

COMPORTAMIENTO CINÉTICO DEL POLIÉSTER PTT FRENTE AL COLORANTE C.I. DISPERSE RED 169.

Javier R. Sánchez¹, Carmen Blanco¹, Juan B. Ovejero¹, Manel Lis² y Josep Valldeperas²
¹ Universidad de Salamanca, ETSII de Béjar ² Universidad Politécnica de Cataluña, Intexter
(E-mail para correspondencia: jrsm@usal.es)

INTRODUCCIÓN

El sector de las fibras sintéticas está continuamente explorando nuevas áreas que permitan la diversificación de productos y la obtención de nuevas propiedades para ellos. Así, en el plazo de pocos años, ha habido grandes avances en el desarrollo de fibras derivadas del poliéster, cuyo motor principal han sido las empresas productoras de fibras.

Dentro de las fibras sintéticas, la de poliéster es la que mayor incremento de producción ha experimentado en los últimos años. La más conocida y utilizada es la de polietileno-tereftalato, PET, si bien nuevas variedades han irrumpido con fuerza en el mercado, como la fibra de polibuteno-tereftalato, PBT, y la de politrimetileno-tereftalato, PTT, entre otras.

Al analizar las propiedades de las fibras de PTT se observa que éstas poseen unas características físicas muy interesantes y que en conjunto la diferencian sensiblemente del resto de las fibras de poliéster. Esto se atribuye a la disposición en zigzag de sus moléculas y a la estructura cristalina de las mismas.

Una de las principales razones de este cambio en las propiedades es que el PTT es producido por polimerización de ácido tereftálico con 1,3-propanodiol, en vez del etilenglicol del PET, lo que incrementa la movilidad y flexibilidad de las cadenas poliméricas moleculares, disminuye el punto de transición vítrea y hace más fácil, por ejemplo, la penetración de los colorantes dispersos en este sustrato. Por otra parte, se trata de una fibra sintética hidrofóbica que, por tanto, tiene escasa absorción de agua y humedad en condiciones ambientales.

OBJETIVO

El objetivo de este trabajo es estudiar el comportamiento tintóreo del politrimetileno-tereftalato (PTT) cuando se tiñe, a diferentes temperaturas, con el colorante disperso C.I. Disperse Red 169.

Para ello, se estudiará el proceso cinético y su ajuste a los modelos teóricos y semiempíricos existentes. Asimismo, se determinarán diferentes parámetros cinéticos como la energía de activación, el tiempo de media tintura, el agotamiento al equilibrio, la velocidad de tintura y el coeficiente de difusión. Todos estos parámetros son de gran relevancia para explicar el comportamiento tintóreo de un colorante ante la fibra que se pretende teñir. En el método utilizado se medirá la variación de la concentración del colorante a lo largo la tintura de forma discreta, a diferentes tiempos, mediante la técnica de espectrofotometría de absorción.

MATERIALES UTILIZADOS

Colorante

La fibra utilizada en este trabajo es una de las marcas comerciales del poliéster PTT, el Corterra (Shell Chemicals). Su forma de presentación es en cinta peinada, muy suave al tacto.

Colorante

El colorante utilizado se comercializa con la denominación de "Terasil Scarlet GR" (Ciba S.Q.), con una riqueza del 150 %. Su denominación genérica es "C.I. Disperse Red 169".

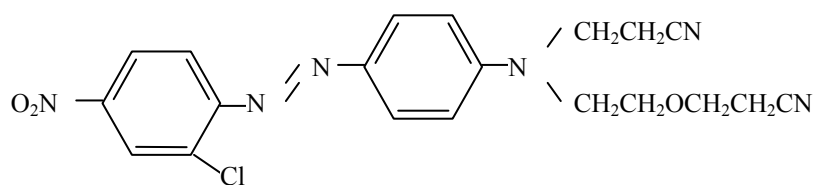


Figura 1. C.I. Disperse Red 169

Como puede verse en la figura 1 es un colorante monoazoico y no dispone de grupos sulfónicos, que son los que le proporcionarían solubilidad. Su masa molecular es de 426,86 g/mol y su fórmula es $C_{20}H_{19}O_3N_6Cl$.

Los colorantes dispersos son prácticamente insolubles en agua, por lo que hay que aplicarlos en forma de dispersión para poder teñir las fibras textiles sintéticas. El mecanismo de tintura se basa en la adsorción del colorante sobre la superficie de la fibra y posterior difusión hacia el interior, para luego fijarse.

Productos auxiliares

Se utiliza un detergente (Sandozina MRN, Clariant) para hacer un lavado previo de la fibra antes de teñir.

Asimismo, para lograr una decuada dispersión del colorante en el baño de tintura se añade a éste un agente tensioactivo dispersante (Liocol RDN, Clariant). Así se obtiene un baño de tintura uniforme.

Es necesario también un disolvente (Dimetilformamida, C_3H_7NO), que en este trabajo se utilizó para la solubilización del colorante procedente de los baños de tintura agotados. Este paso es imprescindible para poder medir en el espectrofotómetro de absorción la concentración de los baños residuales.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Determinación de la proporción de baño/disolvente

1.- En general, las disoluciones de colorante cumplen la ley de Lambert-Beer, por lo que se puede determinar la concentración de colorante que tienen sus soluciones y baños de tintura, por espectrofotometría de absorción.

Sin embargo, con algunos tipos de colorantes, como es el caso de los colorantes dispersos, no es tan sencillo, básicamente porque son casi insolubles. A esta clase pertenece el colorante utilizado en este trabajo.

La solución indicada en la bibliografía para este problema consiste en añadir al baño de tintura un disolvente orgánico miscible con el agua, en este caso DMF, para así disolver el colorante en los baños residuales.

Para comprobar cual es la relación más adecuada entre el disolvente y la disolución del colorante se prepararon varias disoluciones con distintas proporciones de baño/disolvente, y después se midieron en el espectrofotómetro.

Completadas las medidas, se obtiene la curva que representa la absorbancia en función de la longitud de onda para cada relación baño/disolvente.

A la vista de los resultados obtenidos, se dedujo que, en este caso, la máxima absorbancia corresponde a una relación baño/disolvente de 20/80.

2.- En la curva de la mezcla baño/disolvente 20/80 se determina la longitud de onda de máxima absorción, que corresponde a $\lambda = 491,5 \text{ nm}$.

3.- El siguiente paso es determinar la recta de calibración. Para calcularla se preparan disoluciones del colorante a diferentes concentraciones conocidas y se determina la absorbancia de cada una de ellas a la longitud de onda de máxima absorción; con los pares de datos concentración/absorbancia obtenidos se construye gráficamente la recta de calibración a esa longitud de onda (figura 2).

Debe comprobarse que efectivamente es una recta, ya que esto indica que el rango de concentraciones utilizado cumple la ley de Lambert-Beer.

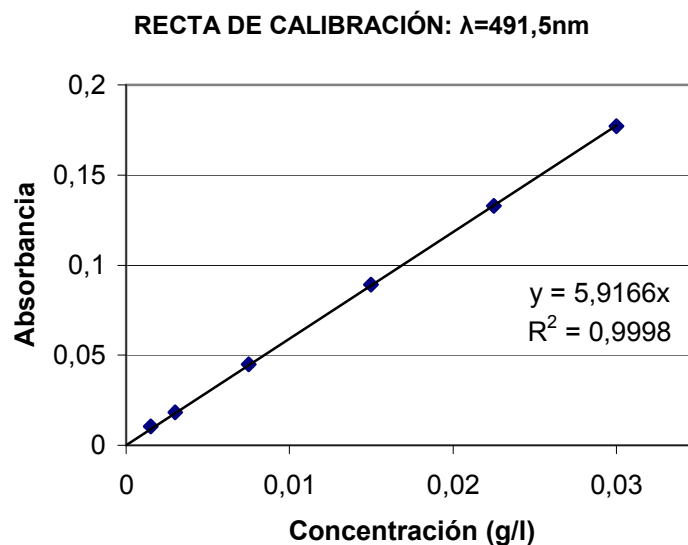


Figura 2. Recta de calibración del colorante C.I. Disperse Red 169.

Lavado previo a la tintura

Se realiza para eliminar el ensimaje que se pone para facilitar el procesado de la materia en la hilatura y que no interfiera en el proceso de tintura. Para fibras sintéticas, suele estar compuesto de sustancias grasas y antiestáticas.

Tintura.

Las tinturas se llevan a cabo con una concentración de 0,02 g/l de colorante, 1,5 ml/l del dispersante Liocol RDN y una relación de baño de 1/50.

Cinéticas de tintura.

El objetivo principal de este trabajo es comprobar el comportamiento tintóreo de la fibra a diferentes temperaturas: 50, 60, 70, 80 y 90°C. Las cinéticas que se han realizado son isotermas, es decir, cada una de ellas ha sido obtenida a temperatura constante. Para cada isoterma se mide el agotamiento del colorante en el baño de tintura a diferentes tiempos, además de determinar la concentración de colorante en la fibra cuando se alcance el equilibrio (C_{∞}). En cada caso se hizo un número de tinturas suficiente para conseguir una aceptable reproducibilidad.

Medida de la concentración de colorante.

Finalizada la tintura, se extrae de cada baño agotado una pequeña cantidad medida y se mezcla en un matraz con el volumen de dimetilformamida necesario para lograr la proporción 20/80.

Después se mide en el espectrofotómetro a la longitud de onda de máxima absorbancia del colorante, tomando como blanco la disolución de referencia preparada previamente con agua/dimetilformamida 20/80 y 1,5 ml/l de Liocol RDN.

Con el valor de absorbancia y la recta de calibración construida anteriormente se determina la concentración de colorante en cada baño de tintura.

Expresión de los resultados.

En las tablas de resultados se expresan los tiempos, en minutos, a los que se muestrea, así como la concentración de colorante en el baño que corresponde a cada tiempo, expresada en g/l. También se calcula la concentración relativa de colorante en la fibra, expresada en tanto por uno y calculada mediante la expresión:

$$\text{Concentración relativa} = C_r = \frac{C_0 - C_b}{C_0}$$

siendo C_0 la concentración inicial del colorante en el baño en g/l y C_b la concentración en g/l de colorante en el baño para cada uno de los tiempos medidos.

De la diferencia entre la concentración inicial de colorante en el baño C_0 y la concentración en el baño en cualquier instante C_b , se obtiene la concentración de colorante en la fibra en ese instante C_t :

$$C_t = C_0 - C_b$$

La concentración de colorante en fibra C_t se mide habitualmente en gramos de colorante por kilogramo de fibra (g/kg). Ambas unidades de concentración se relacionan del siguiente modo, para un volumen de baño de 100 ml y un peso de muestra de 2 g de fibra, valores utilizados en la experimentación.

$$C_t(\text{g/kg}) = (C_0 - C_b) \frac{\text{g col}}{10^3 \text{ ml baño}} 100 \text{ ml baño} \frac{1}{0,002 \text{ kg fibra}}$$

Con estos valores, calculados a diferentes tiempos, ya se pueden representar las isotermas de absorción correspondientes.

RESULTADOS OBTENIDOS

Se han determinado las isotermas de absorción del colorante C.I. Disperse Red 169 sobre poliéster PTT.

Para tener una visión de conjunto, en la figura 3 se representan los valores medios de todas las isotermas obtenidas, pudiendo apreciarse el crecimiento del agotamiento a medida que la temperatura aumenta.

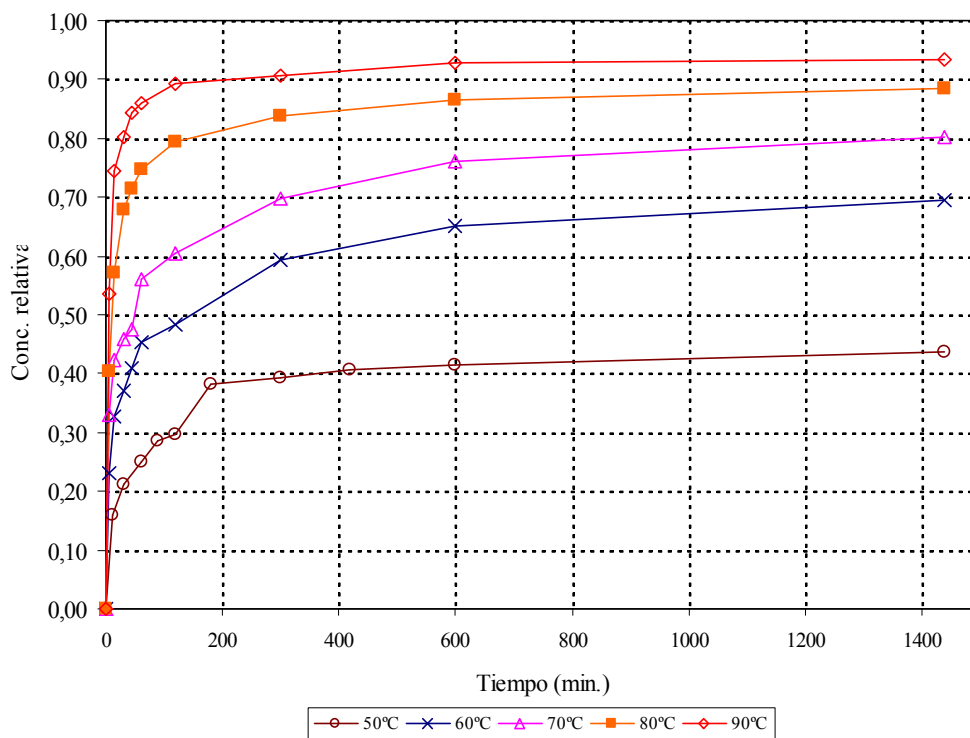


Figura 3: Representación gráfica de las isotermas hasta 1440 minutos.

Las curvas que se obtienen a partir de los resultados de las isotermas tienen la forma característica de este tipo de curvas para cualquier colorante. La primera parte, hasta los 60-90 minutos, tiene una pendiente elevada, lo que indica que la concentración relativa del colorante en la fibra aumenta rápidamente. En la segunda, que abarca el resto del tiempo hasta las 24 horas consideradas, la variación de la concentración del colorante es mucho más pequeña, y las curvas tienden a ser asintóticas en su tramo final. El valor correspondiente a la asíntota es el que indicará el máximo agotamiento

que se obtiene en esas condiciones, es decir, el que consideraremos agotamiento en el equilibrio.

También puede observarse en la gráfica el escalonamiento de las curvas, lo que indica que un aumento de la temperatura de tintura produce un incremento apreciable de la concentración de colorante en el equilibrio. Esto pone de manifiesto la gran influencia que tiene la temperatura en los equilibrios de tintura.

Como puede apreciarse en la figura anterior, el mayor incremento de la concentración se produce cuando se pasa de 50 a 60°C. Por ello, se recomienda no estudiar el equilibrio en isotermas por debajo de 60°C, posiblemente porque el comportamiento de los colorantes queda desvirtuado al presentar todavía un cierto estado de agregación. Además, en este caso concreto, no se ha sobrepasado la temperatura de transición vítrea del poliéster PTT, que está comprendida entre 45 y 60°C, y si esto no ocurre la estructura interna de la fibra es todavía suficientemente compacta para que la absorción de colorante se mantenga en niveles bajos.

En la realidad, a nivel industrial, el tiempo de tintura suele ser entre 60 y 90 minutos, con lo cual no se llega nunca al equilibrio. Este es el procedimiento utilizado debido a que, si no, las tinturas reales no serían económicamente rentables, con lo cual se sacrifica obtener agotamientos máximos en favor del ahorro que produce el menor tiempo empleado.

Agotamientos en el equilibrio

Si representamos el agotamiento en el equilibrio frente a la temperatura obtenemos la figura 4:

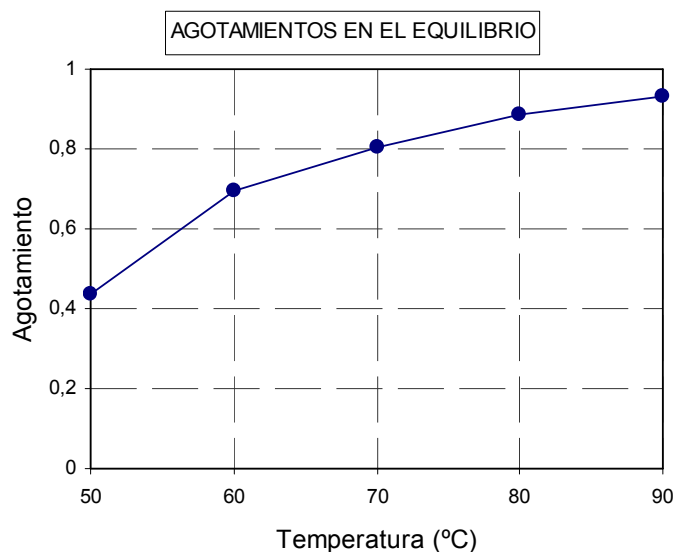


Figura 4: Agotamientos en el equilibrio a distintas temperaturas.

Hay que precisar que, en cualquiera de las condiciones de trabajo, el equilibrio fue alcanzado a los 1440 minutos, excepto a 50°C en que fue necesario llegar hasta los 2040 minutos. A pesar de ello, para las representaciones gráficas en las cuales aparecen los resultados obtenidos en todas las isotermas se ha utilizado el agotamiento obtenido a las 24 horas, es decir, 1440 minutos para homogeneizar las escalas en los ejes y facilitar la comparación entre isotermas.

Este agotamiento coincide con el máximo agotamiento en el equilibrio en todos los casos.

Modelos Cinéticos

Los resultados obtenidos se ajustaron a los modelos cinéticos disponibles en la bibliografía: parabólico, de primer orden, Vickerstaff, Cegarra-Puente y Cegarra-

Puente-Valldeperas; obteniéndose el mejor resultado con esta última ecuación, cuya expresión es:

$$\ln \left[-\ln \left[\left(1 - \frac{C_t^2}{C_\infty^2} \right) \right] \right] = a \cdot \ln t + a \cdot \ln k$$

Donde a la pendiente de la recta obtenida y $a \cdot \ln k$ la ordenada en el origen. Esta ecuación se calcula partir de la relación entre la velocidad directa de tintura, que disminuye con el transcurso del tiempo para un baño de concentración constante, y la velocidad inversa; ambas deben ser iguales en el equilibrio. Los resultados obtenidos para cada temperatura están representados en la figura 5:

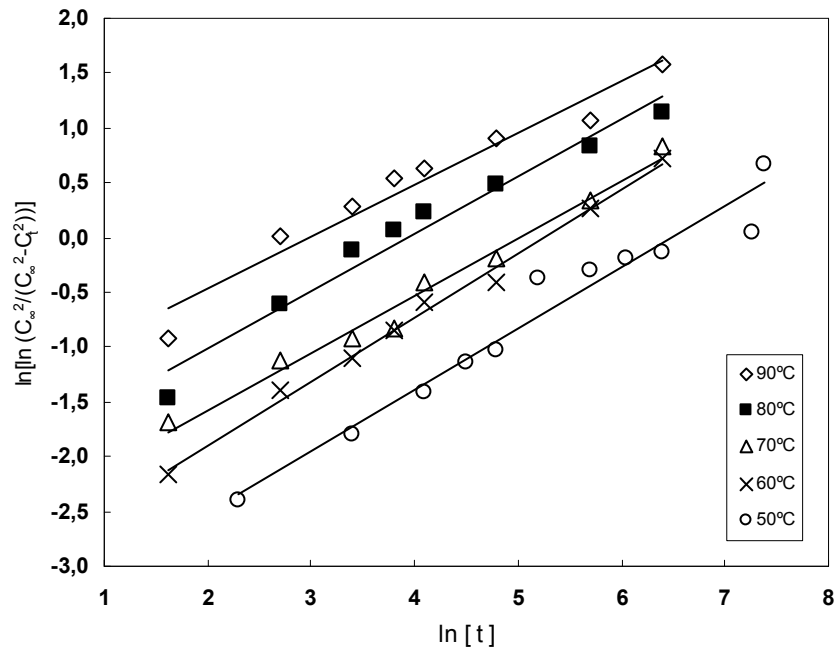


Figura 5. Ajuste de los puntos experimentales correspondientes a cada temperatura a la ecuación de Cegarra-Puente-Valldeperas.

A través de la representación gráfica de la figura 5, se calculan las constantes de velocidad, que se representan en la figura 6. Como puede verse, aumentan de forma significativa con la temperatura:

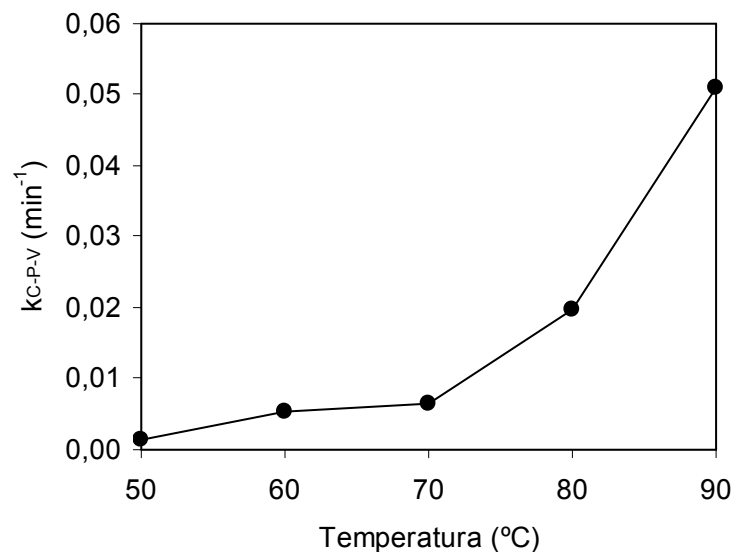


Figura 6. Constantes de velocidad obtenidas aplicando el modelo de Cegarra-Puente-Valldeperas.

Este modelo se adapta bastante bien a todas las temperaturas y para todo el intervalo de tiempos considerado (cosa que no sucedía con los otros modelos), ya que los coeficientes de correlación que se obtuvieron fueron siempre superiores a 0,95.

Tiempo de media tintura

Se ha cuantificado la velocidad de tintura del colorante a las diferentes temperaturas mediante el cálculo del tiempo de media tintura. Este parámetro se define como el tiempo requerido por el sistema para que la fibra absorba la mitad de colorante que absorbería en estado de equilibrio y, por tanto, cuanto menor sea el tiempo de media tintura más rápida será la tintura. Su valor se calcula mediante una sencilla interpolación entre los datos obtenidos a cada una de las temperaturas, se representa en la figura siguiente:

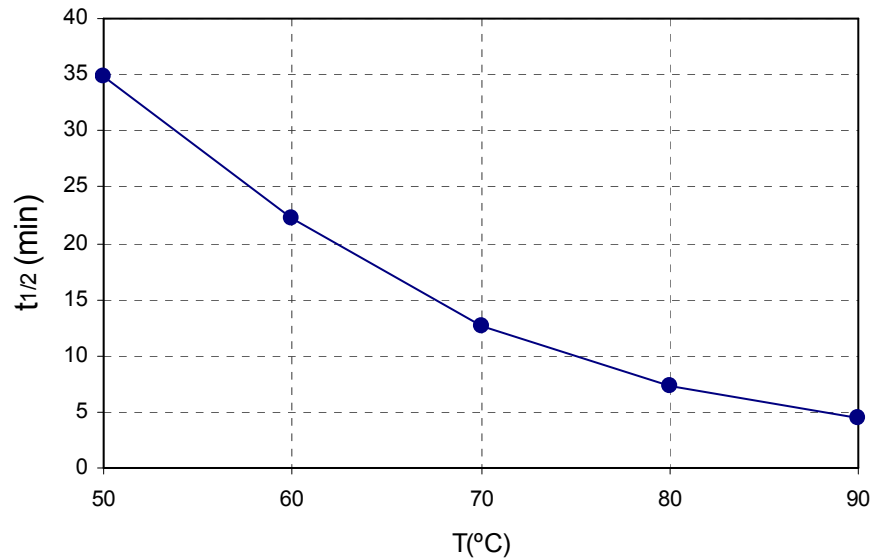


Figura 7. Variación del tiempo de media tintura con la temperatura para el sistema estudiado.

A la vista de los resultados se observa claramente que la velocidad de tintura crece a medida que aumenta la temperatura, ya que los tiempos de media tintura van disminuyendo.

Energía de activación

La energía de activación del colorante estudiado se ha calculado mediante la ecuación de Arrhenius a las temperaturas de 50, 60, 70, 80, y 90 °C. Esta ecuación permite el cálculo de la energía de activación correspondiente a cada temperatura.

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT}$$

La representación gráfica obtenida representando el logaritmo neperiano de la constante de velocidad frente a la inversa de la temperatura (en K⁻¹) multiplicado por mil, puede verse en la figura 8.

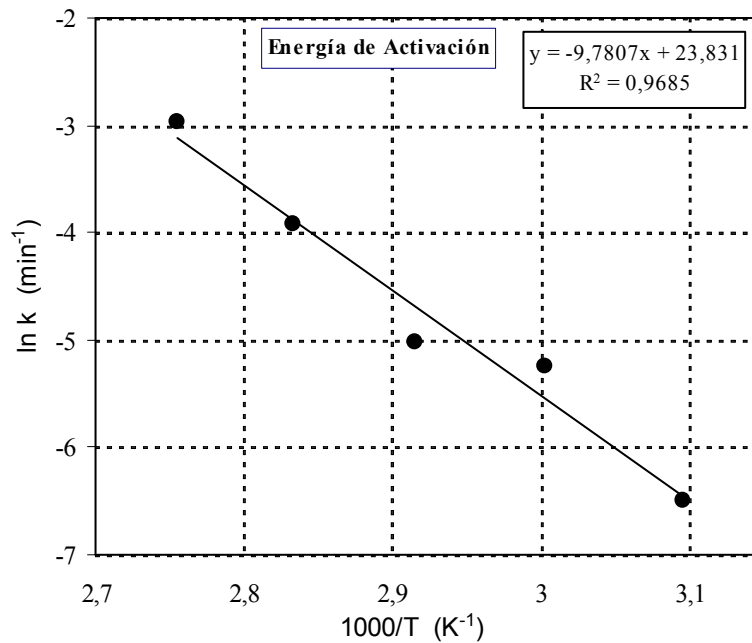


Figura 8. Energía de activación.

La pendiente de dicha recta es $-E/R$ siendo $R= 8,31$ J/mol y la ordenada en el origen $\ln k_0$. Con estos valores la energía de activación para este colorante valdría 89,81 kJ/mol. Este resultado es inferior a los que obtuvieron otros autores para el poliéster convencional (PET), lo cual es razonable, pues implica que la fibra PTT presenta por lo general una menor resistencia a la penetración del colorante, que se corresponde con una menor energía de activación, que la de poliéster convencional.

Cálculo de coeficientes de difusión mediante la Ecuación de Crank

Dado que la ecuación de Crank ha sido la base de la mayoría de los modelos teóricos aplicados para estudiar las cinéticas de tintura, hemos considerado oportuno utilizarla para el cálculo del coeficiente de difusión medio del colorante estudiado, a cada temperatura considerada.

Utilizaremos una de las aproximaciones de la ecuación de Crank, la de difusión en un cilindro infinito y baño con agotamiento:

$$\frac{C_t}{C_\infty} = \frac{1+\alpha}{1+\frac{1}{4}\alpha} \left\{ \left(1 - e^{-\left[\frac{4}{\alpha^2} \left(1 + \frac{\alpha}{4} \right)^2 \frac{D \cdot t}{r^2} \right]} \right) \cdot \operatorname{erfc} \left[\frac{2}{\alpha} \left(1 + \frac{\alpha}{4} \right) \left(\frac{D \cdot t}{r^2} \right)^{1/2} \right] \right\}$$

donde C_t es la cantidad de colorante absorbido por la fibra en un tiempo t , C_∞ la máxima cantidad que puede absorber en unas condiciones determinadas, y erfc es la complementaria de la función error, es decir: $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x)$. Además:

$$\alpha = \frac{100 - \% \text{agotamiento}}{\% \text{agotamiento}}$$

Efectuamos el cálculo según indica M. Lis en su tesis. En principio, cualquier sistema de regresión, lineal o no lineal, requiere del planteamiento de algoritmos que permitan ir correlacionando los modelos propuestos con los resultados experimentales, por lo que siguen caminos similares.

Si se trabaja con regresiones no lineales, el sistema tiene que basarse en el mismo principio que los lineales, es decir, el algoritmo preestablecido debe buscar la minimización de errores entre dato experimental y modelo propuesto, si bien utilizando un método distinto. El cambio que suele darse es el del algoritmo que se va a utilizar. En el caso del programa Data Fit 8.1, que es el utilizado para el cálculo de los coeficientes de difusión en este trabajo, el algoritmo utilizado es el ya conocido

Levenberg-Marquart. La base del algoritmo estriba en iniciar el proceso de iteración mediante un punto que tiene solución matemática en el modelo propuesto. A partir de este punto compara el punto experimental anterior y posterior realizando iteraciones hasta conseguir minimizar los residuos (en nuestro caso hasta 10^{-12}) correspondientes. Una vez obtenido este nivel de residuos, realiza de nuevo la iteración considerando el punto posterior anterior, como central y así, sucesivamente.

Al realizarse dos metodologías distintas en la correlación de los datos experimentales hay que tener cuidado en comparar datos obtenidos por los dos métodos ya que las restricciones matemáticas correspondientes a cada uno, son distintas.

Aplicando el programa de cálculo se obtuvieron los siguientes resultados:

T(°C)	D/r ²	D(cm ² /min)	R ²
60	6,8119E-05	4,5136E-13	0,7661
70	8,2258E-05	5,4504E-13	0,8341
80	1,4375E-04	9,5249E-13	0,9418
90	1,5841E-04	1,0496E-12	0,9783

Tabla 1. Cálculo del coeficiente de difusión D para las distintas temperaturas.

Por este procedimiento se observa que el coeficiente de difusión aumenta con la temperatura, como claramente se aprecia aplicando la ley de Fick.

CONCLUSIONES

En este trabajo se ha realizado el estudio del comportamiento tintóreo del poliéster PTT cuando se tiñe con el colorante disperso C.I. Disperse Red 169.

Utilizando este colorante se han obtenido isothermas de tintura a 50, 60, 70, 80 y 90°C, para evaluar el efecto de la temperatura sobre la velocidad de tintura y el agotamiento en el equilibrio.

Se confirma que el agotamiento en el equilibrio se incrementa con la temperatura de tintura desde el 43,70 % a 50 °C hasta el 93,31 % a 90°C.

Con estos resultados, se confirma que, como indica la documentación técnica, el poliéster PTT se puede teñir a la temperatura de ebullición, e incluso algo menor.

Se han ajustado los resultados experimentales obtenidos a las diferentes ecuaciones cinéticas que se utilizan en bibliografía, comprobándose que la que mejor se ajusta a todos los puntos de la isoterma es la ecuación de Cegarra-Puente-Valldeperas. Entendemos que ello se debe a que es la única que tiene en cuenta -si bien de forma indirecta- el agotamiento. Los coeficientes de correlación encontrados con esta ecuación son siempre superiores a 0,95.

La velocidad de tintura se ha determinado mediante el tiempo de media tintura, que disminuye al aumentar la temperatura. Los valores de este parámetro indican que dicha velocidad de tintura crece con la temperatura, como cabía esperar.

La energía de activación del colorante fue deducida a través de la ecuación de Arrhenius, utilizando las constantes de velocidad calculadas por Cegarra-Puente-Valldeperas. La energía de activación resultante tiene un valor de 89,81 kJ/mol que, al comparar con datos bibliográficos, se observa que es menor que la obtenida para el poliéster convencional, el PET, lo cual indica una mayor facilidad de penetración del colorante estudiado en la fibra PTT. Esto está relacionado claramente con la menor temperatura de transición vítrea de esta última fibra.

Por último, se obtuvieron los valores de los coeficientes de difusión aparentes. Los resultados más concordantes con lo que indica la literatura al respecto, es decir, que aumenten con la temperatura, han sido obtenidos por un modelo cinético biparamétrico.

BIBLIOGRAFÍA

- Cegarra, J., Puente, P. y Valldeperas, J., “Fundamentos científicos y aplicados de la tintura de materias textiles”. Universidad Politécnica de Barcelona (1981).
- Ciba, “Información técnica sobre los colorantes Terasil”.
- “Corterra: a new polyester fibre”. Textiles Magazine, issue 1 (1998), p. 13 y p. 43.
- Gacén, J. y Caro, H., “Comportamiento de determinados disolventes en la extracción de oligómeros del poliéster”. Técnica Textil Internacional 1 (1992), p. 37-38.
- García, I. y Benavente, M., “Estudio de la tintura de fibras de poliéster (PTT) con colorantes dispersos”. Trabajo Fin de Carrera de I.T.I. Textil (2003), p. 5.
- Crank, J. “The Mathematics of Difusión”. Universi Press. Oxford (1956).
- <http://fun.clariant.com/fun/internet.nsf/c654778dee0508c9c12564ed002f552f/7A65250D49468485C1256CE100484491>.
- G^a Ovejero, R., Sánchez, J.R., Ovejero, J., Lis, M. and Valldeperas, J., “Kinetic and diffusional approach to the dyeing behaviour of the polyester PTT”. Textile Research Journal, Vol. 77(10), 804-809, (2007).
- Kim, T.K., Son, Y.A., Lim, Y.J., “Thermodynamic parameters of disperse dyeing on several polyester fibers having different molecular structures”. Dyes and Pigments 67 (2005), p. 229.
- Lis Arias, M.J., “Comportamiento cinético de fibras Tencel con colorantes directos”, Tesis doctoral (2003), U.P.C., p. i-ii, 61-64, p. 207-208.
- Piñero, R., “Corterra(PTT): Avanzando en aplicaciones textiles”. Revista de la industria textil n° 397(2002), p. 39.
- Peters, R. H., “Textile chemistry, Vol. III: The physical-chemistry of dyeing”, Elsevier Sc. Pub. Co., Amsterdam, NL. (1975).
- Rattee, F., “Affinity and levelness in exhaustion dyeing: An análisis base system kinetics”. American association of textile chemist&Colorist (1994).
- Rattee, I.D, “The physical-chemistry of dye adsorption”. Academic Press Inc, London, U.K., (1974).
- Riva, A., Prieto, R. y Algaba, I., “Cinéticas de absorción de colorantes en la tintura de tejidos de lana previamente tratados con una proteasa”. Boletín Intexter (UPC), n° 123 (2003), p. 28.
- Sandoz España S.A., “Información Técnica sobre la Sandozina MRN líquida”.
- Shimadzu Corporation, “Instruction Manual of spectrophotometric Shimadzu UV-VIS”, Kyoto Japan, p. 3-17.
- Valldeperas Morell, J. y Sánchez Martín, J.R., “Problemas de tintorería”. Golden Química do Brasil Ltda (2005), p. 121.
- Valldeperas Morell, J., “Influencia del punto de transición de segundo orden y la cantidad de grupos ácidos en la cinética de la tintura de fibras acrílicas con colorantes catiónicos”. Tesis doctoral, U.P.B. (1973), p. 197-205.
- Vickerstaff, T., “The physical-chemistry of dyeing”, Oliver&Boyd (por encargo de I. C. I.). London ,U.K. (1954).
- www.corterra.com
- www.fbi.gor/hq/lab/fsc/backissu/july 2001.
- www.Shellchemicals.com/corterra.
- Yang, Y., Li, S., Brown, H. and Casey, P., “Dyeing behavior of 100% Poly(Trimethylene Terephthalate) (PTT) textiles from Corterra polymers; Synthetic fibres, Apr.-Jun. 2003.
- Yonenaga, A., “¿Se convertirá la fibra PTT en un nuevo producto textil de masas?”. ITB Internacional Textile Bulletin 5 (2000), p. 35.
- Yonenaga, A., “Desarrollo de fibras de PTT y sus campos de aplicación en el textil”. ITB Internacional textile Bulletin 3 (2002), p. 42.