

P - 7998

Ref. R. 109/14.941



1950

192354

2 JUN. 1950

192354

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
en
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de N. V. ONDERZOEKINGSINSTITUUT RESEARCH, entidad holandesa, establecida en Velperweg Nº 76, Arnhem, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE PRODUCTOS ARTIFICIALES, TALES COMO HILOS, FIBRAS, CINTAS, PELICULAS, HOJAS Y SIMILARES".

- 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 -



30 MAR 1950

192354

Per la Patente holandesa No. 59.325, se sabe que soluciones de productos de polimerización de elevado peso molecular de hidrocarburos no saturados, tales como hidrocarburos butadiénicos, así como ciertos homólogos y derivados de los mismos, pueden hilarse a la forma de hilos, películas y productos similares, forzando dichas soluciones dentro de un baño de hilatura que reacciona rápidamente con las sustancias mencionadas, análogamente a como la viscosa se hila para formar rayón.

En la introducción de la mencionada Patente holandesa se citó un número muy grande de sustancias que pueden usarse para este procedimiento.

Como disolvente para el hidrocarburo, puede usarse benceno, tolueno, xileno o gasolina o productos similares.

El baño de hilatura, puede comprender por ejemplo, alcohol metílico o alcohol etílico o un ácido orgánico tal como ácido acético (sustancias que pueden estar o no mezcladas con agua), en cuyo baño debe estar siempre presente un ácido inorgánico o anhídrido de ácido inorgánico. Se ha comprobado que especialmente el dióxido de azufre (SO_2) es adecuado como anhídrido de ácido.

Puede realizarse el enfriamiento del baño de hilatura a fin de poder obtener una concentración lo más elevada posible de dicho gas.

La reacción que ocurre durante la hilatura puede acelerarse todavía añadiendo a la solución de hilatura ciertas sustancias, denominadas activadores, pudiendo mencionarse como tales peróxidos e hidroperóxidos, como el hidroperóxido



AR. 1950

192354

de tetralina.

Un examen ulterior de los productos hilados arriba mencionados ha mostrado de modo sorprendente que cuando tales productos recién hilados se calientan inmediatamente después de abandonar el baño de hilatura, pueden estirarse mucho más que cuando están fríos y que, con ello, a pesar de la ulterior disminución de la sección transversal, se produce un aumento apreciable en la resistencia, tanto en estado seco como en estado húmedo. Estas mejoras están probablemente relacionadas con una disminución en el hinchamiento del hilo y un aumento en la densidad del producto hilado.

Para el calentamiento de los productos recién hilados pueden emplearse líquidos orgánicos calentados, de punto de ebullición suficientemente alto, gases o vapores calentados. También pueden utilizarse agua o soluciones acuosas. La operación se realiza a una temperatura de por lo menos 60°C, con preferencia, sin embargo, a 80°C o más.

Como quiera que algunos de los activadores o productos de descomposición de los mismos están a menudo todavía presentes en los productos hilados, lo cual puede favorecer una oxidación de dicho producto, es aconsejable usar como medio de calentamiento sustancias pobres en oxígeno o, en cualquier caso, que no cedan oxígeno con facilidad.

También es posible usar vapor saturado de 1 atm. (100°C) para el calentamiento, y si se desea, vapor recalentado, siendo también utilizables gases de bajo contenido de oxígeno, tales como gases residuales de combustión, consistentes principalmente en nitrógeno y dióxido de carbono, y median-



1950

192354

te los cuales la temperatura puede aumentarse fácilmente a más de 100°C.

Para el estiramiento, puede hacerse uso de dispositivos estiradores conocidos en sí mismos, tales como los basados en el rozamiento, pero es mejor emplear un dispositivo por el cual el hilo sea guiado sobre dos o más miembros de avance del hilo, y cogido por ellos, siendo estos miembros accionados desde el exterior con velocidad incrementada. En el último caso, el grado de estiramiento puede ser controlado enteramente en relación con las diferencias en la velocidad aplicada.

De acuerdo con el presente invento, hilos delgados pueden recibir un estiramiento de más de 230% sin peligro de rotura, lo cual significa que el último rodillo del dispositivo de estirado marcha más de 3,3 veces más rápido que el primer rodillo del dispositivo de estirado.

Las posibilidades del presente invento se explicarán todavía por los ejemplos siguientes:

Ejemplo 1

Una solución al 6,5% de caucho fuertemente plastificado en tolueno, activada con 15% de hidróperóxido de tetralina, referido al caucho, cuya solución poseía una viscosidad standard de 5 Poises, se hiló dentro de un baño de hilatura consistente en 80% en peso de alcohol etílico y 20% en peso de agua y que contenía 180 grs. de dióxido de azufre por litro de baño de hilatura. El baño se mantuvo a una temperatura de -5°C.

En la zona de estirado, el hilo fué guiado a



1950

192354

través de agua a 80°C, con lo cual el hilo pudo estirarse en 24% (el último rodillo estirador marchó, por tanto, 3, 4 veces más rápido que el primer rodillo estirador).

5 Las propiedades mecánicas del hilo obtenido fueron como sigue:

- Resistencia a la tracción en seco: 218 grs. por 100 denier;
- Resistencia a la tracción en húmedo: 159 grs. por 100 denier;
- Alargamiento en seco al punto de rotura: 18%
- Alargamiento en húmedo al punto de rotura: 23%.

10 Ejemplo 2

Quando el mismo hilo hilado en el mismo baño no se calentó, sino que sólo se estiró en el aire, no pudo serlo en más de 200%, porque por encima de este límite se producía la rotura.

15 El hilo con un estiramiento de 200% mostró las siguientes propiedades mecánicas:

- Resistencia a la tracción en seco: 195 grs. por 100 denier;
- Resistencia a la tracción en húmedo: 140 grs. por 100 denier;
- Alargamiento en seco al punto de rotura: 22%.
- 20 Alargamiento en húmedo al punto de rotura: 22%.

De esto resulta que aumento tan apreciable en resistencia se consigue por el calentamiento durante el estirado.

25 En cuanto a eso, el Ejemplo 1 no indica el límite en absoluto. Un calentamiento más intenso de la zona de estirado, por ejemplo, con vapor saturado e recalentado, es muy aconsejable para esa finalidad, porque a consecuencia de su condensación sobre el hilo frío, queda en libertad mucho calor



192354

de condensación, como resultado de lo cual el hilo obtiene la deseada alta temperatura en menos tiempo. Debido a tal tratamiento con vapor, puede lograrse un estiramiento de 270% e incluso mayor, mientras la resistencia aumenta más o menos proporcionalmente. Esto se verá por el ejemplo siguiente:

Ejemplo 3

Un hilo hilado de acuerdo con el Ejemplo 1 se calentó en la zona de estirado con ayuda de vapor recalentado de 140°C, después de lo cual pudo aplicarse un estiramiento de 270%.

Las propiedades mecánicas resultaron ser las siguientes:

Resistencia a la tracción en seco: 234 grs. por 100 denier;

Resistencia a la tracción en húmedo: 178 grs. por 100 denier;

Alargamiento en seco al punto de rotura: 14%;

Alargamiento en húmedo al punto de rotura: 16%.

Los dos experimentos siguientes muestran la influencia del calentamiento durante el estirado de un hilo obtenido a partir de un polibutadieno preparado por polimerización en emulsión a baja temperatura.

Ejemplo 4

A base del polibutadieno purificado, se preparó una solución al 6.5% en tolueno, a la cual se añadió como activador 15% de hidroperóxido de tetralina, referido al polibutadieno. Esta solución se hiló dentro de un baño de hilatura consistente en 80 partes en peso de alcohol etílico y 20 partes en peso de agua, y que contenía 150 grs. de SO₂ por litro de baño. La hilatura tuvo lugar a una temperatura de 410°C.

Sin calentar, pudo darse al producto hilado, en el aire, un estiramiento de a lo sumo 200%, porque con un



10 MAR. 1950

192354

estirado mayor ocurría la rotura. El hilo estirado en 200%
mostró las propiedades siguientes:

Resistencia a la tracción en seco: 153 grs. por 100 denier;

Resistencia a la tracción en húmedo: 113 grs. por 100 denier;

5 Alargamiento en seco al punto de rotura: 23%;

Alargamiento en húmedo al punto de rotura: 24%.

Ejemplo 5

10 Cuando después de hilar el mismo hilo se calentó por medio de vapor recalentado de 160°C, el estiramiento pudo aumentarse a 222%, con lo cual el hilo mostró las propiedades siguientes:

Resistencia a la tracción en seco: 160 grs. por 100 denier;

Resistencia a la tracción en húmedo: 133 grs. por 100 denier;

15 Alargamiento en seco al punto de rotura: 22%;

Alargamiento en húmedo al punto de rotura: 20%.

20 Aunque en el Ejemplo 1 se menciona una temperatura de 80°C, sin embargo, ya es perceptible una influencia neta cuando se usan líquidos con una temperatura de 60°C, incluso cuando se aplica una zona de tratamiento más bien corta, de una longitud de apenas un metro. Como antes se hizo observar, el vapor tiene particularmente un efecto muy bueno.

25 Cuando se usan gases, el contenido térmico de los cuales es naturalmente mucho menor, es necesario elegir la temperatura mayor y/o la zona de calentamiento y, con ello, la zona de estiramiento, más larga. En general, el grado posible de estiramiento y la mejora en la resistencia a él inherente, aumentan con la temperatura.



192354

30 MAR 1950

De hecho, no debe rebasarse cierto límite, porque en la práctica el estiramiento nunca puede aumentarse al límite de rotura a fin de impedir la de filamentos aislados y también el desgarro de los bordes de productos en forma de cinta. Así, aunque, por una parte, el estiramiento se aumentará en la medida de lo posible, por otra habrá de quedar siempre apreciablemente por debajo del límite de rotura.

Finalmente, se ha comprobado también que con un calentamiento demasiado alto, la resistencia del hilo disminuyó, incluso cuando el producto no pareció ser afectado.

Los valores óptimos para las temperaturas del baño de estirado y para el estirado aplicado, deben en cualquier caso determinarse por sí mismos mediante unos cuantos experimentos preliminares.

Cuando se usan medios volátiles, tales como gases o vapores, para calentar los productos recién hilados en la zona de estirado, de acuerdo con el invento se comprobó que es ventajoso hacer que los productos hilados pasen junto con el medio caliente y volátil a través de tubos o dispositivos de forma de canal. Estos dispositivos pueden entonces adaptarse a las dimensiones de los productos, de modo que unos pocos hilos o una capa entera de hilos o una ancha película, puedan ser guiados a través de ellos, al paso que también puede ser útil aplicar el principio de la contra-corriente.

A la larga se acumulan en los medios de calentamiento líquidos o volátiles sustancias que se originan de la solución de hilatura y del baño de hilatura y que son arrastradas por el hilo a la zona de calentamiento. En el as-



192354

192354

pecto económico, se comprobó que es ventajoso recuperar estas sustancias en la forma conocida, por ejemplo, por condensación o absorción.

5 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda el 21 de Julio de 1949, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- O - N O T A - O -

10 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15 1ª. - Un procedimiento para fabricar productos artificiales tales como hilos, fibras, cintas, películas, hojas y similares, hilando soluciones de compuestos no saturados, múltiples, de elevado peso molecular, de origen natural o sintético, en baños de hilatura que contienen ácidos o anhídridos de ácidos inorgánicos tales como dióxido de azufre, que pueden reaccionar con dichos compuestos no saturados, múltiples, de elevado peso molecular, caracterizado porque inmediatamente después de abandonar el baño de hilatura, los productos recién hilados se calientan y se someten a un estiramiento en esta zona de calentamiento.

20 2ª. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 1, caracterizado porque el calentamiento de los productos hilados tiene lugar por un medio caliente, con poca o ninguna acción oxidante, tal como agua caliente, vapor satura-



192354

de e recalentado, e gases pobres en oxígeno.

3º. - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1 o 2, caracterizado porque el calentamiento del hilo que se está estirando se realiza en un líquido que tiene una temperatura de al menos 60°C, con preferencia, de 80°C e superior.

4º. - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1 o 2, caracterizado porque el calentamiento del hilo que se está estirando tiene lugar en vapor saturado de 100°C.

5º. - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1 o 2, caracterizado porque el calentamiento del hilo que se está estirando tiene lugar en medios gaseosos, con inclusión de vapor recalentado, a temperaturas superiores a 100°C.

6º. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 5, caracterizado porque el calentamiento de los productos hilados por medio de gases o vapores calientes tiene lugar en un aparato tubular o de forma de canal, aplicándose o no el principio de contra-corriente,

7º. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque se aplica un estiramiento de al menos 230%.

8º. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque las sustancias recogidas del hilo en la zona de calentamiento, tales como el disolvente usado para la solución de hilatura y/o productos químicos procedentes del baño de hilatura, se



1950

192354

recuperan del medio de calentamiento.

9ª. - Un procedimiento para la fabricación de productos artificiales, tales como hilos, fibras, cintas, películas, hojas y similares.

5

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de once hojas escritas por una sola cara.

Madrid,

- 2 JUN. 1950

P. A.

Alberto de Elzaburu

Por Poder

Elzaburu