortadas conjugadas termofusionables y las fibras cortadas de poliéster y/o puntos de contacto entre las propias fibras cortadas conjugadas termofusionables.

25 Preferiblemente la temperatura del tratamiento térmico es aproximadamente 100-215°C y preferiblemente el tiempo de tratamiento térmico es aproximadamente 10-30 minutos.

### Ejemplos

30 A continuación se explicará más detalladamente la presente invención mediante los siguientes ejemplos, entendiéndose que los ejemplos no limitan el alcance de la invención.

35 En los ejemplos de referencia 1-21 y ejemplos comparativos 1-12, la viscosidad límite, tono del color, contenido de metales, resistencia/alargamiento de telas no tejidas, variación de la calidad de telas no tejidas, generación de algodón residual durante la apertura de las fibras, variación de la calidad de guatas, dureza (elasticidad) de la estructura de fibra, deformación residual de la estructura de fibra después de compresión repetida (duración), masas duras en la estructura de fibra, espesor de la estructura de fibra, densidad de la estructura de fibra y adherencia a la hilera de cada uno de los polímeros de poliéster se midieron por los métodos descritos a continuación.

#### 40 (1) Viscosidad límite

Se calculó calentando una disolución de 0,6 g de poliéster en 50 cm<sup>3</sup> de o-clorofenol, enfriando la solución y usando un viscosímetro Ostwald para medir la viscosidad de la solución de acuerdo con cualquier método ordinario a una temperatura de 35°C.

45

#### (2) Tono del color (valor L\* del color/valor b\* del color)

50 Se midió con una máquina de medición del color CM-7500, de Color Machines Co., después de tratamiento térmico de una muestra del polímero en partículas en un secador a 160°C durante 90 minutos y recristalización.

#### (3) Contenido de metales

55 Para el contenido de átomos de titanio y el contenido de átomos de fósforo en el sistema catalizador en forma de solución del catalizador, se cargó la solución del catalizador en una celda de líquido mientras que, para el polímero de poliéster, la muestra del polímero de poliéster se calentó en una placa de aluminio hasta fundirla y después se colocó en una prensa de compresión para transformarla en un artículo moldeado enrasado. La muestra se colocó en un analizador de rayos X fluorescentes (modelo 3270 de Rigaku Corp.) para el análisis cuantitativo del contenido de metales.

60

#### (4) Resistencia/alargamiento de telas no tejidas

65 Se usó un dinamómetro de tracción dúctil de velocidad constante para la medición de acuerdo con el método JIS P8113.

## ES 2 363 082 T3

### (5) *Variación de la calidad de telas no tejidas*

La variación de la calidad se basó en la desviación estándar para  $n = 30$  de la resistencia a la tracción de la tela no tejida (un valor menor indica variación menor y, por lo tanto, mayor estabilidad de la calidad).

5

### (6) *Generación de algodón residual durante la apertura de las fibras*

El peso de algodón residual generado por hora bajo condiciones ordinarias de cardado por rodillos para la producción de guata se midió en una región de  $1 \text{ m}^2$  alrededor de la máquina de cardar.

10

### (7) *Variación de la calidad de guatas*

La variación de la calidad se basó en la desviación estándar para  $n = 10$  de la medición del peso de algodón residual generado por hora (un valor menor indica variación menor y, por lo tanto, mayor estabilidad de la calidad).

15

### (8) *Dureza (elasticidad) de la estructura de fibra*

Se midió en base a la dureza después de una compresión del 25% de acuerdo con JIS K6401.

20

### (9) *Deformación residual de la estructura de fibra después de compresión repetida (duración)*

Se midió de acuerdo con el método JIS K6401.

25

### (10) *Masas duras en la estructura de fibra*

Se seleccionaron al azar diez especialistas para contactar a mano con la superficie de la estructura de fibra y se evaluó organolépticamente la presencia de masas duras de acuerdo con la siguiente escala:

30

5: muy satisfactoria (muy uniforme, sin masas perceptibles)

35

4: ligeramente satisfactoria (casi uniforme, virtualmente sin masas)

3: satisfactoria (masas parciales aunque no significativas)

40

2: ligeramente mala (masas perceptibles)

1: muy mala (número claramente grande de masas).

### (11) *Espesor de la estructura de fibra*

Se midió el espesor (mm) de acuerdo con JIS L1096.

45

### (12) *Densidad de la estructura de fibra*

Se midió la densidad ( $\text{g/cm}^3$ ) de acuerdo con JIS L1097.

50

### (13) *Contenido de dietilenglicol (DEG)*

Se usó hidrato de hidrazina para descomponer el polímero y cromatografía de gases (cromatógrafo modelo 263-70, de Hitachi Laboratories) para la medición de acuerdo con un método común.

55

### (14) *Capa adherente producida en la hilera*

Se cortó el poliéster en gránulos que se fundieron a  $280^\circ\text{C}$  y después se descargaron de una hilera que tenía 12 orificios, cada uno de 0,15 mm de diámetro, para hilarlos a una velocidad de 600 m/min durante 2 días, después de los cuales se midió la altura de la capa adherida producida sobre el borde exterior de la lumbrera de descarga de la embocadura. Una mayor altura de la capa adherida tiende a originar más flexión de la corriente de filamento del fundido de poliéster descargado y, por lo tanto, reduce la moldeabilidad del poliéster. Esto es, la altura de la capa adherida producida en la hilera se usó como índice de la moldeabilidad del poliéster.

60

65

## ES 2 363 082 T3

### Ejemplo de referencia 1

Después de cargar 0,009 partes de titanato de tetra-n-butilo en una mezcla de 100 partes de tereftalato de dimetilo y 70 partes de etilenglicol en un reactor de acero inoxidable apto para reacciones a presión, se presurizó el reactor a 0,07 MPa para la reacción de transesterificación incrementándose la temperatura de 140 a 240°C y después se añadieron 0,04 partes de fosfonoacetato de trietilo para terminar la reacción de transesterificación.

Después se transfirió el producto de la reacción a un reactor de polimerización, se subió la temperatura a 290°C y se realizó la reacción de policondensación a un vacío elevado no mayor que 26,67 Pa para obtener un poliéster (exento de agente deslustrador) con una viscosidad límite de 0,60, un contenido de dietilenglicol de 1,5% en peso y un punto de fusión de 254°C.

El poliéster obtenido se cortó en gránulos que se secaron por procedimientos ordinarios. Los gránulos secos se usaron para operaciones de hilado, estirado, cortado, etc. de acuerdo con métodos ordinarios para obtener hilo estirado de poliéster (tamaño 1,7 dtex; longitud de fibras 5 mm; rizos 0) e hilo no estirado de poliéster (tamaño 1,2 dtex; longitud de fibras 5 mm; rizos 0). El hilo estirado de poliéster y el hilo no estirado de poliéster se mezclaron en una proporción de 60/40 y a partir de esta mezcla se formó una tela de 50 g/m<sup>2</sup> usando una máquina ordinaria de papel de cilindros y después la tela se secó con un secador Yankee y se sometió a tratamiento de calandrado. Las propiedades de la tela no tejida húmeda obtenida se indican en la tabla 1.

### Ejemplo de referencia

#### *Método de síntesis de trimelitato de titanio*

Se añadió tetrabutiloxitanio a una solución de 0,2% de anhídrido trimelítico en etilenglicol en una relación molar de 1/2 con respecto al anhídrido trimelítico y se realizó la reacción durante 60 minutos a presión normal manteniendo la temperatura a 80°C, después de lo cual el sistema se enfrió a temperatura ordinaria y el catalizador producido se recristalizó con un cantidad diez veces mayor de acetona y después el precipitado se filtró con papel de filtro y se secó a 100°C durante 2 horas obteniéndose el compuesto deseado.

### Ejemplo de referencia 2

Se realizó el mismo procedimiento del ejemplo de referencia 1 excepto que, como compuesto de titanio, se usaron 0,016 partes del trimelitato de titanio sintetizado por el método descrito en el ejemplo de referencia anterior. Los resultados se indican en la tabla 1.

### Ejemplos de referencia 3-5 y Ejemplos comparativos 1-3

Se realizó el mismo procedimiento del ejemplo de referencia 1 excepto que se añadieron los compuestos de titanio y los compuestos de fósforo relacionados en la tabla 1 en las cantidades indicadas. Los resultados se indican en la tabla 1.

### Ejemplo de referencia 6

Se usaron los gránulos de poliéster obtenidos en el ejemplo de referencia 1 para operaciones de hilado, estirado, cortado, etc. de acuerdo con métodos ordinarios para obtener hilo estirado de poliéster (tamaño 1,7 dtex; longitud de fibras 51 mm; 12 rizos por cada 25 mm). Con el hilo estirado de poliéster se formó en una hoja continua de un gramaje de 100 g/m<sup>2</sup> usando una máquina ordinaria de cilindros y después se usó una máquina punzadora de agujas para entrecruzar las fibras y obtener una tela no tejida seca. Las propiedades de esta tela se indican en la tabla 1.

### Ejemplo de referencia 7

Se realizaron operaciones de hilado, estirado, cortado, etc. de acuerdo con métodos ordinarios usando los gránulos de poliéster obtenidos en el ejemplo de referencia 1, como alma, y gránulos que consistían en un copolímero de poliéster que comprendía un componente ácido obtenido mezclando ácido tereftálico y ácido isoftálico en una relación molar de 60/40 y un componente diol obtenido mezclando etilenglicol y hexano-1,6-diol en una relación molar de 85/15 (viscosidad límite: 0,36; punto de reblandecimiento: 70°C), preparado usando un catalizador similar, como envoltura, obteniéndose fibra conjugada de poliéster del tipo de alma/envoltura (relación de alma/envoltura 50/50; tamaño 2,2 dtex; longitud de fibras 5 mm). La fibra conjugada de poliéster del tipo de alma/envoltura se mezcló con pasta de madera refinada en una proporción de 60/40 y esta mezcla se usó para formar una hoja continua de 50 g/m<sup>2</sup> en una máquina de papel y después se sometió a tratamiento térmico con un secador de aire caliente. Las propiedades de la tela no tejida se indican en la tabla 1.

## ES 2 363 082 T3

### Ejemplo comparativo 4

Después de cargar 0,064 partes en peso de acetato cálcico monohidrato en una mezcla de 100 partes de tereftalato de dimetilo y 70 partes de etilenglicol en un reactor de acero inoxidable apto para reacciones a presión, se presurizó el reactor a 0,07 MPa para realizar la reacción de transesterificación incrementándose la temperatura de 140 a 240°C y después se añadieron 0,044 partes de solución acuosa de ácido fosfórico del 50% en peso para terminar la reacción de transesterificación.

Después se transfirió el producto de la reacción a un reactor de polimerización, se añadió trióxido de diantimonio en la cantidad indicada en la tabla, se subió la temperatura a 290°C y se realizó la reacción de policondensación a un vacío no mayor que 26,67 Pa para obtener un poliéster. El poliéster obtenido se transformó en fibras que después se usaron para obtener una tela no tejida de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1. Los resultados se indican en la tabla 1.

15

(Tabla pasa a página siguiente)

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



Tabla 1

	Compuesto de Ti		Compuesto de P		Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% mmol)	P/Ti	Ti + P (% mmol)	Viscosidad límite	Color		Propiedades de la tela no tejida			
	Tipo	Contenido (% mmol)	Tipo	Contenido (% mmol)					L*	b*	Método	Longitud rotura (km)	Alarg. (%)	Variación
Ej. refer. 1	TBT	5	TEPA	30	-	6	35	0,620	79,0	3,0	Húmedo	0,12	1,5	0,06
Ej. refer. 2	TMT	5	TEPA	30	-	6	35	0,620	80,0	2,8	Húmedo	0,13	1,6	0,04
Ej. refer. 3	TMT	5	PEE	30	-	6	35	0,620	78,0	3,0	Húmedo	0,11	1,5	0,05
Ej. refer. 4	TMT	3	TEPA	15	-	5	18	0,600	80,0	2,3	Húmedo	0,12	1,7	0,06
Ej. refer. 5	TMT	7	TEPA	50	-	7	57	0,600	80,0	3,3	Húmedo	0,13	1,9	0,05
Ej. refer. 6	TBT	5	TEPA	30	-	6	35	0,620	79,0	3,0	Seco	1,21	89,1	0,11
Ej. refer. 7	TBT	5	TEPA	30	-	6	35	0,620	79,0	3,0	En aire	0,45	22,1	0,09
Ej. comp. 1	TMT	5	TEPA	90	-	18	95	0,520	83,0	0,00	Húmedo	0,13	1,9	0,3
Ej. comp. 2	TMT	9	TEPA	100	-	11,1	109	0,600	78,0	3,0	Húmedo	0,11	2,4	0,3
Ej. comp. 4	TMT	2	TEPA	7	-	3,5	9	0,600	80,0	2,0	Húmedo	0,12	2,1	0,2
Ej. comp. 5	-	-	-	-	31	-	-	0,620	78,0	3,0	Húmedo	0,13	2,3	0,3

TBT : tetra-n-butiltitanio

TMT : trimelitato de titanio

TEPA: fosfonoacetato de trietilo

PEE : éster dietílico del ácido carboetoximetanofosfónico

## ES 2 363 082 T3

### Ejemplo de referencia 8

Se secaron los mismos gránulos de poli(tereftalato de etileno) del ejemplo de referencia 1. Los gránulos secos se usaron en operaciones de hilado, estirado, cortado, etc. de acuerdo con métodos ordinarios para obtener hilo estirado de poliéster (tamaño 6,6 dtex; longitud de fibras 51 mm; 9,0 rizos tridimensionales por cada 25 mm). El hilo estirado de poliéster se abrió con una máquina de ordinaria cardar de rodillos y formó una hoja continua cardada. El algodón residual generado se indica en la tabla 2.

### 10 Ejemplo de referencia 9

Se realizó el mismo procedimiento del ejemplo de referencia 8 excepto que, como compuesto de titanio, se usaron 0,016 partes de trimelitato de titanio sintetizado por el método descrito en el ejemplo de referencia. Los resultados se indican en la tabla 2.

15

### Ejemplos de referencia 10-14 y Ejemplos comparativos 5-7

Se realizó el mismo procedimiento del ejemplo de referencia 8 excepto que se añadieron los compuestos de titanio y los compuestos de fósforo relacionados en la tabla 2 en las cantidades indicadas. Los resultados se indican en la tabla 2.

20

### Ejemplo comparativo 8

25

Después de cargar 0,064 partes en peso de acetato cálcico monohidrato en una mezcla de 100 partes de tereftalato de dimetilo y 70 partes de etilenglicol en un reactor de acero inoxidable apto para reacciones a presión, se presurizó el reactor a 0,07 MPa para la reacción de transesterificación incrementándose la temperatura de 140 a 290°C y después se añadieron 0,044 partes de solución acuosa de ácido fosfórico del 56% en peso para terminar la reacción de transesterificación.

30

Después se transfirió el producto de la reacción a un reactor de polimerización, se añadió trióxido de diantimonio en la cantidad indicada en la tabla, se subió la temperatura a 290°C y se realizó la reacción de policondensación a un vacío alto no mayor que 26,67 Pa para obtener un poliéster. El poliéster obtenido se transformó en fibras que se usaron para obtener guata de la misma manera que en el ejemplo de referencia 8. Los resultados se indican en la tabla 2.

35

40

(Tabla pasa a página siguiente)

45

50

55

60

65

ES 2 363 082 T3

Tabla 2

Ejemplo	Compuesto de Ti		Compuesto de P		Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% mmol)	P/Ti	Ti + P (% mmol)	Viscosidad límite	Color		Propiedades del filamento		Propiedades del procesamiento de guateado	
	Tipo	Contenido (% mmol)	Tipo	Contenido (% mmol)					Valor L *	Valor b*	Resistencia (cN/dtex)	Alarg. (%)	Algodón residual medio (%)	Variación de la calidad
Ej. ref. 8	TBT	5	TEPA	30	-	6	35	0,620	79,0	3,0	3,7	27	8	0,07
Ej. ref. 9	TMT	5	TEPA	30	-	6	35	0,620	80,0	2,8	3,8	26	11	0,06
Ej. ref. 10	TMT	5	PEE	30	-	6	35	0,620	78,0	3,0	3,6	28	12	0,06
Ej. ref. 11	TMT	3	TEPA	15	-	5	18	0,600	80,0	2,3	3,7	27	6	0,03
Ej. ref. 12	TMT	7	TEPA	50	-	7	57	0,600	80,0	3,3	3,6	25	11	0,12
Ej. ref. 13	TMT	5	TMP	30	-	6	35	0,600	77,0	4,0	3,6	26	9	0,11
Ej. ref. 14	Ti-Ac	5	TEPA	30	-	6	35	0,600	78,0	4,5	3,6	29	13	0,10
Ej. comp. 5	TMT	5	TEPA	90	-	18	95	0,520	83,0	0,0	3,2	22	12	0,18
Ej. comp. 6	TMT	9	TEPA	100	-	11,1	109	0,600	78,0	3,0	3,7	29	11	0,26
Ej. comp. 7	TMT	2	TEPA	7	-	3,5	9	0,600	80,0	2,0	3,6	27	15	0,22
Ej. comp. 8	-	-	-	-	31	-	-	0,620	78,0	3,0	3,9	28	55	0,42

TBT : tetra-n-butoxititanio

TMT : trimelitato de titanio

TEPA: fosfoacetato de trietil

PEE : éster dietílico del ácido carboetoximetanofosfónico

TMP : fosfato de trimetil

## ES 2 363 082 T3

### Ejemplo de referencia 15

5 Se secaron los mismos gránulos de poli(tereftalato de etileno) del ejemplo de referencia 1 y se usaron mediante un método establecido para obtener fibras cortadas de poliéster con un tamaño de fibras individuales de 12 dtex, 8 rizos por cada 25 mm y una relación de rizado del 30%. También se usaron los mismos gránulos como componente del alma mientras que se usó el mismo catalizador para la polimerización de un componente ácido mixto que comprendía ácido tereftálico y ácido isoftálico en una relación molar de 80/20 y etilenglicol, y el politereftalato basado en butileno se sometió después a tratamiento térmico a 38% en peso con 62% en peso de polibutilenglicol (peso molecular 2.000) para obtener un elastómero de copolímero de bloques de poliéter-éster (elastómero termoplástico) con una viscosidad límite de 1,0 y un punto de fusión de 155°C. El elastómero termoplástico obtenido se usó como componente de la envoltura y se realizaron operaciones de hilado, estirado, cortado, etc. para una relación de sección transversal de alma/envoltura de 60/40, obteniéndose fibras cortadas conjugadas termofusionables (relación de alma/envoltura 60/49; tamaño de las fibras 6 dtex; 11 rizos por cada 25 mm; relación de rizado 8%).

15 Se mezclaron las fibras cortadas de poliéster y las fibras cortadas conjugadas termofusionables en una proporción en peso de 70:30 y se pasó la mezcla dos veces por una máquina de cardar de rodillos para obtener una hoja continua mixta. La hoja continua se colocó en una bancada de moldeo a una densidad fija y se sometió a tratamiento térmico a 180°C durante 15 minutos usando un secador con circulación de aire caliente para obtener una estructura de fibra con una densidad de 0,04 g/cm<sup>3</sup> y un espesor de 5 cm. Se evaluaron las propiedades de la estructura de fibra obtenida y los resultados se indican en la tabla 3.

### Ejemplo de referencia 16

25 Se realizó el mismo procedimiento del ejemplo de referencia 15 para obtener una estructura de fibra excepto que, como compuesto de titanio, se usaron 0,016 partes de trimelitato de titanio sintetizado por los métodos descritos en el ejemplo de referencia. Los resultados se indican en la tabla 3.

### 30 Ejemplos de referencia 17-21 y Ejemplos comparativos 9-11

Se realizó el mismo procedimiento del ejemplo de referencia 15 para obtener una estructura de fibra excepto que se añadieron los compuestos de titanio y los compuestos de fósforo relacionados en la tabla 3 en las cantidades indicadas. Los resultados se indican en la tabla 3.

35

### Ejemplo comparativo 12

40 Después cargar 0,064 partes en peso de acetato cálcico monohidrato en una mezcla de 100 partes de tereftalato de dimetilo y 70 partes de etilenglicol en un reactor de acero inoxidable apto para reacciones a presión, se presurizó el reactor a 0,07 MPa para la reacción de transesterificación incrementándose la temperatura de 140 a 240°C y después se añadieron 0,044 partes de solución acuosa de ácido fosfórico del 56% en peso para terminar la reacción de transesterificación.

45 Después se transfirió el producto de la reacción a un reactor de polimerización, se añadió trióxido de diantimonio en la cantidad indicada en la tabla, se subió la temperatura a 290°C y se realizó la reacción de policondensación a un vacío alto no mayor que 26,67 Pa para obtener un poliéster. El poliéster obtenido se transformó en fibras y se usó después para obtener una estructura de fibra de la misma manera que en el ejemplo de referencia 15. Los resultados se indican en la tabla 3.

50

(Tabla pasa a página siguiente)

55

60

65

ES 2 363 082 T3

Tabla 3

	Compuesto de Ti		Compuesto de P		Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% mmol)	P/Ti	Ti + P (% mmol)	Viscosidad límite	Color		Propiedades del filamento		Calidad de la estructura de fibra		
	Tipo	Contenido (% mmol)	Tipo	Contenido (% mmol)					L*	b*	Resistencia (cN/dtex)	Alarg. (%)	Dureza (N)	DEF <sub>res</sub> (%)	Masas duras
Ej. ref. 15	TBT	5	TEPA	30	-	6	35	0,620	79,0	3,0	3,7	27	370	8,8	5
Ej. ref. 16	TMT	5	TEPA	30	-	6	35	0,620	80,0	2,8	3,8	26	380	7,1	5
Ej. ref. 17	TMT	5	PEE	30	-	6	35	0,620	78,0	3,0	3,8	28	385	8,4	5
Ej. ref. 18	TMT	3	TEPA	15	-	5	18	0,600	80,0	2,3	3,6	27	360	10,2	5
Ej. ref. 19	TMT	7	TEPA	50	-	7	57	0,600	80,0	3,3	3,7	25	374	9,3	5
Ej. ref. 20	TMT	5	TMP	30	-	6	35	0,600	77,0	4,0	3,6	26	363	11,3	5
Ej. ref. 21	Ti-Ac	5	TEPA	30	-	6	35	0,600	78,0	4,5	3,6	29	360	10,9	5
Ej. comp. 9	TMT	5	TEPA	90	-	18	95	0,520	83,0	0,0	3,2	2,2	340	14,0	2
Ej. comp. 10	TMT	9	TEPA	100	-	11,1	109	0,600	78,0	3,0	3,7	29	378	9,0	3
Ej. comp. 11	TMT	2	TEPA	7	-	3,5	9	0,600	80,0	2,0	3,6	27	358	11,0	3
Ej. comp. 12	-	-	-	-	31	-	-	0,620	78,0	3,0	3,9	28	415	7,0	3

DEF<sub>res</sub> : deformación residual después de compresiones repetidas

TBT : tetra-n-butoxititanio

TMT : trimelitato de titanio

TEPA: fosfoacetato de trietilo

PEE : éster dietílico del ácido carboetoximetanofosfónico

TMP : fosfato de trimetilo

## ES 2 363 082 T3

En los ejemplos 22-36, de los que los ejemplos 22-31 son ejemplos de referencia, y en los ejemplos comparativos 13-23 se midieron en cada uno de los polímeros de poliéster, por los métodos descritos a continuación, la viscosidad límite, tono del color, contenido de metales, resistencia/alargamiento de la tela no tejida, variación de la calidad de la tela no tejida, generación de algodón residual durante la apertura de fibras, variación de la calidad de la guata, dureza (elasticidad) de la estructura de fibra, deformación residual de la estructura de fibra después de compresión repetida, masas duras en la estructura de fibra, espesor de la estructura de fibra, densidad de la estructura de fibra y adherencia a la hilera

### 10 (1) *Viscosidad límite*

Se calculó calentando una solución de 0,6 g de poliéster en 50 cm<sup>3</sup> de o-clorofenol, enfriando la solución y usando un viscosímetro de Ostwald para medir la viscosidad de acuerdo con un método ordinario a una temperatura de 35°C.

### 15 (2) *Tono del color (valor L\*/valor b\*)*

Se midió con una máquina de medición del color CM-7500, de Color Machines Co., después de tratamiento térmico de una muestra de polímero en partículas en un secador a 160°C durante 9 minutos y recristalización posterior.

### 20 (3) *Análisis del contenido de metales*

Se analizaron cuantitativamente las concentraciones de titanio y fósforo precipitados del catalizador de la reacción colocando una muestra seca en un microscopio electrónico de barrido (SEM) modelo S570, de Hitachi Instruments Service, y usando un microanalizador de rayos X (XMA) disipador de energía, modelo EMAS-700, de Horiba Co. Ltd., conectado al microscopio.

La concentración de metales del catalizador en el poliéster se analizó cuantitativamente calentando una muestra en partículas hasta fusión en una placa de aluminio y formando después un artículo moldeado enrasado con una prensa de compresión y usando un analizador de rayos X fluorescentes modelo 3270, de Rigaku Corp.

### 35 (4) *Resistencia/alargamiento de telas no tejidas*

Se usó un medidor de tracción dúctil de velocidad constante para la medición de acuerdo con el método JIS P8113.

### 40 (5) *Variación de la calidad de telas no tejidas*

La variación de la calidad se basó en la desviación estándar para n = 30 de la resistencia a la tracción de la tela no tejida (un valor menor indica variación menor y, por lo tanto, mayor estabilidad de la calidad).

### 45 (6) *Generación de algodón residual durante la apertura de las fibras*

Se midió el peso de algodón residual generado por hora bajo condiciones ordinarias de cardado por rodillos en la producción de guata en una región de 1 m<sup>2</sup> alrededor de la máquina de cardar.

### 50 (7) *Variación de la calidad de guatas*

La variación de la calidad se basó en la desviación estándar para n = 10 en la medición del peso de algodón residual generado por hora (un valor menor indica variación menor y, por lo tanto, mayor estabilidad de la calidad).

### 55 (8) *Dureza (elasticidad) de la estructura de fibra*

Se midió basándose en la dureza después de 25% de compresión de acuerdo con JIS K6401.

### 60 (9) *Deformación residual de la estructura de fibra después de compresión repetida (duración)*

Se midió de acuerdo con el método JIS K6401.

65

## ES 2 363 082 T3

### (10) Masas duras en la estructura de fibra

Se seleccionaron al azar diez especialistas para contactar a mano con la superficie de la estructura de fibra y evaluar organolépticamente la presencia de masas duras según la siguiente escala:

- 5
- 5: muy satisfactorio (muy uniforme, sin masas perceptibles)
- 4: ligeramente satisfactorio (bastante uniforme, virtualmente sin masas)
- 10 3: satisfactorio (masas parciales aunque no significativas)
- 2: pobre (masas perceptibles)
- 15 1: muy pobre (número claramente grande de masas).

### (11) Espesor de la estructura de fibra

Se midió el espesor (mm) de acuerdo con JIS L1096.

### (12) Densidad de la estructura de fibra

Se midió la densidad (g/cm<sup>3</sup>) de acuerdo con JIS L1097.

### (13) Capa adherida producida en la hilera

Se cortó el poliéster en gránulos que se fundieron a 290°C y después se descargaron de una hilera que tenía 12 orificios, cada uno de 0,15 mm de diámetro, hilando a una velocidad de 600 m/min durante dos días, después de los cuales se midió la altura de la capa adherida producida en el borde exterior de la lumbrera de descarga de la boquilla. Una altura mayor de la capa adherida tiende a originar más flexión de la corriente de filamento de poliéster descargado fundido y, por lo tanto, menor moldeabilidad del poliéster. Esto es, la altura de la capa adherida producida en la hilera se usó como índice de la moldeabilidad del poliéster.

Ejemplo de referencia 22

#### *Preparación del compuesto de titanio*

Se colocaron 919 g de etilenglicol y 10 g de ácido acético en un matraz de 2 litros y tres bocas equipado con un dispositivo de mezclado y agitación de su contenido y, después de agitar y mezclar, se añadieron lentamente 71 g de tetrabutóxido de titanio obteniéndose una solución transparente del compuesto de titanio en etilenglicol. Esta solución se denominará abreviadamente en lo sucesivo “solución TB”. La concentración de átomos de titanio en la solución fue 1,02%.

#### *Preparación del compuesto de fósforo*

Se colocaron 656 g de etilenglicol y 10 g de ácido acético en un matraz de 2 litros y tres bocas equipado con un dispositivo de mezclado y agitación de su contenido y se calentó a 100°C agitando. Después de alcanzar 100°C, se añadieron 34,5 g de fosfato de monolaurilo y la mezcla se calentó, mezcló y agitó hasta obtener una disolución transparente. Esta solución se denominará abreviadamente en lo sucesivo “solución P1”.

#### *Preparación del catalizador*

A continuación se añadieron lentamente 310 g de la solución TB a aproximadamente 690 g de la solución P1 controlando la temperatura a 100°C y agitando y, después de haberse completado la adición, se continuó agitando durante 1 hora a una temperatura de 100°C para completar la reacción del compuesto de titanio y el compuesto de fósforo. La proporción de solución TB a solución P1 fue 2,0, expresada como relación molar de átomos de fósforo con respecto a átomos de titanio. El producto obtenido por la reacción era insoluble en etilenglicol y, por lo tanto, estaba presente en forma de precipitado fino turbio. Esta solución se denominará abreviadamente en lo sucesivo “catalizador TP1-2,0”.

Para analizar el precipitado de reacción obtenido, se filtró una porción de la solución de reacción con un filtro con poros de 5 µm obteniéndose el producto de reacción precipitado en forma de un sólido que se lavó con agua y se secó. Se analizó por XMA la concentración elemental del producto de reacción precipitado obtenido dando como

## ES 2 363 082 T3

resultado 12,0% de titanio, 16,4% de fósforo y una relación molar de átomos de fósforo a átomos de titanio de 2,1. El análisis de RMN de sólidos dio los siguientes resultados. La medición de CP/MAS C-13 (frecuencia 75,5 Hz) reveló la desaparición de picos de desplazamiento derivados de butóxido a 14, 20 y 39 ppm para tetrabutóxido de titanio mientras que la medición de Dd/MAS P-31 (frecuencia 121,5 Hz) confirmó un nuevo pico de desplazamiento químico a 22 ppm no encontrado en fosfato de monolaurilo convencional. Estos datos indican claramente que el precipitado obtenido bajo estas condiciones era un compuesto nuevo resultante de la reacción del compuesto de titanio y el compuesto de fósforo.

Por separado, una suspensión preparada mezclando 179 partes de ácido tereftálico de alta pureza y 95 partes de etilenglicol se añadió a velocidad constante a un reactor que ya contenía 225 partes de un oligómero (oligómero de un diéster tereftalato de etilenglicol) agitando en una atmósfera de nitrógeno bajo condiciones mantenidas a 255°C y presión ordinaria y se hizo reaccionar durante 4 horas para completar la reacción de esterificación separando del sistema el agua y etilenglicol generados por la reacción. El índice de esterificación fue mayor que 98% y el grado de polimerización del oligómero producido fue aproximadamente 5-7.

Después de transferir 225 partes del oligómero obtenido por la reacción de esterificación a un reactor de policondensación se cargaron, como catalizador de policondensación, 3,34 partes del "catalizador TP1-2,0" antes producido. Para la reacción de policondensación se subió la temperatura de reacción del sistema de 255 a 280°C y se bajó la presión de reacción desde la presión atmosférica a 60 Pa en etapas, eliminando del sistema el agua y etilenglicol generados por la reacción.

La extensión de la reacción de policondensación fue confirmada siguiendo la carga de la hélice de agitación del sistema y la reacción se paró cuando se alcanzó el grado deseado de polimerización. Después el producto de reacción del sistema fue extrudido en continuo formando una hebra a la salida de la lumbrera de descarga que se enfrió y cortó obteniéndose gránulos de aproximadamente 3 mm. La calidad del poli(tereftalato de etileno) obtenido se indica en la tabla 4.

Los gránulos se secaron y usaron en operaciones de hilado, estirado, cortado, etc. de acuerdo con métodos ordinarios obteniéndose hilo estirado de poliéster (tamaño 1,7 dtex; longitud de las fibras 5 mm; rizos: 0) e hilo no estirado de poliéster (tamaño 1,2 dtex; longitud de las fibras 5 mm; rizos 0). El hilo estirado de poliéster y el hilo no estirado de poliéster se mezclaron en una proporción de 60/40 y con esta mezcla se formó una hoja continua de 50 g/m<sup>2</sup> de gramaje usando una máquina de papel ordinaria de cilindros y después la hoja continua se secó en un secador Yankee y se sometió a un tratamiento de calandrado. Las propiedades de la tela no tejida obtenida se indican en la tabla 4.

Ejemplo de referencia 23

Se realizó el mismo procedimiento del ejemplo de referencia 22 excepto que se usó fosfato de monobutilo en lugar de fosfato de monolaurilo. La cantidad añadida y las condiciones del procedimiento también se cambiaron de la siguiente manera.

Después de calentar y disolver 28,3 g de fosfato de monobutilo en 537 g de etilenglicol (solución denominada abreviadamente en lo sucesivo "solución P2"), se añadieron 435 g de solución TB y se obtuvo un producto de reacción. La proporción de mezclado de solución TB y solución P2 fue 2,0 expresada como relación molar de átomos de fósforo con respecto a átomos de titanio. Esta solución se denominará abreviadamente en lo sucesivo "catalizador TP2-2,0". La temperatura de calentamiento fue 70°C y el tiempo de reacción fue 1 hora.

Para analizar el precipitado de reacción obtenido, una porción de la solución de reacción se filtró a través de un filtro con poros de 5  $\mu$ m obteniéndose el producto de reacción precipitado en forma de un sólido que se lavó con agua y se secó. La concentración elemental del producto de reacción precipitado obtenido se analizó de la misma manera antes indicada dando, como resultado, 17,0% de titanio, 21,2% de fósforo y una relación molar de átomos de fósforo de 1,9 con respecto a átomos de titanio. El catalizador se usó para la producción de fibra de poliéster de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1, después de lo cual se realizó la operación de formación de una hoja continua y secado obteniéndose una tela no tejida húmeda. Los resultados se indican en la tabla 4.

Ejemplo de referencia 24

Se realizó el mismo procedimiento del ejemplo de referencia 22 excepto que se cambió la cantidad de solución TP1 preparada y la cantidad de solución TB añadida. Las cantidades preparadas y añadidas fueron las siguientes.

Después de calentar y disolver 31,3 g de fosfato de monolaurilo en 594 g de etilenglicol (solución denominada abreviadamente en lo sucesivo "solución P3"), se añadieron 375 g de solución TB y se obtuvo un producto de reacción. La proporción de mezclado de solución TB y solución P3 fue 1,5 expresada como relación molar de átomos de fósforo con respecto a átomos de titanio. Esta solución se denominará abreviadamente en lo sucesivo "catalizador TP3-1,5". El catalizador se usó para la producción de fibra de poliéster de la misma manera que en el ejemplo de referencia 22, después de lo cual se realizó la operación de formación de una hoja continua y secado obteniéndose una tela no tejida húmeda. Los resultados se indican en la tabla 4.



## ES 2 363 082 T3

### Ejemplo de referencia 25

Se realizó el mismo procedimiento del ejemplo de referencia 23 excepto que se cambió la cantidad de solución TP2 preparada y la cantidad de solución TB añadida. Las cantidades preparadas y añadidas fueron las siguientes.

Después de calentar y disolver 33,0 g de fosfato de monobutilo en 627 g de etilenglicol (solución denominada abreviadamente en lo sucesivo "solución P4"), se añadieron 340 g de solución TB y se obtuvo un producto de reacción. La proporción de mezclado de solución TB y solución P4 fue 3,0 expresada como relación molar de átomos de fósforo con respecto a átomos de titanio. Esta solución se denominará abreviadamente en lo sucesivo "catalizador TP4-3,0". El catalizador se usó para la producción de fibra de poliéster de la misma manera que en el ejemplo de referencia 22, después de lo cual se realizó la operación de formación de una hoja continua y secado obteniéndose una tela no tejida húmeda. Los resultados se indican en la tabla 4.

### 15 Ejemplo de referencia 26

Los gránulos de poliéster obtenidos en el ejemplo de referencia 22 se usaron para operaciones de hilado, estirado, cortado, etc. de acuerdo con métodos ordinarios para obtener hilo estirado de poliéster (tamaño 1,7 dtex; longitud de las fibras 51 mm; 12 rizos por cada 25 mm). Con el hilo estirado de poliéster se formó una hoja continua de un gramaje de 100 g/m<sup>2</sup> usando una máquina ordinaria de cardado de cilindros y después se usó una máquina de punzar de agujas para entremezclar las fibras y obtener una tela no tejida seca. Las propiedades de la tela se indican en la tabla 4.

### Ejemplo de referencia 27

Se realizó el hilado, estirado, cortado, etc. de acuerdo con métodos ordinarios usando los gránulos de poliéster obtenidos en el ejemplo 22 obteniéndose un hilo de poliéster (alma) y usando gránulos que consistían en un copolímero de poliéster que comprendía un componente ácido obtenido mezclando ácido tereftálico y ácido isoftálico en una relación molar de 60/40 y un componente diol obtenido mezclando etilenglicol y hexano-1,4-diol en una relación molar de 85/15 (viscosidad límite 0,36; punto de reblandecimiento 70°C) preparado usando un catalizador similar (envoltura) obteniéndose una fibra conjugada de poliéster del tipo de alma/envoltura (proporción de alma/envoltura 50/50; tamaño 2,2 dtex; longitud de las fibras 5 mm). La fibra conjugada de poliéster del tipo de alma/envoltura se mezcló con pasta de madera refinada en una proporción de 60/40 y con esta mezcla se formó una hoja continua de 50 g/m<sup>2</sup> de gramaje que se secó con un secador de aire caliente. Las propiedades de la tela no tejida obtenida se indican en la tabla 4.

### Ejemplo comparativo 13

Se realizó el mismo procedimiento del ejemplo de referencia 22 excepto que el catalizador de policondensación fue una solución de 1,3% de trióxido de antimonio en etilenglicol y se cargó en una cantidad de 4,83 partes, y después se añadieron como estabilizador 0,121 partes de una solución del 25% de fosfato de trimetilo en etilenglicol. Los resultados se indican en la tabla 4.

### 45 Ejemplo comparativo 14

Se realizó el mismo procedimiento del ejemplo de referencia 22 excepto que, como catalizador de policondensación, se cargaron por separado 1,03 partes de la solución TB y 2,30 partes de la solución P1 en el sistema de la reacción de policondensación durante la producción del poliéster, sin reaccionar la solución TB y la solución P1. Los resultados se indican en la tabla 4.

### Ejemplo comparativo 15

Se repitió el mismo procedimiento del ejemplo de referencia 23 excepto que, como catalizador de policondensación, se cargaron por separado 1,03 partes de la solución TB y 2,3 partes de la solución P1 en el sistema de la reacción de policondensación durante la producción del poliéster, sin reaccionar la solución TB y la solución P1. Los resultados se indican en la tabla 4.

### Ejemplo comparativo 16

Se repitió el mismo procedimiento del ejemplo de referencia 23 excepto que, como catalizador de policondensación, se cargaron por separado 1,03 partes de la solución TB y 2,3 partes de la solución P2 en el sistema de la reacción de policondensación durante la producción del poliéster, sin reaccionar la solución TB y la solución P2. Los resultados se indican en la tabla 4.

Tabla 4

	Calidad del polímero					Propiedades de la tela no tejida			
	Catalizador	Contenido de catalizador [Ti (ppm) / P (ppm)]	Relación molar de átomos de P a átomos de Ti	Viscosidad límite	Color (valor L* /valor b*)	Método	Longitud de rotura longitudinal (km)	Alargamiento longitudinal (%)	Variación de la calidad
Ej. ref. 22	TP1-2,0	52/64	2,0	0,64	81/2,0	Húmedo	0,12	1,5	0,06
Ej. ref. 23	TP2-2,0	48/60	2,0	0,64	81/2,2	Húmedo	0,13	1,6	0,03
Ej. ref. 24	TP3-1,5	32/28	1,5	0,64	81/3,0	Húmedo	0,11	1,5	0,05
Ej. ref. 25	TP4-3,0	152/260	3,0	0,64	81/2,4	Húmedo	0,14	1,7	0,05
Ej. ref. 26	TP1-2,0	52/64	2,0	0,64	81/2,0	Seco	1,21	89,1	0,11
Ej. ref. 27	TP1-2,0	52/64	2,0	0,64	81/2,0	En aire	0,43	22,1	0,09
Ej. comp. 13	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250 (Sb)	-	0,64	75/2,5	Húmedo	0,11	2,4	0,3
Ej. comp. 14	Solución TB	52/-	-	0,64	81/8,0	Húmedo	0,12	2,1	0,2
Ej. comp. 15	Solución TB+P1	52/56	-	0,64	81/7,6	Húmedo	0,14	2,5	0,13
Ej. comp. 16	Solución TB+P2	52/56	-	0,64	81/7,9	Húmedo	0,13	1,9	0,13

## ES 2 363 082 T3

### Ejemplo de referencia 28

Los mismos gránulos de poli(tereftalato de etileno) del ejemplo de referencia 22 se secaron y usaron para operaciones de hilado, estirado, cortado, etc. de acuerdo con métodos ordinarios para obtener hilo estirado de poliéster (tamaño 5 6,6 dtex; longitud de las fibras 51 mm; 9,0 rizos tridimensionales por cada 25 mm). El hilo estirado de poliéster se abrió con una máquina de cardar ordinaria de rodillos y se transformó en una hoja continua cardada. El algodón residual generado se indica en la tabla 5.

### 10 Ejemplo de referencia 29

Se realizó el mismo procedimiento del ejemplo de referencia 28 excepto que se usó fosfato de monobutilo en lugar de fosfato de monolaurilo. La cantidad añadida y las condiciones del procedimiento también se cambiaron de la siguiente manera.

15 Después de calentar y disolver 28,3 g de fosfato de monobutilo en 537 g de etilenglicol (solución denominada abreviadamente en lo sucesivo "solución P2"), se añadieron 435 g de solución TB y se obtuvo un producto de reacción. La proporción de mezclado de solución TB y solución P2 fue 2,0 expresada como relación molar de átomos de fósforo con respecto a átomos de titanio. Esta solución se denominará abreviadamente en lo sucesivo "catalizador TP2-2,0". 20 La temperatura de calentamiento fue 70°C y el tiempo de reacción fue 1 hora.

Para analizar el precipitado de reacción obtenido, una porción de la solución de reacción se filtró a través de un filtro con poros de 5  $\mu\text{m}$  obteniéndose el producto de reacción precipitado en forma de un sólido que se lavó con agua y se secó. La concentración elemental del producto de reacción precipitado obtenido se analizó de la misma 25 manera antes indicada dando, como resultado, 17,0% de titanio, 21,2% de fósforo y una relación molar de átomos de fósforo de 1,9 con respecto a átomos de titanio. El catalizador se usó para la producción de fibra de poliéster de la misma manera que en el ejemplo de referencia 7, después de lo cual las fibras se abrieron con una máquina de cardar ordinaria de rodillos y se formó una hoja continua cardada. Los resultados se indican en la tabla 5.

### 30 Ejemplo de referencia 30

Se realizó el mismo procedimiento del ejemplo de referencia 28 excepto que se cambiaron la cantidad de solución TP1 preparada y la cantidad de solución TB añadida. Las cantidades preparadas y añadidas fueron las siguientes.

35 Después de calentar y disolver 31,3 g de fosfato de monolaurilo en 594 g de etilenglicol (solución denominada abreviadamente en lo sucesivo "solución P3"), se añadieron 375 g de solución TB y se obtuvo un producto de reacción. La proporción de mezclado de solución TB y solución P2 fue 1,5 expresada como relación molar de átomos de fósforo con respecto a átomos de titanio. Esta solución se denominará abreviadamente en lo sucesivo "catalizador TP3-1,5". 40 El catalizador se usó para la producción de fibra de poliéster de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1, después de lo cual las fibras se abrieron con una máquina de cardar ordinaria de rodillos y se formó una hoja continua cardada. Los resultados se indican en la tabla 5.

### 45 Ejemplo de referencia 31

Se realizó el mismo procedimiento del ejemplo de referencia 29 excepto que se cambiaron la cantidad de solución TP2 preparada y la cantidad de solución TB añadida. Las cantidades preparadas y añadidas fueron las siguientes.

50 Después de calentar y disolver 33,0 g de fosfato de monobutilo en 627 g de etilenglicol (solución denominada abreviadamente en lo sucesivo "solución P4"), se añadieron 340 g de solución TB y se obtuvo un producto de reacción. La proporción de mezclado de solución TB y solución P4 fue 3,0 expresada como relación molar de átomos de fósforo con respecto a átomos de titanio. Esta solución se denominará abreviadamente en lo sucesivo "catalizador TP4-3,0". 55 El catalizador se usó para la producción de fibra de poliéster de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1, después de lo cual las fibras se abrieron con una máquina de cardar ordinaria de rodillos y se formó una hoja continua cardada. Los resultados se indican en la tabla 5.

### Ejemplo comparativo 17

60 Se realizó el mismo procedimiento del ejemplo de referencia 28 excepto que el catalizador de policondensación fue una solución de 1,3% de trióxido de antimonio en etilenglicol, la cantidad cargada fue 4,83 partes y después se cargaron, como estabilizador, 0,121 partes de una solución del 25% de fosfato de trimetilto en etilenglicol. Los resultados se indican en la tabla 5.

65

## ES 2 363 082 T3

### Ejemplo comparativo 18

Se realizó el mismo procedimiento del ejemplo de referencia 28 excepto que, como catalizador de policondensación, se usó sólo la solución TB preparada en el ejemplo de referencia 7 en una cantidad de 1,03 partes. El tiempo de la reacción de policondensación fue 95 minutos. Los resultados se indican en la tabla 5.

### Ejemplo comparativo 19

Se realizó el mismo procedimiento del ejemplo de referencia 28 excepto que, como catalizador de policondensación, se usaron 1,03 partes de la solución TB y 2,3 partes de la solución P2, cada una añadida por separado al sistema de la reacción de policondensación durante la producción del poliéster, sin reaccionar la solución TB y la solución P2. Los resultados se indican en la tabla 5.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 5

	Calidad del polímero					Propiedades del procesamiento de guateado	
	Catalizador	Contenido de catalizador [Ti (ppm) / P (ppm)]	Relación molar de átomos de P a átomos de Ti	Viscosidad límite	Color (valor L* / valor b*)	Media de algodón residual (g/h)	Variación de la calidad
Ej. ref. 28	TP1-2,0	52/64	2,0	0,64	81/2,0	11	0,06
Ej. ref. 29	TP2-2,0	48/60	2,0	0,64	81/2,2	6	0,03
Ej. ref. 30	TP3-1,5	32/28	1,5	0,64	81/3,0	9	0,05
Ej. ref. 31	TP4-3,0	152/260	3,0	0,64	81/2,4	10	0,05
Ej. comp. 17	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250 (Sb)	-	0,64	75/2,5	28	0,3
Ej. comp. 18	Solución TB	52/-	-	0,64	81/8,0	25	0,2
Ej. comp. 19	Solución TB+P1	32/56	-	0,64	81/7,6	18	0,13
Ej. comp. 20	Solución TB+P2	52/5,6	-	0,64	81/7,9	19	0,13

## ES 2 363 082 T3

### Ejemplo 32

Los mismos gránulos de poli(tereftalato de etileno) que los del ejemplo de referencia 22 se secaron y usaron para obtener por un método ordinario fibras cortadas de poliéster con un tamaño de fibras individuales de 12 dtex, 8 rizos/25 mm y una relación de rizado del 30%. Los mismos gránulos se usaron también como componente del alma mientras que el mismo catalizador se usó para la polimerización de un componente ácido mixto que comprendía ácido tereftálico y ácido isoftálico en una relación molar de 80/20 y etilenglicol, y el poli(tereftalato de butileno) obtenido se sometió posteriormente a tratamiento térmico a 38% en peso con 62% en peso de polibutilenglicol (peso molecular 2.000) para obtener un elastómero de copolímero de bloques de poliéster-éster (elastómero termoplástico) con una viscosidad límite de 1,0 y un punto de fusión de 155°C, que se usó como componente de la envoltura. Las operaciones de hilado, estirado, cortado, etc. se realizaron a una proporción de alma/envoltura en la sección transversal de la fibra de 60/40, obteniéndose una fibra conjugada de poliéster del tipo de alma/envoltura (proporción de alma/envoltura 60/40; tamaño de las fibras 6 dtex; 11 rizos/25 mm; relación de rizado 8%).

La fibra cortada de poliéster y la fibra conjugada termofusionable de poliéster se mezclaron en una proporción en peso de 70:30 y se pasaron dos veces por una máquina de cardar de rodillos obteniéndose una hoja continua mixta. La hoja continua se colocó en una bancada de moldeo a una densidad fija y se sometió a tratamiento térmico a 180°C durante 15 minutos usando un secador de aire caliente en circulación para obtener una estructura de fibra con una densidad de 0,04 g/cm<sup>3</sup> y un espesor de 5 cm. Se evaluaron las propiedades de la estructura de fibra obtenida y los resultados se indican en la tabla 6.

### Ejemplo 33

Se realizó el mismo procedimiento del ejemplo 32 excepto que se usó fosfato de monobutilo en lugar de fosfato de monolaurilo. También se cambiaron la cantidad añadida y las condiciones del procedimiento de la manera siguiente.

Después de calentar y disolver 28,3 g de fosfato de monobutilo en 537 g de etilenglicol (solución denominada abreviadamente en lo sucesivo "solución P2"), se añadieron 435 g de solución TB y se obtuvo un producto de reacción. La proporción de mezclado de la solución TB y la solución P2 fue 2,0 expresada como relación molar de átomos de fósforo con respecto a átomos de titanio. Esta solución se denominará abreviadamente en lo sucesivo "catalizador TP2-2,0". La temperatura de calentamiento fue 70°C y el tiempo de reacción fue 1 hora.

Para analizar el precipitado de reacción obtenido, se filtró una porción de la solución de reacción a través de un filtro con poros de 5 µm obteniéndose un producto de reacción precipitado en forma de un sólido que se lavó con agua y se secó. La concentración elemental del producto de reacción precipitado obtenido se analizó de la misma manera antes indicada obteniéndose como resultado 17,0% de titanio, 21,2% de fósforo y una relación molar de átomos de fósforo de 1,9 con respecto a átomos de titanio. El catalizador se usó para la producción de fibra de poliéster de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1, después de lo cual se realizó la formación de una hoja continua, tratamiento térmico, etc., para obtener una estructura de fibra. Los resultados se indican en la tabla 6.

### Ejemplo 34

Se realizó el mismo procedimiento del ejemplo 32 excepto que se cambió la cantidad de solución TP1 preparada y la cantidad de solución TB añadida. Las cantidades preparadas y añadidas fueron las siguientes.

Después de calentar y disolver 31,3 g de fosfato de monolaurilo en 594 g de etilenglicol (solución denominada abreviadamente en lo sucesivo "solución P3"), se añadieron 375 g de solución TB y se obtuvo un producto de reacción. La proporción de mezclado de la solución TB y la solución P3 fue 1,5 expresada como relación molar de átomos de fósforo con respecto a átomos de titanio. Esta solución se denominará abreviadamente en lo sucesivo "catalizador TP3-1,5". El catalizador se usó para la producción de fibra de poliéster de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1, después de lo cual se realizó la formación de una hoja continua, tratamiento térmico, etc. para obtener una estructura de fibra. Los resultados se indican en la tabla 6.

### Ejemplo 35

Se realizó el mismo procedimiento del ejemplo 33 excepto que se cambió la cantidad de solución TP2 preparada y la cantidad de solución TB añadida. Las cantidades preparadas y añadidas fueron las siguientes.

Después de calentar y disolver 33,0 g de fosfato de monobutilo en 627 g de etilenglicol (solución denominada abreviadamente en lo sucesivo "solución P4"), se añadieron 340 g de solución TB y se obtuvo un producto de reacción. La proporción de mezclado de la solución TB y la solución P4 fue 3,0 expresada como relación molar de átomos de fósforo con respecto a átomos de titanio. Esta solución se denominará abreviadamente en lo sucesivo "catalizador TP4-3,0". El catalizador se usó para la producción de fibra de poliéster de la misma manera que en el ejemplo 11, después de lo cual se realizó la formación de una hoja continua, tratamiento térmico, etc. para obtener una estructura de fibra. Los resultados se indican en la tabla 6.

## ES 2 363 082 T3

### Ejemplo 36

Se realizaron operaciones de hilado, estirado, cortado, etc. de acuerdo con métodos ordinarios usando gránulos obtenidos mediante copolimerización por adición de ácido isoftálico y hexano-1,4-diol con el mismo catalizador usado para los gránulos de poliéster obtenidos en el ejemplo 32, obteniéndose fibra conjugada de poliéster del tipo de alma/envoltura (proporción de alma/envoltura 50/50; tamaño 4,4 dtex; longitud de las fibras 51 mm). Se siguió el procedimiento del ejemplo 11 para producir fibra cortada de poliéster, después de lo cual se realizó la formación de una hoja continua, tratamiento térmico, etc., para obtener una estructura de fibra. Sin embargo, la temperatura del tratamiento térmico fue 150°C. Los resultados se indican en la tabla 6.

### Ejemplo comparativo 21

Se realizó el mismo procedimiento del ejemplo 32 excepto que, como catalizador de policondensación, se añadieron 4,83 partes de una solución de 1,3% de trióxido de antimonio en etilenglicol y después se añadieron, como estabilizador, 0,121 partes de una solución del 25% de fosfato de trimetilo en etilenglicol. Los resultados se indican en la tabla 6.

### Ejemplo comparativo 22

Se realizó el mismo procedimiento del ejemplo 32 excepto que, como catalizador de policondensación, se usó sólo la solución TB preparada en el ejemplo de referencia 1 añadida en una cantidad de 1,03 partes. El tiempo de la reacción de policondensación fue 95 minutos. Los resultados se indican en la tabla 6.

### Ejemplo comparativo 23

Se realizó el mismo procedimiento del ejemplo 32 excepto que, como catalizador de policondensación, se usaron 1,03 partes de la solución TB y 2,30 partes de la solución P1, cada una añadida por separado al sistema de la reacción de policondensación durante la producción del poliéster, sin reaccionar la solución TB y la solución P1. Los resultados se indican en la tabla 6.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 6

	Calidad del polímero					Calidad de la estructura de fibra		
	Catalizador	Contenido de catalizador [Ti (ppm) / P. (ppm)]	Relación molar de átomos de P a átomos de Ti	Viscosidad límite	Color (valor L*/valor b*)	Dureza (N)	Deformación residual después de compresión repetida (%)	Masas duras (nivel)
Ejemplo 32	TP1-2,0	52/64	2,0	0,64	81/2,0	361	7,1	5
Ejemplo 33	TP2-2,0	48/60	2,0	0,64	81/2,2	363	8,4	5
Ejemplo 34	TP3-1,5	32/28	1,5	0,64	81/3,0	360	6,9	5
Ejemplo 35	TP4-3,0	152/260	3,0	0,64	81/2,4	374	9,3	5
Ejemplo 36	TP1-2,0	52/64	2,0	0,64	81/2,0	420	12,6	5
Ej. comp. 21	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250 (Sb)	-	0,64	75/2,5	397	12,4	3
Ej. comp. 22	Solución TB	52/-	-	0,64	81/8,0	393	12	2
Ej. comp. 23	Solución TB+P1	52/56	-	0,64	81/7,6	309	11,1	3



**Aplicabilidad industrial**

La estructura de fibra de poliéster de la presente invención tiene un tono de color (valor b\* del color) satisfactorio y calidad excelente y, por lo tanto, cuando la estructura de fibra de poliéster es una estructura de fibra que comprende fibra principal hecha de fibra cortada de poliéster y fibra cortada conjugada termofusionable, es adecuada para fines tales como ropa de cama, muebles, materiales para automóviles (materiales amortiguadores, materiales para el techo, materiales protectores, etc.), ropa, materiales para filtros, materiales de construcción/ingeniería (materiales aislantes o de insonorización), materiales para la agricultura, materiales sanitarios (cataplasmas, pañales, compresas, etc.), etc.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Una estructura de fibra de poliéster que comprende fibra de poliéster que comprende un polímero de poliéster como componente principal, **caracterizada** porque:

la citada estructura de fibra se selecciona de estructuras de fibras que tienen un espesor de 5-100 mm y una densidad de 0,01 a 0,10 g/cm<sup>3</sup> y comprende fibra principal hecha de fibra cortada de poliéster y fibra cortada conjugada termofusionable, en la que el citado polímero de poliéster está presente en una o en ambas de las citadas fibra principal y fibra cortada conjugada termofusionable, y el citado polímero de poliéster se obtiene por policondensación de un éster dicarboxilato aromático en presencia de un catalizador,

el citado catalizador comprende por lo menos un ingrediente seleccionado de una mezcla (1) y un producto de reacción (2) definidos a continuación,

la mezcla (1) es una mezcla de los siguientes componentes (A) y (B):

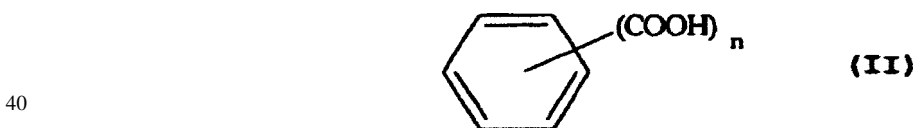
(A) un componente basado en un compuesto de titanio que comprende por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en:

(a) alcóxidos de titanio representados por la siguiente fórmula general (I):



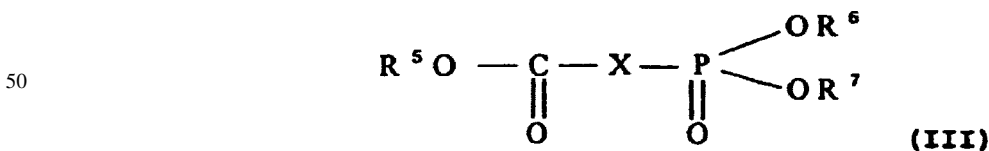
en la que cada uno de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representa independientemente una especie seleccionada de grupos alquilo C<sub>1-20</sub> y grupos fenilo, m representa un número entero de 1 a 4 y, cuando m es 2, 3 ó 4, los dos, tres o cuatro grupos R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> pueden ser iguales o diferentes, y

productos de la reacción de alcóxidos de titanio de la fórmula general anterior (I) con ácidos carboxílicos polivalentes de la siguiente fórmula general (II):



en la que n representa un número entero de 2 a 4, o con sus anhídridos, y

un componente basado en un compuesto de fósforo que comprende por lo menos un compuesto representado por la siguiente fórmula general (III):



en la que cada uno de R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> representa independientemente alquilo C<sub>1-4</sub> y X representa por lo menos una especie seleccionada de -CH<sub>2</sub>- y -CH<sub>2</sub>(Y)- (en la que Y representa fenilo),

la mezcla (1) se usa en una proporción de mezclado tal que la relación M<sub>Ti</sub> (%) de milimoles de titanio elemental en el citado componente basado en un compuesto de titanio (A) con respecto al número de moles del citado éster dicarboxilato aromático y la relación M<sub>P</sub> (%) de milimoles de fósforo elemental en el componente basado en un compuesto de fósforo (B) con respecto al número de moles del citado éster dicarboxilato aromático satisfacen las siguientes expresiones (i) y (ii):

$$1 \leq M_P / M_{Ti} \leq 15 \quad (i)$$

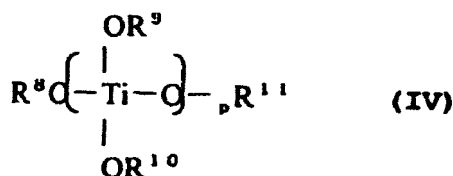
$$10 \leq M_P + M_{Ti} \leq 100 \quad (ii)$$

## ES 2 363 082 T3

y el producto de reacción (2) es el producto de la reacción de los siguientes componentes (C) y (D):

(C) un componente basado en un compuesto de titanio que comprende por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en:

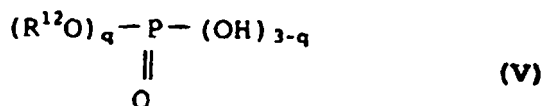
(c) alcóxidos de titanio representados por la siguiente fórmula general (IV):



en la que cada uno de R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> y R<sup>11</sup> representa independientemente alquilo C<sub>1-20</sub>, p representa un número entero de 1 a 3 y, cuando p es 2 ó 3, los dos o tres grupos R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> pueden ser iguales o diferentes, y

(d) productos de la reacción de alcóxidos de titanio de la fórmula general (IV) anterior con ácidos carboxílicos aromáticos polivalentes representados por la fórmula general (II) anterior o con sus anhídridos, y

(D) un componente basado en un compuesto de fósforo que comprende por lo menos un compuesto de fósforo representado por la siguiente fórmula general (V):



en la que R<sup>12</sup> representa alquilo C<sub>1-20</sub> o arilo C<sub>6-20</sub> y q representa un número entero de 1 ó 2, y

la relación de reacción de componente (D) con respecto a componente (C) está en el intervalo de 1:1 a 3:1, expresada como relación de moles de átomos de fósforo en el componente (D) a moles de átomos de titanio en el componente (C) (P/Ti), y en la que la estructura de fibra está unida térmicamente en por lo menos algunos de los puntos de contacto entre las fibras cortadas conjugadas termofusionables y las fibras principales y/o en puntos de contacto entre las propias fibras cortadas conjugadas termofusionables en la citada estructura de fibra.

2. Una estructura de fibra de poliéster de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el componente (A) de la citada mezcla de catalizador (1) y el componente (C) del citado producto de reacción (2) para el catalizador contiene los respectivos alcóxido de titanio (a) y alcóxido de titanio (c), cada uno en una relación molar de reacción en el intervalo de 2:1 a 2:5 con respecto al ácido carboxílico aromático polivalente o su anhídrido.

3. Una estructura de fibra de poliéster de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el compuesto de fósforo representado por la fórmula general (V) para el citado producto de reacción (2) se selecciona de fosfatos de monoalquilo.

4. Una estructura de fibra de poliéster de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el citado éster dicarboxilato aromático se produce por transesterificación de un éster dialquílico de un ácido aromático dicarboxílico y un éster de alquilenglicol.

5. Una estructura de fibra de poliéster de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el citado polímero de poliéster tiene un valor L\* de 77-85 y un valor b\* de 2-5, basados en el sistema de color L\*a\*b\* (JIS 28729).

6. Una estructura de fibra de poliéster de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la citada fibra cortada conjugada termofusionable comprende un polímero termosoldable y un polímero termoplástico formador de fibras, con el polímero termosoldable expuesto sobre las superficies de las fibras.

7. Una estructura de fibra de poliéster de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la citada fibra cortada conjugada termofusionable tiene una estructura lado a lado.

8. Una estructura de fibra de poliéster de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la citada fibra cortada conjugada termofusionable tiene una estructura de alma/envoltura concéntricas o excéntricas, en la que el alma concéntrica o excéntrica se forma del citado polímero termoplástico formador de fibras y la envoltura concéntrica o excéntrica se forma de un polímero termosoldable.

## ES 2 363 082 T3

9. Una estructura de fibra de poliéster de acuerdo con la reivindicación 6, en la que el citado polímero termoplástico formador de fibras es el citado polímero de poliéster.

5 10. Una estructura de fibra de poliéster de acuerdo con la reivindicación 6, en la que el citado polímero termosoldable se selecciona de elastómeros de poliuretanos, elastómeros de poliésteres, homopolímeros y copolímeros inelásticos de poliésteres, homopolímeros y copolímeros de poliolefinas y polímeros de poli(alcohol vinílico).

10 11. Una estructura de fibra de poliéster de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la citada fibra principal comprende el citado polímero de poliéster.

12. Una estructura de fibra de poliéster de acuerdo con la reivindicación 1, que se usa con fines que implican contacto con alimentos.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65