



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 313**

51 Int. Cl.:

**D01F 6/62** (2006.01)

**D01F 1/07** (2006.01)

**D01F 6/84** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07851675 .4**

96 Fecha de presentación : **21.12.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2094888**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.09.2009**

54

Título: **Un método de preparación de fibra de poliéster retardante a las llamas y fibra de poliéster retardante a las llamas.**

30

Prioridad: **21.12.2006 KR 20060131626**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**29.07.2011**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**29.07.2011**

73

Titular/es: **KOLON INDUSTRIES Inc.**  
**1-23 Byeolyang-dong**  
**Kwacheon-city, Kyungki-do 427-709, KR**

72

Inventor/es: **Kim, Yun-Jo;**  
**Lee, Young-Soo y**  
**Kim, Si-Min**

74

Agente: **García-Cabrerizo y del Santo, Pedro María**

**ES 2 363 313 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**

Un método de preparación de fibra de poliéster retardante a las llamas y fibra de poliéster retardante a las llamas.

**ANTECEDENTES DE LA INVENCION****(a) Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a un método de preparación de una fibra de poliéster retardante a las llamas, y a una fibra de poliéster retardante a las llamas.

**(b) Descripción de la técnica relacionada**

10 Las resinas de poliéster están disponibles generalmente en muchos campos tales como fibras, películas, molduras de plástico y demás, debido a su superior resistencia mecánica, resistencia al calor y resistencia química. Sin embargo, las resinas de poliéster tienen una desventaja de combustión rápida después de prender, y se están realizando activamente muchos estudios para otorgar retardo a las llamas a las resinas.

15 Como método para otorgar el retardo a las llamas a la fibra de poliéster, se ha sugerido un método para recubrir con retardantes a las llamas la superficie de la fibra después del hilado y un método de hilado de mezcla de la fibra de poliéster en el que se añaden retardantes a las llamas no reactivos antes del hilado y después de la polimerización de la misma.

Como retardantes a las llamas, se han utilizado compuestos que contienen un halógeno, mezclas de óxidos metálicos, compuestos que contienen nitrógeno, compuestos que contienen fósforo y similares, y se usó un método de estirar y tratar térmicamente a la fibra después de hilar la composición de hilado, de acuerdo con el estirado e hilado directo general, para promover las propiedades de la fibra.

20 Sin embargo, en el caso del recubrimiento de la superficie de la fibra con los retardantes a las llamas, existen algunas desventajas tales como incurrir en gastos causados por el proceso posterior separado para recubrir con los retardantes a las llamas, el deterioro de las propiedades de la fibra causado por la abrasión mecánica durante el proceso posterior, y el deterioro de la eficacia a medida que se usa repetidamente, dado que los retardantes a las llamas simplemente recubren a la fibra.

25 Además, el método de hilado de mezcla de añadir los retardantes a las llamas no reactivos antes del hilado y después de su polimerización tiene algunas desventajas de deterioro del retardo a las llamas y la capacidad de hilado de la fibra, cuando los retardantes a las llamas no reactivos no se mezclan uniformemente en su interior.

30 Además, se sugirió un método de preparación de un retardante a las llamas de resina de poliéster copolimerizando o mezclando poliéster con los retardantes a las llamas durante el proceso de polimerización y preparación de una fibra de poliéster a partir de la resina. Sin embargo, el método tiene una desventaja de que las propiedades de la fibra se deterioran de acuerdo con los tipos de los retardantes a las llamas, aunque dicho método puede mejorar la durabilidad y el retardo a las llamas de la fibra en comparación con el método anterior. Por ejemplo, cuando el método usa un retardante a las llamas a base de halógeno, puede mejorarse el retardo a las llamas, pero la resina de poliéster copolimerizada con el retardante a las llamas se decolora y su resistencia a la luz se deteriora, y el uso del retardante a las llamas está limitado debido a que se considera un material perjudicial para el medioambiente. Además, cuando se usa el retardante a las llamas a base de fósforo, existen algunos problemas tales como disminución de la estabilidad térmica, decoloración y deterioro de la calidad del producto final.

35 Para superar estos problemas, las publicaciones de patente japonesa Sho 57-202251 y Sho 59-191716 sugirieron un método de preparación de una fibra de poliéster retardante a las llamas con una resina de poliéster retardante a las llamas, en el que la resina de poliéster retardante a las llamas se prepara introduciendo un retardante a las llamas y un catalizador de policondensación después de que la policondensación se ha iniciado y ha avanzado en cierta medida durante la copolimerización de la resina de poliéster. Pero el método no resolvió los problemas anteriores.

40 Además, cuando se prepara una fibra usando un copolímero retardante a las llamas general, la ductilidad y la estabilidad térmica y demás, se deterioran y es difícil obtener las propiedades requeridas para la fibra de poliéster retardante a las llamas, dado que el copolímero está en estado heterogéneo debido a los retardantes a las llamas copolimerizados en la cadena principal de la resina.

45 Además, cuando se copolimeriza o se mezcla un retardante a las llamas con la resina de poliéster para obtener el retardo a las llamas, el tiempo de mantenimiento del estado de reblandecimiento durante el proceso de polimerización en estado sólido se vuelve más largo en comparación con la resina de poliéster pura, debido a que la temperatura de fusión se rebaja y la temperatura de cristalización en frío se eleva respecto a una resina de poliéster pura. Por consiguiente, existe un problema de un fenómeno de amontonamiento en el que las virutas de poliéster se coagulan en el dispositivo de polimerización en estado sólido debido a la alta temperatura durante la polimerización en estado sólido.

5 Para resolver el problema, generalmente se usó un método que polimeriza lentamente el poliéster mientras eleva la temperatura gradualmente desde baja a alta durante el proceso de polimerización en estado sólido. Sin embargo, existen algunos problemas de que se genera mucho polvo por la abrasión entre las virutas de poliéster y se produce la decoloración (amarillento oscuro) de las virutas a medida que aumenta el tiempo de la polimerización en estado sólido, y por consiguiente la productividad de la fibra disminuye debido a la reducción de las propiedades de la misma.

Adicionalmente, la fibra de poliéster retardante a las llamas, preparada mediante el método anterior generalmente muestra una tensión térmica alta y tiene una desventaja de baja estabilidad térmica de la forma.

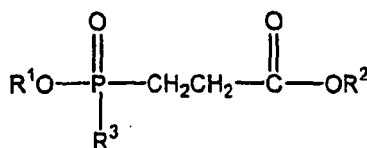
### **SUMARIO DE LA INVENCIÓN**

10 Por lo tanto, la presente invención proporciona un método de preparación de una fibra de poliéster retardante a las llamas que puede evitar un fenómeno de amontonamiento durante el proceso de preparación de la fibra de poliéster retardante a las llamas, y además reducir la generación de polvo y la decoloración.

15 Además, la presente invención proporciona un método de preparación de una fibra de poliéster retardante a las llamas que permite la preparación de una fibra de poliéster retardante a las llamas que tiene una estabilidad de la forma mucho mejor.

Dicho método de preparación de la fibra de poliéster retardante a las llamas de la presente invención comprende las etapas de: i) preparar virutas de poliéster retardantes a las llamas polimerizando una composición que incluye un compuesto de éster primario obtenido mediante esterificación de un compuesto de ácido dicarboxílico y un compuesto diol, y un retardante a las llamas a base de fósforo representado mediante la siguiente Fórmula Química 1, ii) pre-cristalizar la superficie de las virutas de poliéster retardantes a las llamas, iii) polimerizar en estado sólido las virutas de poliéster pre-cristalizadas, y iv) fundir e hilar las virutas de poliéster polimerizadas en estado sólido, en el que el retardante a las llamas a base de fósforo de la etapa i) está incluido en una cantidad de 3500 a 10.000 ppm en base a los átomos de fósforo:

[Fórmula Química 1]



25

en la que  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  son respectiva o independientemente hidrógeno, hidroxietilo o hidroxipropilo, y

$\text{R}^3$  es hidrógeno, un alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ , o un fenilo.

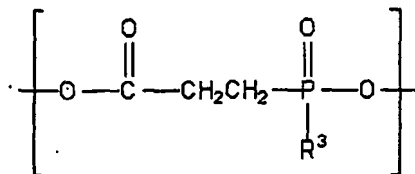
30 De acuerdo con dicho método de preparación de la fibra de poliéster retardante a las llamas, el fenómeno de amontonamiento en el que las virutas de poliéster retardantes a las llamas se coagulan durante la polimerización en estado sólido puede evitarse pre-cristalizando las virutas de poliéster retardantes a las llamas antes de la polimerización en estado sólido, y además la generación de polvo y la decoloración causadas por abrasión entre las virutas de poliéster puede reducirse, reduciendo el tiempo de la polimerización en estado sólido.

35 Por otro lado, el método de preparación de la fibra de poliéster retardante a las llamas puede comprender además la etapa de v) preparar una fibra estirada, estirando y tratando térmicamente a la fibra no estirada obtenida fundiendo e hilando las virutas de poliéster. Además, la etapa v) puede comprender la etapa de tratar térmicamente a la fibra no estirada mientras se la estira por urdidor en un dispositivo de estirado separado de un dispositivo de hilado en el que se realiza la fusión y el hilado de las virutas de poliéster.

40 Es posible estirar una fibra no estirada con una alta tasa de estirado a una velocidad baja y aplicar una alta tasa de relajación tratando térmicamente a la fibra no estirada mientras se la estira por urdidor en el dispositivo de estirado separado. Por consiguiente, la fibra preparada muestra baja tensión térmica y tiene una buena estabilidad de la forma al calor debido a que es posible tratar térmicamente a la fibra no estirada a la alta temperatura durante un largo periodo.

45 La presente invención también proporciona una fibra de poliéster retardante a las llamas, incluyendo la estructura unitaria representada por la siguiente Fórmula Química 2 en la cadena principal de la misma, en la que el factor de orientación de una región cristalina ( $F_c$ ) es de 0,85 a 0,97, el factor de orientación de una región amorfa ( $F_a$ ) es de 0,15 a 0,50, el índice de birrefringencia ( $\Delta n$ ) es de 0,1 a 0,2, y la cristalinidad ( $X_c$ ) es del 40 al 55%, y en la que la estructura unitaria está comprendida en una cantidad de 3000 a 9000 ppm en base a los átomos de fósforo:

[Fórmula Química 2]



en la que R<sup>3</sup> es hidrógeno, un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, o un fenilo.

5 Además, la presente invención proporciona un tejido industrial que incluye dichas fibras de poliéster retardantes a las llamas.

### BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Una apreciación más completa de la invención, y muchas de las ventajas que conlleva la misma, serán fácilmente evidentes a media que la misma se entiende mejor en referencia a la siguiente descripción detallada cuando se considera junto con los dibujos adjuntos, en los que:

10 La figura 1 es un dibujo esquemático que muestra un proceso de preparación de una fibra de poliéster mediante un método de estirado e hilado directo; y

La figura 2 es un dibujo esquemático que muestra un proceso de preparación de una fibra de poliéster mediante un método de estirado por urdidor de acuerdo con una realización de la presente invención.

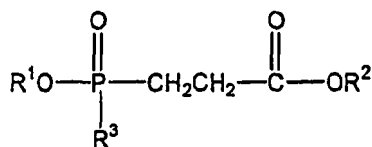
### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES

15 En lo sucesivo, en referencia a los dibujos adjuntos, las realizaciones de la presente invención se describirán con más detalle.

A través de la repetición de estudios para un método de preparación de una fibra de poliéster retardante a las llamas, los inventores de la presente invención descubrieron que la coagulación de las virutas durante la polimerización en estado sólido, concretamente un fenómeno de amontonamiento, puede limitarse y la decoloración de las virutas y la generación de polvo causadas por la abrasión pueden reducirse realizando la etapa de pre-cristalizar la superficie de las virutas de poliéster que contienen un retardante a las llamas a base de fósforo antes de la polimerización en estado sólido, y se realizó la presente invención. Además, los inventores de la presente invención confirmaron que la fibra preparada estirando y tratando térmicamente a la fibra no estirada mediante un método de estirado por urdidor con un dispositivo de estirado separado tiene una calidad y una estabilidad de la forma al calor superiores respecto a la fibra preparada mediante el método de estirado e hilado directo anterior.

Por lo tanto, el método de preparación de la fibra de poliéster retardante a las llamas de acuerdo con una realización de la presente invención comprende las etapas de: i) preparar virutas de poliéster retardantes a las llamas polimerizando una composición que incluye un compuesto de éster primario obtenido mediante esterificación de un compuesto de ácido dicarboxílico y un compuesto diol, y un retardante a las llamas a base de fósforo representado mediante la siguiente Fórmula Química 1, ii) pre-cristalizar la superficie de las virutas de poliéster retardantes a las llamas, iii) polimerizar en estado sólido las virutas de poliéster pre-cristalizadas, y iv) fundir e hilar las virutas de poliéster polimerizadas en estado sólido, en el que el retardante a las llamas a base de fósforo de la etapa i) está incluido en una cantidad de 3500 a 10.000 ppm en base a los átomos de fósforo:

[Fórmula Química 1]



35 en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son respectiva o independientemente hidrógeno, hidroxietilo o hidroxipropilo, y

R<sup>3</sup> es hidrógeno, un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, o un fenilo.

De acuerdo con dicho método de preparación de la fibra de poliéster retardante a las llamas, la etapa i) de preparación de las virutas de poliéster retardantes a las llamas se realiza polimerizando una composición que incluye un compuesto de éster primario obtenido mediante esterificación de un compuesto de ácido dicarboxílico y un compuesto diol, y el retardante a las llamas a base de fósforo representado por la Fórmula Química 1.

La etapa i) puede realizarse de acuerdo con el método general en la técnica relacionada de la presente invención, y el método no está limitado.

Por ejemplo, la esterificación puede realizarse elevando la temperatura al intervalo de 200°C a 300°C durante de 1 a 12 horas a la presión de 0,5 a 2 atmósferas, después de introducir de 30 a 80 partes en peso de un compuesto diol por 100 partes en peso de un compuesto de ácido dicarboxílico.

El compuesto de ácido dicarboxílico disponible para la esterificación puede ser al menos uno seleccionado entre el grupo constituido por ácido tereftálico y derivados de éster del mismo, y el compuesto diol puede ser al menos uno seleccionado entre el grupo constituido por etilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, 1,4-ciclohexano dimetanol, y derivados de bisfenol-A que contienen etilenglicoles en ambos de sus extremos.

Después de la esterificación, el retardante a las llamas a base de fósforo se introduce en su interior y la polimerización se realiza durante de 1 a 15 horas a de 200°C a 300°C.

En este momento, se usa el retardante a las llamas a base de fósforo representado por la Fórmula Química 1, y el contenido del retardante a las llamas a base de fósforo es preferentemente aproximadamente de 3500 a 10.000 ppm en base a los átomos de fósforo. Concretamente, el contenido del retardante a las llamas a base de fósforo es preferentemente de 3500 ppm o más para mostrar el retardo a las llamas al mínimo, y el contenido es preferentemente de 10.000 ppm o menos para impedir el deterioro de las propiedades causado por el uso excesivo del mismo.

Además, la composición de la etapa i) puede incluir además un agente mejorador del color.

El agente mejorador del color se añade para impedir la decoloración causada por la baja estabilidad térmica del retardante a las llamas a base de fósforo durante el proceso de polimerización en estado sólido e hilado, y puede usarse un material bien conocido en la técnica relacionada de la presente invención como agente mejorador del color y, más preferentemente, un compuesto a base de cobalto, por ejemplo acetato de cobalto  $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ .

El agente mejorador del color se incluye preferentemente en una cantidad de 50 a 250 ppm. Concretamente, el contenido del agente mejorador del color es preferentemente de 50 ppm o más para mostrar el efecto mejorador del color al mínimo, y el contenido es preferentemente de 250 ppm o menos para impedir la reacción secundaria causada por el uso excesivo del mismo. Además, cuando se usa el compuesto a base de cobalto como agente mejorador del color, el compuesto a base de cobalto se incluye preferentemente en una cantidad de 12 a 59 ppm en la fibra preparada en base a los átomos de cobalto.

Además, es posible polimerizar la composición en presencia de un catalizador de policondensación en la etapa i). Como tal puede usarse un catalizador de policondensación, trióxido de antimonio, trióxido de titanio, y similares, que se usan habitualmente en la policondensación de poliéster, pero los tipos de catalizadores no están limitados.

La resina de poliéster preparada polimerizando la composición puede realizarse en las virutas de poliéster retardantes a las llamas de forma de gránulos con tamaño uniforme, después de enfriarlas con agua.

Por otro lado, la etapa ii) de pre-cristalizar la superficie de las virutas de poliéster retardantes a las llamas se realiza después de la etapa i).

En el método de preparación de la fibra de poliéster de acuerdo con la realización de la presente invención, la coagulación entre las virutas de poliéster retardantes a las llamas, concretamente un fenómeno de amontonamiento, puede limitarse pre-cristalizando la superficie de las virutas de poliéster preparadas mediante la etapa i), de acuerdo con la etapa ii). Particularmente, el fenómeno de amontonamiento puede limitarse, incluso aunque la polimerización en estado sólido se realice a una alta temperatura durante un corto periodo. Por lo tanto, el presente método puede dar una propiedad de alta resistencia a la fibra de poliéster mientras limita el fenómeno de amontonamiento, y también la generación de polvo causada por abrasión entre las virutas de poliéster retardantes a las llamas y la decoloración (amarillenta oscura) de las virutas pueden reducirse. Por lo tanto, las propiedades y la productividad de la fibra de poliéster pueden elevarse, de acuerdo con el método de preparación de la fibra de poliéster.

Para el método de pre-cristalización de la superficie de las virutas de poliéster retardantes a las llamas, puede usarse un método de frotar las virutas conjuntamente. Por ejemplo, puede usarse el método de frotar las virutas conjuntamente con una fuerza rotatoria de un tornillo usando un dispositivo de pre-cristalización que tiene una entrada para virutas, un cilindro equipado con el tornillo en su interior, y una salida para virutas.

En este documento, la cristalinidad resultante de la pre-cristalización es preferentemente del 0,1 al 5%. Es decir, la cristalinidad de la superficie de las virutas es preferentemente del 0,1% o más para mostrar suficientemente el efecto de pre-cristalización de la superficie, y la cristalinidad de la superficie de la viruta es preferentemente del 5% o menos para impedir una disminución de la trabajabilidad, dado que cuando la superficie cristaliza en exceso, los materiales que tienen un punto de ebullición bajo no pueden descargarse fácilmente de las virutas y, por lo tanto, la polimerización prosigue de forma heterogénea.

Después de realizar la etapa ii), se realiza la etapa iii) de polimerización en estado sólido de las virutas de poliéster cristalizadas en superficie.

La etapa iii) puede realizarse de acuerdo con un método general en la técnica relacionada de la presente invención. Por ejemplo, la polimerización en estado sólido puede realizarse introduciendo las virutas de poliéster, cuya superficie se ha pre-cristalizado en la etapa ii), en el dispositivo de polimerización en estado sólido, y elevando la temperatura de manera gradual. Además, con respecto a las condiciones de la polimerización en estado sólido, la temperatura de polimerización en estado sólido puede ser de 200 a 260°C, y el tiempo de polimerización en estado sólido puede ser de 15 a 50 horas. En este documento, el tiempo de polimerización en estado sólido significa el tiempo desde el primer punto de inicio de elevación de la temperatura (temperatura ambiente, el punto de partida del funcionamiento del dispositivo después de introducir las virutas) hasta el punto de partida de enfriamiento, y la temperatura de polimerización en estado sólido significa la temperatura máxima aplicada a la polimerización en estado sólido.

El poliéster que es polimerizado en estado sólido mediante el proceso puede prepararse en virutas en una forma de gránulos que tienen un tamaño uniforme, como en la etapa i).

En este documento, la viscosidad intrínseca de las virutas de poliéster polimerizadas en estado sólido es preferentemente de 0,85 a 1,35. Concretamente, la viscosidad intrínseca de las virutas es preferentemente de 0,85 o más para mostrar la propiedad de alta resistencia cuando se hilan en una fibra, y la viscosidad intrínseca de las virutas es preferentemente de 1,35 o menos para impedir la degradación térmica durante el hilado a la alta temperatura.

Por otro lado, después de realizar la etapa iii), se realiza la etapa iv) de fundir e hilar las virutas de poliéster polimerizadas en estado sólido, para preparar una fibra no estirada.

En la etapa iv), la fibra no estirada puede prepararse fundiendo e hilando las virutas de poliéster polimerizadas en estado sólido obtenidas mediante la etapa iii), y posteriormente enfriándola con aire de enfriamiento haciéndola pasar a través de una zona de enfriamiento retardado.

En este documento, la velocidad de hilado es preferentemente de 450 a 750 m/minuto en base a un primer rodillo godet. Concretamente, la velocidad de hilado es preferentemente de 450 m/minuto o más para mantener la tensión de hilado al mínimo para el bobinado, y la velocidad de hilado es preferentemente de 750 m/minuto o menos para impedir el deterioro de las propiedades de la fibra causado por la reducción de la estirabilidad, dado que la orientación de la fibra no estirada es incrementada por la excesiva velocidad de hilado.

Además, la temperatura de hilado es preferentemente de 265 a 315°C. Concretamente, la temperatura de hilado es preferentemente de 265°C o más para impedir el deterioro de las propiedades de hilado causado por la heterogénea viscosidad de fusión de las virutas de poliéster, y la temperatura de hilado es preferentemente de 315°C o menos para impedir el deterioro de las propiedades de la fibra causado por la degradación térmica.

Es preferible que la zona de enfriamiento retardado tenga una campana de calentamiento (o un calentador de recocido) y una placa calorífuga. La temperatura de la campana de calentamiento (o calentador de recocido) y la longitud de la campana de calentamiento o la placa calorífuga puede determinarse considerando la tensión de hilado y la estirabilidad, y preferentemente la temperatura de la campana de calentamiento puede ser de 200 a 380°C, la longitud de la campana de calentamiento puede ser de 100 a 300 mm, y la longitud de la placa calorífuga puede ser de 60 a 200 mm. Además, la temperatura y la velocidad de el aire de enfriamiento puede determinarse considerando la eficacia de enfriamiento y la uniformidad de refrigeración, y preferentemente la temperatura del aire puede ser de 15 a 30°C y la velocidad del aire puede ser de 0,2 a 1,5 m/segundo.

Además, en el presente método de preparación de la fibra de poliéster retardante a las llamas puede incluirse además la etapa de v) preparación de una fibra estirada, estirando y tratando térmicamente a una fibra no estirada. Más específicamente, en la etapa v), es preferible preparar una fibra estirada tratando térmicamente a la fibra no estirada mientras se la estira por urdidor en un dispositivo de estirado que está separado del dispositivo de hilado en el que se produce la fusión y el hilado de las virutas de poliéster.

Concretamente, es posible producir la fibra estirada y la fibra de poliéster en la etapa v) realizando el hilado y el estirado al mismo tiempo en el dispositivo de estirado conectado con el dispositivo de hilado, de acuerdo con un método de hilado y estirado directo convencional (referencia a la figura 1), pero también es posible obtener las ventajas descritas en lo sucesivo en este documento produciendo la fibra estirada y la fibra de poliéster tratando térmicamente a la fibra no estirada mientras se la estira por urdidor en el dispositivo de estirado separado (referencia a la figura 2).

El método de hilado y estirado directo convencional ejecuta un tratamiento térmico directo mediante un procedimiento de contacto, y por lo tanto existen algunas desventajas de que la temperatura de aplicación está limitada en el caso de los polímeros que tienen una temperatura de fusión (Tm) baja, y la productividad se reduce, dado que el método daña la fibra y deteriora la calidad y la resistencia de la fibra.

Además, el método de hilado y estirado directo tiene las desventajas de que el control de la tasa de estirado y la tasa de relajación son restrictivas, dado que el método se realiza a una velocidad relativamente alta en comparación con el método de estirado por urdidor. Por otro lado, el método de estirado por urdidor tiene algunas ventajas como el estirado de alta relación a baja velocidad y la alta tasa de relajación son posibles y la calidad y la resistencia de la fibra son superiores, dado que el método usa aire de calentamiento de un horno y el daño de la fibra es pequeño. Particularmente, la fibra puede mostrar una baja tensión térmica en el aspecto térmico y la fibra puede tener una estabilidad de la forma térmica superior, debido a que el tratamiento térmico durante un largo periodo a una alta temperatura es posible.

Concretamente, el daño a la fibra de poliéster puede inhibirse y las propiedades de la misma pueden mejorarse produciendo la fibra estirada y la fibra de poliéster tratando térmicamente a la fibra no estirada mientras se la estira por urdidor en el dispositivo de estirado separado (véase la figura 2), y es posible otorgar una estabilidad de la forma al calor superior a la fibra, otorgando una baja tensión térmica a la fibra de poliéster.

Por otro lado, en el caso de la producción de la fibra estirada de acuerdo con el método de hilado y estirado directo como se muestra en la figura 1 en la etapa v), es posible estirar y tratar térmicamente a la fibra hilada no estirada poniéndola en contacto con el rodillo godet al alta temperatura (en lo sucesivo en este documento "G/R") de forma continua.

En este momento, existe un límite para elevar la temperatura de tratamiento térmico debido a que el copolímero retardante a las llamas que tiene una baja temperatura de fusión se funde y se pega fácilmente al G/R, y existe una desventaja de que esto causa un deterioro de la productividad y la calidad. Además, se requiere elevar la tasa de relajación para rebajar la retracción por calor seco que representa el grado de la estabilidad de la forma de la fibra, pero cuando la tasa de relajación se eleva en el método de hilado y estirado directo, la productividad se reduce debido a que la fibra se desvía mucho en el G/R.

En comparación, como se muestra en la figura 2, es posible producir la fibra estirada tratando térmicamente a la fibra no estirada mientras se la estira por urdidor en el dispositivo de estirado separado, en el que el dispositivo de estirado incluye al menos tres grupos de rodillos godet y al menos dos hornos de aire caliente, y cada grupo de rodillos godet incluye preferentemente al menos tres rodillos godet.

Además, es preferible que el tratamiento térmico y el estirado por urdidor se realicen en las condiciones de la temperatura del rodillo godet siendo de 90 a 150°C, siendo la temperatura del horno de aire caliente de 210 a 275°C, siendo la tasa de estirado total de 5,5 a 6,7, siendo la tasa de relajación del 5 al 20%, y siendo la velocidad de bobinado de 150 a 300 m/minuto.

Concretamente, cuando la temperatura del rodillo godet está por debajo de 90°C, puede formarse pilosidad y la ductilidad puede reducirse debido a la excesiva tensión de estirado, y cuando la temperatura está por encima de 150°C, el poliéster se cristaliza y la ductilidad puede deteriorarse.

Además, cuando la temperatura del horno de aire caliente está por debajo de 210°C, la ductilidad puede reducirse debido a la excesiva tensión de estirado y es difícil reducir la tasa de retracción de la fibra debido a la baja eficacia del tratamiento térmico, y cuando la temperatura está por encima de 275°C, la fibra se rompe fácilmente debido al bajo punto de fusión del poliéster retardante a las llamas. En este documento, el número de hornos de aire caliente puede ser de 2 o más, y la temperatura de cada horno de aire caliente puede determinarse y combinarse entre sí en el intervalo de temperatura.

Además, cuando la tasa de estirado total está por encima de 6,7 veces, se forma mucha pilosidad y la calidad de la fibra se reduce, y cuando la tasa está por debajo de 5,5 veces, es difícil mostrar resistencia.

Cuando la tasa de relajación está por debajo del 5%, es difícil mostrar la propiedad de baja retracción, y cuando la tasa está por encima del 20%, es difícil mostrar la resistencia así como trabajar debido a la excesiva desviación de la fibra.

Además, cuando la velocidad de bobinado está por debajo de 150 m/minuto, la productividad disminuye, y cuando la velocidad está por encima de 300 m/minuto, es difícil retirar un rollo, que puede haberse formado en el rodillo godet, así como el estirado es difícil durante el procedimiento de trabajo.

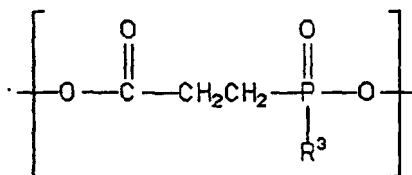
Después de realizar la etapa v), el método puede incluir adicionalmente la etapa vi) de post-lubricado de la fibra para recoger el retardante a las llamas a base de fósforo licuado sobre la fibra estirada, y el retardo a las llamas de la fibra de poliéster puede aumentar con esta etapa.

Además, de acuerdo con otra realización de la presente invención, se proporciona una fibra de poliéster retardante a las llamas, preparada mediante el método.

Esta fibra de poliéster retardante a las llamas comprende la estructura unitaria representada por la siguiente Fórmula Química 2 en la cadena principal de la misma, en la que el factor de orientación de una región cristalina ( $F_c$ ) es de 0,85 a 0,97, el factor de orientación de una región amorfa ( $F_a$ ) es de 0,15 a 0,50, el índice de birrefringencia ( $\Delta n$ ) es

de 0,1 a 0,2, y la cristalinidad ( $X_c$ ) es del 40 al 55%:

[Fórmula Química 2]



en la que  $\text{R}^3$  es hidrógeno, un alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ , o un fenilo.

5 Concretamente, la cristalinidad de la fibra de poliéster retardante a las llamas aumenta mediante la pre-cristalización durante el proceso de preparación y la fibra llega a tener el factor de orientación de la región cristalina ( $F_c$ ) que es de 0,85 a 0,97, el factor de orientación de la región amorfa ( $F_a$ ) que es de 0,15 a 0,50, el índice de birrefringencia ( $\Delta n$ ) que es de 0,1 a 0,2, y la cristalinidad ( $X_c$ ) que es del 40 al 55%. Con esto, la generación del polvo puede reducirse notablemente mientras que el fenómeno de amontonamiento está limitado durante el procedimiento de preparación de la fibra de poliéster retardante a las llamas.

Además, al controlar que el factor de orientación de la región cristalina y la región amorfa, el índice de birrefringencia, y la cristalinidad estén en los intervalos anteriores, la fibra de poliéster retardante a las llamas de la presente invención puede tener una temperatura de fusión ( $T_m$ ) de 235°C o más y una viscosidad intrínseca de 0,75 a 1,05, incluso mientras cumple el índice límite de oxígeno de 27 a 37, y particularmente el valor b del tono de color es de 7,0 o menos y la decoloración puede mejorar. Además, la fibra de poliéster retardante a las llamas de la presente invención tiene propiedades superiores tales como la resistencia de 6,0 g/d o más y la tasa de retracción (medida mediante Testrite en las condiciones de 190°C, 15 minutos, 0,01 g/d) del 8,0% o menos, cuando la finura de la fibra individual es de 4,0 a 5,5 denier (De).

Además, la fibra de poliéster retardante a las llamas puede tener la tensión térmica (180°C, carga = 0,025-0,100 g/d) de 0,002 a 0,030 g/d. Concretamente, la fibra de poliéster retardante a las llamas puede mostrar una tensión térmica más baja y por lo tanto puede tener una mejor estabilidad de la forma al calor, dado que la fibra de poliéster retardante a las llamas se trata con calor a una temperatura más alta durante un largo periodo durante el proceso de preparación, particularmente el proceso de estirado.

Por otro lado, la fibra de poliéster retardante a las llamas comprende una estructura unitaria respectivamente del retardante a las llamas a base de fósforo en una cantidad de 3000 a 9000 ppm en base a los átomos de fósforo. Concretamente, el contenido de la estructura unitaria respectivamente del retardante a las llamas a base de fósforo en la fibra puede ser igual a o menor que el contenido del retardante a las llamas a base de fósforo en las virutas, dado que parte del retardante a las llamas a base de fósforo puede descomponerse en el proceso de preparación de la fibra de poliéster retardante a las llamas.

De acuerdo con la otra realización de la presente invención, se proporciona un tejido industrial que incluye la fibra de poliéster retardante a las llamas. El tejido industrial puede prepararse mediante el método general de acuerdo con los tipos de los tejidos o el campo de aplicación o el uso de los mismos. Sin embargo, el presente tejido industrial incluye la fibra de poliéster retardante a las llamas que tiene un buen retardo a la llama y más propiedades superiores, y de este modo el presente tejido muestra más propiedades superiores y puede aplicarse a diversos campos.

En lo sucesivo en este documento, se presentan ejemplos preferibles y ejemplos comparativos para entender la presente invención. Sin embargo, los siguientes ejemplos son solamente para ilustrar la presente invención y la presente invención no está limitada a (o por) ellos.

[Ejemplos]

40 **Ejemplo 1**

Se preparó Bis-( $\beta$ -oxietil)tereftalato mediante la reacción de esterificación, en la que 50 partes en peso de etilenglicol por 100 partes en peso de ácido tereftálico se introdujeron en un reactor de esterificación, y a continuación el reactor se calentó a 240°C durante 4 horas mientras se extraía agua del reactor presurizando a la presión de 1,0 kg/cm<sup>2</sup>.

45 4,5 partes en peso (6519 ppm en base al contenido de fósforo) de ácido 3-(hidroxifenilfosfinil) propanoico, que es un retardante a las llamas a base de fósforo, y 0,015 partes en peso (36 ppm en base al contenido de cobalto) de acetato de cobalto que es un agente mejorador del color se introdujeron en su interior, se polimerizaron a 286°C a una presión de 755 mm de Hg durante 4,5 horas en presencia del trióxido de antimonio, que es un catalizador de policondensación, y se prepararon como las virutas de poliéster retardantes a las llamas en forma de gránulos.



Las virutas de poliéster retardantes a las llamas se introdujeron en un dispositivo de cristalización en superficie de un tipo de abrasión, que es un dispositivo para frotar las virutas entre sí usando una fuerza rotatoria de un tornillo, y a continuación la superficie de las virutas se pre-cristalizó a temperatura ambiente durante 1 minuto.

5 Posteriormente, las virutas de poliéster cristalizadas en superficie se polimerizaron en estado sólido a la temperatura de 230°C durante 31 horas usando un dispositivo de polimerización en estado sólido de un tipo de secador al vacío, para producir las virutas polimerizadas en estado sólido que tienen la viscosidad intrínseca de 1,0 g/dl. En este documento, el tiempo de polimerización en estado sólido se estimó mediante el tiempo desde el primer punto de inicio de elevación de la temperatura (temperatura ambiente, el punto de partida del funcionamiento del dispositivo después de introducir las virutas) hasta el punto de partida de la refrigeración, y la temperatura de polimerización en estado sólido significa la temperatura máxima aplicada a la polimerización en estado sólido.

10 Las virutas polimerizadas en estado sólido se hilaron a una temperatura de 290°C (en base al punto establecido del bloque de hilado) y se pasaron a través de la zona de enfriamiento retardado compuesta por la campana de calentamiento (o calentador de recocido), cuya temperatura era de 300°C y cuya longitud era de 200 mm, y la placa calorífuga, cuya longitud era de 70 mm, y a continuación las fibras no estiradas se prepararon enfriándolas con un aire de enfriamiento a 20°C y las fibras no estiradas se bobinaron con una velocidad de 650 m/minuto.

15 Las fibras no estiradas se estiraron en un dispositivo de estirado por urdidor (o urdidor de estirado) en las condiciones de la tasa de estirado siendo 5,8 veces, siendo la temperatura del G/R de 115°C, siendo la temperatura del horno de aire caliente de 250°C, siendo la tasa de relajación del 15%, y siendo la velocidad de bobinado de 230 m/minuto, para producir las fibras de poliéster que tienen 1000 denier, en las que la finura de la fibra individual era de 5,2 DPF (denier por filamento).

20 **Ejemplos 2-3 y Ejemplos Comparativos 1-2**

Como se describe en la Tabla 1 a continuación, las fibras de poliéster retardantes a las llamas se prepararon sustancialmente de acuerdo con el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que el contenido del retardante a las llamas a base de fósforo y acetato de cobalto, la pre-cristalización de la superficie de la viruta, y las condiciones de la polimerización en estado sólido se modificaron.

[Tabla 1]

Clasificación		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
Contenido de fósforo (P) del retardante a las llamas (ppm)		6519	3620	9100	6519	-
Contenido del agente mejorador del color (ppm)		150	60	240	-	-
Pre-cristalización de la superficie de las virutas		O	O	O	X	X
Condiciones de la polimerización en estado sólido	Tiempo (h)	31	27	40	185	20
	Temperatura (°C)	230	233	225	230	235
Tono de color de las virutas (valor b)		2,2	2,0	4,3	9,0	0,9
Cantidad de generación de polvo (g/ton)		540	450	830	2670	270
Viscosidad intrínseca de las virutas (g/dl)		1,0	1,2	0,9	1,3	1,0
Temperatura de hilado (°C)		290	305	273	310	290

30 En referencia a la anterior Tabla 1, debe observarse que la generación de polvo de los Ejemplos 1 a 3, en los que la superficie de las virutas se pre-cristalizó, disminuyó de forma aparente en comparación con el Ejemplo Comparativo 1, en el que las virutas no se pre-cristalizaron.

**Ejemplos 4-8 y Ejemplo Comparativo 3**

Como se describe en la Tabla 2 a continuación, las fibras de poliéster retardantes a las llamas se prepararon

sustancialmente de acuerdo con el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que las condiciones de la parte de hilado y la parte de estirado se modificaron.

Además, la fibra de poliéster retardante a las llamas del Ejemplo Comparativo 3 se preparó de acuerdo con el método de hilado y estirado directo usando las virutas del Ejemplo 1.

5

[Tabla 2]

Clasificación		Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo Comparativo 3
Campana de calentamiento	Temperatura (°C)	380	230	340	350	300	320
	Longitud (mm)	300	300	200	300	300	200
Longitud de la placa calorífuga (mm)		180	180	100	200	200	100
Aire de enfriamiento	Temperatura (°C)	24	22	22	17	29	22
	Velocidad (m/s)	1,0	0,5	0,5	0,4	1,4	0,7
Velocidad de hilado (m/minuto)		520	620	700	800	950	550
Tasa de estirado (veces)		6,6	6,3	6,1	5,8	5,6	5,7
Temperatura del G/R (°C)		95	115	125	132	145	240
Temperatura del horno de aire caliente (°C)		215	240	260	270	255	-
Tasa de relajación (%)		19,0	15,5	9,0	6,0	12,0	13,0
Velocidad de bobinado de la fibra estirada (m/minuto)		165	220	235	260	285	2800
Finura de la fibra individual (De)		5,2	4,4	4,8	5,0	5,2	5,2

### **[Ejemplos Experimentales]**

10

De acuerdo con los estándares a continuación, se midieron las propiedades de las fibras de poliéster preparadas mediante los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos, y los resultados se describen en las Tablas 3 y 4 a continuación.

#### **1) Temperatura de fusión (T<sub>m</sub>; °C)**

La temperatura de fusión de la fibra se midió usando un calorímetro diferencial de barrido (DSC, Perkin-Elmer serie 7, *thermal analysis system*), con una velocidad de barrido de 20°C/minuto.

#### **2) Índice de Birrefringencia (Δn)**

15

El índice de birrefringencia se midió usando un microscopio de interferencia (un producto de Carl Zeiss Co. Alemania, Nombre del Modelo: JENAPOLUIINTERPHAKO) y se calculó de acuerdo con la siguiente Fórmula de Cálculo 1:

#### **[Fórmula de Cálculo 1]**

$$\text{Índice de birrefringencia } (\Delta n) = \frac{R + S}{1.000 \times D}$$

20

en la que R es un valor de retraso (nm), S es un retardo de un compensador de cuña de cuarzo (nm), y D es el diámetro de una fibra (μm).

**3) Cristalinidad ( $X_c$ : %): Método de Gradiente de Densidad**

Después de introducir las fibras de tipo "islands-in-the-sea" (islas en el mar) en un densitómetro (un producto de Shibayama Co. Japón, Nombre del Modelo: Modelo SS) incluyendo un disolvente mezclado de heptano normal y tetracloruro de carbono y dejándolas a 23°C durante 1 día, se midió la densidad aparente ( $\rho$ ) de las fibras de tipo "islands-in-the-sea" en las que el componente marino "sea" y el componente de las islas "island" se combinan juntos.

En base a la densidad, la cristalinidad se calculó de acuerdo con la siguiente Fórmula de Cálculo 2 usando las densidades teóricas de la región cristalina perfecta ( $\rho_c = 1,457 \text{ g/cm}^3$ ) y la región amorfa perfecta ( $\rho_a = 1,336 \text{ g/cm}^3$ ) del poliéster:

**[Fórmula de Cálculo 2]**

$$\text{Cristalinidad } [X_c(\%)] = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \times 100.$$

**4) Factor de orientación del cristal ( $F_c$ )**

La anchura total a la mitad de la intensidad máxima (FWHM) del pico que representa las características de la orientación del cristal se midió realizando un barrido azimutal de la cara (010) y la cara (100) del cristal con un difractómetro de rayos X, y se calculó el factor de orientación del cristal del componente de isla "Island". Se usaron las siguientes Fórmulas de Cálculo 3 y 4 para calcular el factor de orientación del cristal ( $F_c$ ) a partir de la FWHM:

**[Fórmula de Cálculo 3]**

$$\text{Densidad } (\rho) = \text{sen}^{-1} \left( \cos \frac{2\theta}{2} \times \text{sen} \frac{FWHM}{2} \right)$$

**[Fórmula de Cálculo 4]**

$$\text{Factor de Orientación del Cristal } (F_c) = \frac{90 - \text{densidad}(\rho)}{90}.$$

**5) Factor de orientación del amorfo ( $F_a$ )**

El factor de orientación del amorfo ( $F_a$ ) se calculó sustituyendo la cristalinidad ( $X_c$ ), el factor de orientación del cristal ( $F_c$ ) y el índice de birrefringencia ( $\Delta n$ ) en la siguiente Fórmula de Cálculo 5:

**[Fórmula de Cálculo 5]**

$$\text{Factor de Orientación del Amorfo } (F_a) = \frac{\Delta n - X_c \times F_c \times \Delta n_c}{(1 - X_c) \times \Delta n_a}$$

en la que  $\Delta n_c$  es un índice de birrefringencia intrínseco del cristal (0,29), y  $\Delta n_a$  es un índice de birrefringencia intrínseco del amorfo (0,20).

**6) Resistencia y elongación Intermedia**

La resistencia y la elongación intermedia se midieron 10 veces usando un comprobador de tensión (longitud de la muestra: 250 mm, velocidad de tensión: 300 mm/minuto.), y se obtuvo el promedio de las mismas.

**7) Tasa de Retracción (%)**

La tasa de retracción de la fibra se midió mediante Testrite MK-V (un producto de Testrite Co.) a la temperatura de 190°C a la tensión de 0,01 g/d durante 15 minutos.

**8) Viscosidad Intrínseca de la fibra**

Después de extraer el aceite de hilado de la muestra con tetracloruro de carbono y disolver la muestra en orto clorofenol a  $160 \pm 2^\circ\text{C}$ , la viscosidad de la muestra en un capilar se midió usando un viscosímetro automático (Skyvis-4000) a la temperatura de 25°C, y la viscosidad intrínseca ( $VI$ ) de la fibra se calculó de acuerdo con la siguiente Fórmula de Cálculo 6:

**[Fórmula de Cálculo 6]**

$$\text{Viscosidad Intrínseca (VI)} = \{(0,0242 \times \text{Rel}) + 0,2634\} \times F$$

Rel = (segundos de solución x gravedad específica de la solución x coeficiente de viscosidad) / (viscosidad OCP)

F = (VI de la viruta estándar) / (promedio de las tres VI medidas a partir de la viruta estándar con acción estándar)

5 **9) Finura de la fibra individual**

La finura de la fibra individual (o denier por filamento) se obtuvo de acuerdo con la siguiente Fórmula de Cálculo 7 dividiendo la finura total de las fibras (o denier total de los filamentos) por el número de las fibras (o filamentos):

**[Fórmula de Cálculo 7]**

$$\text{Denier por Filamento (DPF)} = \text{Denier total de los filamentos} / \text{el número de filamentos.}$$

10 **10) Tono de color de la fibra (valor b)**

En el caso de las virutas polimerizadas en estado sólido, el valor b se midió usando un espectrofotómetro (un producto de Nippon Denshoku Co., N° de Modelo: SE-2000). En el caso de las fibras, después de bobinar la fibra en una fileta con 80 ciclos, el valor b se midió en los dos pliegues de la misma usando un emparejamiento de color por ordenador (CCM, N° de Modelo: Datacolor SF-600).

15 **11) Índice Límite de Oxígeno (LOI)**

Después de tricotar de forma tubular las fibras, la superficie de la muestra se expuso a la llama de una antorcha en un comprobador de combustibilidad en índice de oxígeno (*Fire Testing Technology*), y se observó a simple vista si la combustión continua y se expande o no, 5 veces a intervalos de 5 segundos. Cuando la muestra no prendía o auto-extinguía el fuego, la parte de oxígeno en el aire ( $V_{O_2}$ ) se elevaba, y el ensayo de retardo a las llamas se realizaba de nuevo con una nueva muestra colocada en el comprobador. La parte de oxígeno en el aire se elevó y el mismo ensayo se realizó hasta que la muestra prendía y la combustión continuaba y se expandía. Cuando la muestra prendía y la combustión continuaba o se expandía, la parte de oxígeno en el aire total se midió y el índice de oxígeno limitado se calculó de acuerdo con la siguiente Fórmula de Cálculo 8:

**[Fórmula de Cálculo 8]**

$$LOI = \frac{V_{O_2}}{V_{O_2} + V_{N_2}} \times 100.$$

25

**12) Trabajabilidad (F/D)**

Como índice que representa la productividad de la fibra, se calculó la parte del número de mudada de bobina cruzada completa ("*full-cheese doffing number*") respecto al número total de mudada ("*total doffing number*") de acuerdo con la siguiente Fórmula de Cálculo 9:

30

**[Fórmula de Cálculo 9]**

$$F/D(\%) = \frac{\text{Número de mudada de Bobina Cruzada Completa}}{\text{Número de mudada de Bobina Cruzada Completa} + \text{Número de mudada de Bobina Cruzada}} \times 100$$

**13) Tensión térmica (g/d)**

La tensión térmica de acuerdo con la temperatura se midió usando un comprobador de tensión térmica (Kanebo Co.) en las condiciones de la primera carga de 0,025 g/d y 0,100 g/d con una velocidad de barrido de 2,5°C/segundo, y la tensión térmica a 180°C en las condiciones de la primera carga se calculó de acuerdo con la siguiente Fórmula de Cálculo 10:

35

**[Fórmula de Cálculo 10]**

$$\text{Tensión térmica (g/d)} = \frac{\text{Tensión Térmica Medida (g, a } 180^\circ\text{C)}}{\text{Finura de la Fibra (d)} \times 2}.$$

**14) Número de Pilosidad ( $ea/10^6M$ )**

El número de pilosidad se midió usando un detector Fluff.

[Tabla 3]

Clasificación	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	
Temperatura de fusión (°C)	241	247	236	238	255	
Índice de birrefringencia ( $\Delta n$ )	0,146	0,173	0,137	0,144	0,196	
Factor de orientación del cristal ( $F_c$ )	0,922	0,930	0,903	0,919	0,936	
Factor de orientación del amorfo ( $F_a$ )	0,272	0,480	0,242	0,271	0,676	
Cristalinidad ( $X_c$ )	43,0	44,3	41,5	42,3	44,6	
Viscosidad intrínseca de la fibra (g/dl)	0,89	0,98	0,78	0,84	0,92	
Contenido de fósforo (P) (ppm)	6450	3520	9000	6180	100	
Índice límite de oxígeno (%)	32	27	36	31	22	
Tono de color de la fibra (valor b)	4,3	2,7	6,6	9,5	1,4	
Resistencia (g/d)	7,0	7,3	6,6	6,0	7,6	
Tasa de retracción (%)	3,0	2,1	5,8	3,7	0,6	
Tensión térmica (a 180°C)	a 0,025 g/d	0,010	0,002	0,015	0,011	0,001
	a 0,100 g/d	0,018	0,015	0,029	0,020	0,005
Finura de la fibra individual (De)	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2	
Número de pilosidad ( $ea/10^6m$ )	1,0	0,7	1,2	3,5	0,5	
Trabajabilidad (%)	99,1	99,3	98,3	83,7	99,8	

5

[Tabla 4]

Clasificación	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo Comparativo 3
Temperatura de fusión (°C)	239	244	243	242	241	236
Índice de birrefringencia ( $\Delta n$ )	0,158	0,148	0,178	0,188	0,133	0,141
Factor de orientación del	0,943	0,928	0,920	0,931	0,889	0,909

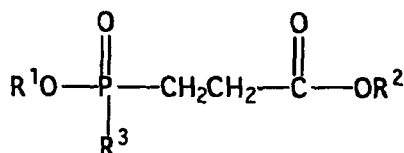
cristal ( $F_c$ )							
Factor de orientación del amorfo ( $F_a$ )		0,384	0,287	0,467	0,474	0,173	0,229
Cristalinidad ( $X_c$ )		41,3	42,8	48,8	53,2	44,1	43,7
Viscosidad intrínseca de la fibra (g/dl)		0,87	0,89	0,90	0,91	0,91	0,85
Contenido de fósforo (P) (ppm)		6390	6430	6450	6460	6470	6150
Índice límite de oxígeno (%)		31	32	32	32	32	30
Tono de color de la fibra (valor b)		6,5	6,0	5,3	4,9	4,2	9,6
Resistencia (g/d)		6,7	7,5	7,8	7,8	7,0	5,1
Tasa de retracción (%)		5,7	4,5	5,5	5,8	3,3	4,7
Tensión térmica (a 180°C)	a 0,025 g/d	0,015	0,014	0,017	0,016	0,013	0,021
	a 0,100 g/d	0,029	0,025	0,028	0,030	0,022	0,039
Finura de la fibra individual (De)		5,2	4,4	4,8	5,0	5,2	5,2
Número de pilosidad (ea/10 <sup>6</sup> m)		1,8	1,6	0,8	2,0	1,2	5,8
Trabajabilidad (%)		96,5	98,4	97,7	98,3	96,1	67,5

- 5 Como se muestra en las Tablas 3 y 4, se identifica que los Ejemplos 1 a 8, en los que la superficie de las virutas de poliéster se pre-cristalizó, muestran mejor retardo a las llamas en comparación con los Ejemplos Comparativos 1 a 2 (particularmente, el Ejemplo Comparativo 2), en el que la pre-cristalización no se aplicó, y también la trabajabilidad de las mismas es buena y las propiedades de la fibra tales como resistencia y similares se mantienen de forma uniforme como buenas (particularmente, en comparación con el Ejemplo Comparativo 1; al menos una de la trabajabilidad y las varias propiedades de la misma puede ser equivalente o mejor y muestran un retardo a las llamas notablemente superior en comparación con el Ejemplo Comparativo 2), dado que el fenómeno de amontonamiento, la generación de polvo y la decoloración se impiden durante el proceso de preparación.
- 10 Además, en comparación con el Ejemplo Comparativo 3, en el que se aplicó un hilado y estirado directo y la etapa de pre-cristalización no se realizó como en el Ejemplo Comparativo 1, puede saberse que la trabajabilidad, la calidad, y la estabilidad de la forma de la fibra de los Ejemplos 1 a 8 son excelentes.

## REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación de una fibra de poliéster retardante a las llamas que comprende las etapas de:
- 5 i) preparar virutas de poliéster retardantes a las llamas polimerizando una composición que incluye un compuesto de éster primario obtenido mediante esterificación de un compuesto de ácido dicarboxílico y un compuesto diol, y un retardante a las llamas a base de fósforo representado mediante la siguiente Fórmula Química 1;
- ii) pre-cristalizar la superficie de las virutas de poliéster retardantes a las llamas;
- iii) polimerizar en estado sólido las virutas de poliéster pre-cristalizadas; y
- iv) fundir e hilar las virutas de poliéster polimerizadas en estado sólido,
- 10 en el que el retardante a las llamas a base de fósforo de la etapa i) está incluido en una cantidad de 3500 a 10.000 ppm en base a los átomos de fósforo

[Fórmula Química 1]

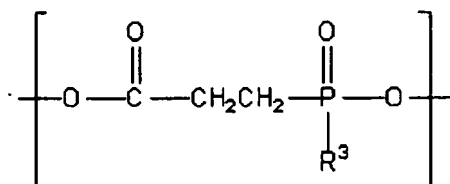


- en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son independientemente hidrógeno, hidroxietilo o hidroxipropilo, y
- 15 R<sup>3</sup> es hidrógeno, un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, o un fenilo.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además la etapa de
- v) preparar una fibra estirada, estirando y tratando térmicamente a una fibra no estirada obtenida fundiendo e hilando las virutas de poliéster.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la etapa v) comprende la etapa de
- 20 tratar térmicamente a la fibra no estirada mientras se la estira por urdidor en un dispositivo de estirado separado de un dispositivo de hilado en el que tiene lugar la fusión y el hilado de las virutas de poliéster.
4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición de la etapa i) incluye además un compuesto a base de cobalto como agente mejorador del color en una cantidad de 50 a 250 ppm, y el compuesto a base de cobalto está incluido en la fibra preparada en una cantidad de 12 a 59 ppm en base a los átomos de cobalto.
- 25 5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición de la etapa i) se polimeriza en presencia de un catalizador de policondensación.
6. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la pre-cristalización de la etapa ii) se realiza frotando las virutas de poliéster retardantes a las llamas entre sí.
- 30 7. El método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la pre-cristalización de la etapa ii) se realiza de modo que la cristalinidad de las virutas de poliéster retardantes a las llamas sea del 0,1 al 5%.
8. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la polimerización en estado sólido de la etapa iii) se realiza a una temperatura de 200 a 260°C durante de 15 a 50 horas de modo que la viscosidad intrínseca del poliéster sea de 0,85 a 1,35.
- 35 9. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa iv) comprende las etapas de fundir las virutas de poliéster polimerizadas en estado sólido a una temperatura de 265 a 315°C e hilar las mismas a una velocidad de hilado de 450 a 750 m/minuto.
10. El método de acuerdo con la reivindicación 9, que comprende además las etapas de:
- 40 hacer pasar a la fibra a través de un calentador de recocido que tiene una campana calentadora, cuya temperatura es de 200 a 380°C y cuya longitud es de 100 a 300 mm, y una zona de enfriamiento retardado que tiene una placa calorífuga, cuya longitud es de 60 a 200 mm, después de la etapa de fusión e hilado; y enfriar la fibra con aire de enfriado para producir una fibra no estirada,

en el que la velocidad del aire es de 0,2 a 1,5 m/segundo y la temperatura del mismo es de 15 a 30°C.

11. El método de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el dispositivo de estirado incluye al menos tres grupos de rodillos godet y al menos dos hornos de aire caliente, y cada grupo de rodillos godet incluye al menos tres rodillos godet.
- 5 12. El método de acuerdo con la reivindicación 11, en el que la etapa v) se realiza tratando térmicamente a la fibra no estirada mientras se la estira por urdidor en las condiciones de siendo la temperatura del rodillo godet de 90 a 150°C, siendo la temperatura del horno de aire caliente de 210 a 275°C, siendo la tasa de estirado total de 5,5 a 6,7, siendo la tasa de relajación del 5 al 20%, y siendo la velocidad de bobinado de 150 a 300 m/minuto.
13. El método de acuerdo con la reivindicación 2, que comprende además la etapa de
- 10 vi) post-lubricar la fibra para recoger el retardante a las llamas a base de fósforo licuado sobre la fibra estirada.
14. Una fibra de poliéster retardante a las llamas, que comprende la estructura unitaria representada por la siguiente Fórmula Química 2 en la cadena principal de la misma, en la que el factor de orientación de una región cristalina ( $F_c$ ) es de 0,85 a 0,97, el factor de orientación de una región amorfa ( $F_a$ ) es de 0,15 a 0,50, el índice de birrefringencia ( $\Delta n$ ) es de 0,1 a 0,2, y la cristalinidad ( $X_c$ ) es del 40 al 55%: y
- 15 en la que la estructura unitaria está constituida por una cantidad de 3000 a 9000 ppm en base a los átomos de fósforo:

[Fórmula Química 2]

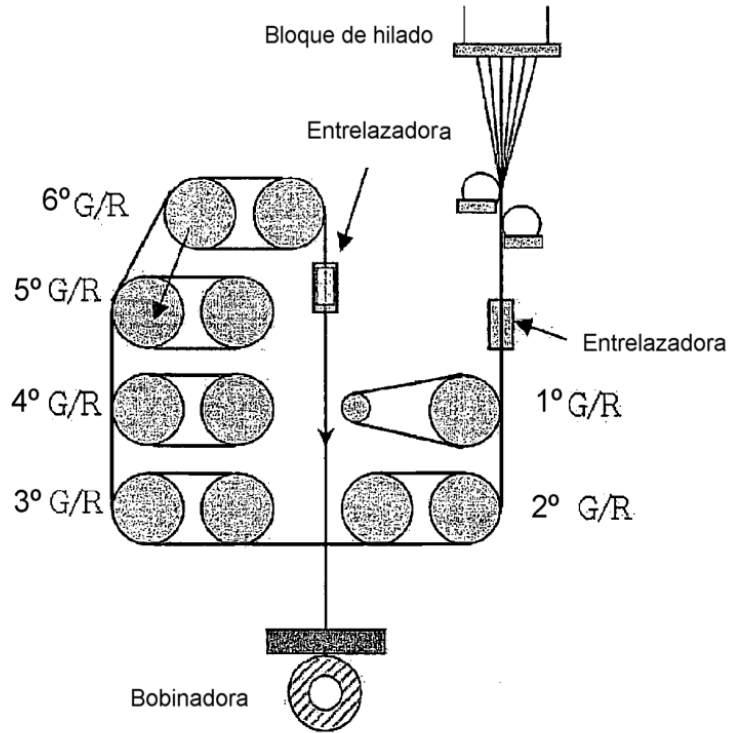


en la que  $\text{R}^3$  es hidrógeno, un alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ , o un fenilo.

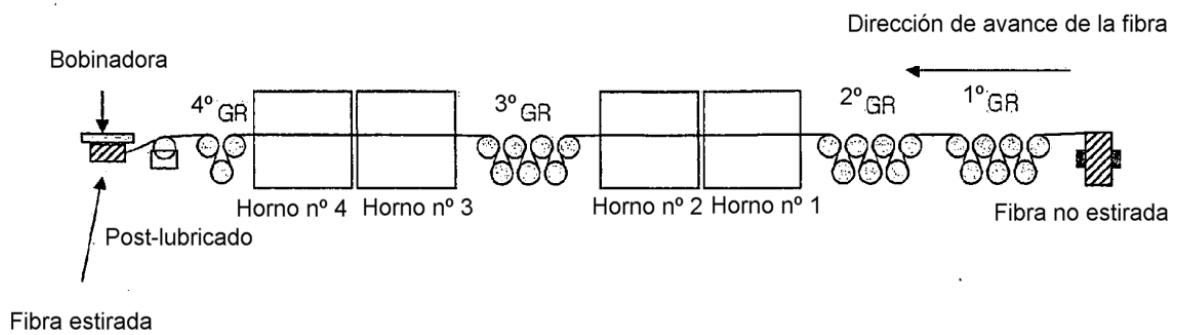
- 20 15. La fibra de poliéster retardante a las llamas de acuerdo con la reivindicación 14, en la el índice límite de oxígeno (LOI) es de 27 a 37, la temperatura de fusión ( $T_m$ ) es de 235°C o más, la viscosidad intrínseca es de 0,75 a 1,05, el valor b del tono de color es de 7,0 o menos, la resistencia es de 6,0 g/d o más, la tasa de retracción (medida mediante Testrite en las condiciones de 190°C, 15 minutos, 0,01 g/d) es del 8,0 % o menos, y la finura de la fibra individual es de 4,0 a 5,5 denier (De).
- 25 16. La fibra de poliéster retardante a las llamas de acuerdo con la reivindicación 14, en la que la tensión térmica (180°C, carga = 0,025-0,100 g/d) es de 0,002 a 0,030 g/d.
17. Un tejido industrial, que incluye la fibra de poliéster retardante a las llamas de la reivindicación 14.



**Fig. 1**



**Fig. 2**



**REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN**

*Esta lista de referencias citadas por el solicitante únicamente es para comodidad del lector. Dicha lista no forma parte del documento de patente Europea. Aunque se ha tenido gran cuidado en la recopilación de las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la EPO rechaza toda responsabilidad a este respecto.*

**5 Documentos de patentes citados en la descripción**

- JP SHO57202251 B [0008]
- JP SHO59191716 B [0008]