

28



268667

# MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

por veinte años en España, por "UN PROCEDIMIENTO

PARA LA PRODUCCION DE FILAMENTOS DE GRAN RESISTENCIA"

a favor de

CELANESE CORPORATION OF AMERICA

domiciliado en 180 Madison Avenue, New York, N.Y.

Inventor: Albert George Williams, de nacionalidad  
norteamericana.

Prioridades: Solicitudes de Pat. USA Nos. 44.543 del  
22 julio 1960, y 92.738 del 2 marzo 1961.

28 JUN



268667

El invento se refiere a nuevas fibras sintéticas de gran fortaleza.

De acuerdo con el invento se obtienen filamentos de una resistencia inusitada, expulsando un líquido que contiene un polímero oximetilénico, a una temperatura en que no tenga lugar la formación de gases por degradación térmica del polímero, y a través de un orificio de hilatura, con lo que el polímero expulsado solidifica en forma de fibras, siendo después estirado el material fibroso en dos fases de estirado sucesivas.

Los polímeros oximetilénicos, por ejemplo, los polímeros que tienen unidades  $-\text{CH}_2\text{O}$  que se repiten sucesivamente, son conocidos desde hace muchos años. Pueden prepararse mediante la polimerización de formaldehidos anhidros o mediante la polimerización del trioxano, un trimero cíclico del formaldehido.

Los polímeros oximetilénicos de elevado peso molecular pueden obtenerse en grandes rendimientos y a velocidades rápidas de reacción, mediante el empleo de catalizadores que contengan fluoruro ácido de boro, tales como el fluoruro bórico en sí, y complejos coordinados del fluoruro bórico con compuestos orgánicos, en los que el oxígeno o el azufre es el átomo donante. Polímeros oximetilénicos de una estabilidad térmica mejorada pueden obtenerse copolimerizando trioxano con 0,5 a 25% en moles de un éter cíclico que tenga átomos de carbono adyacentes, siendo los copolímeros más importantes los preparados a partir de grupos oximetilénicos y oxietilénicos, tales como pueden ser fabricados por copolimerización de trioxano con dioxolano o con oxido etilénico.

Los homopolímeros de oximetileno, p.e. los polímeros en los que la cadena consiste en grupos oximetileno ( $-\text{O}\cdot\text{CH}_2-$ ), son propensos a una degradación térmica con la formación de productos gaseosos, incluso cuando los grupos finales estén estabilizados y el polí-

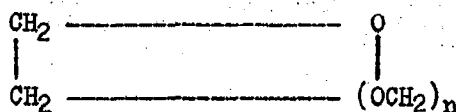


28

268667

mero esté mezclado con estabilizadores químicos, Incluso la menor formación de gases es suficiente en la fabricación de fibras de pocos deniers, para reducir de manera drástica su resistencia y provocar roturas de fibras durante la hilatura, con la frecuencia suficiente para que el procedimiento resulte comercialmente impracticable. No obstante, y tal como será explicado más tarde con mayor detalle, se ha descubierto que puede conseguirse una hilatura satisfactoria si se utiliza una mezcla licuada del polímero y hasta 50% en peso (con relación al peso del polímero) de una sustancia miscible con el polímero fundido y que surte el efecto de reducir la viscosidad de la fusión.

No obstante es preferible utilizar un polímero que contenga en la molécula unidades repetidas periódicamente de la fórmula  $(-O-CH_2-(\overset{O}{\underset{|}{C}})_n-)$ , donde n es un número entero de cero a cinco, siendo cero en 75 a 99,5% de las unidades repetidas, y especialmente polímeros, en los que dichas unidades repetidas tienen la fórmula  $(-O-CH_2-(CH_2)_n-)$ , siendo n un número entero entre cero y dos, y que es cero en 75 a 99,5% de las unidades repetidas. Estos polímeros pueden prepararse copolimerizando trioxano con un éter cíclico de la estructura



donde n es un número entero entre cero y 2. Entre los éteres cíclicos específicos que pueden ser empleados, citaremos el óxido etilénico, el 1,3-dioxolano, el 1,3,5-trioxepano, el 1,3-dioxano, el óxido trimetilénico, el óxido pentametilénico, el óxido 1,2-propilénico, el óxido 1,2-butilénico, el neopentil formal, el pentaeritritol diformal, el paraldehído, el tetrahidrofurano y el monóxido butadiénico.

Incluso con estos polímeros preferentes se pueden producir las fibras por hilatura de una composición fundida que contenga



268667

el polímero y una sustancia del tipo más arriba referido, que tiene el efecto de reducir la viscosidad de la fusión.

5 Con preferencia esta sustancia debe ser miscible con el polímero a su temperatura de fusión natural, formando una mezcla líquida de una sola fase que contiene al menos 10% en peso de la sustancia y que con esta proporción de peso a la temperatura de fusión dicha, reduce la viscosidad absoluta del polímero líquido en al menos 20%.

10 Entre las sustancias que pueden ser utilizadas así, se encuentran las formamidas, tales como la formamida en sí, la formamida N,N-dimetilica y la formamida N-metil-N-fenilica; los fenoles, tales como el fenol, el 3,4-xilenol, el fenol o-clorohexílico y el alfa-naftol; los hidrocarburos alifáticos halogenados, tales como el tetracloroetano simétrico y el bromuro etilénico; las lactonas, tales como la gamma-butirolactona; las aminas aromáticas, tales como la anilina y el o-toluideno, y los fosfatos arílicos, tales como el tricresil-fosfato y el trixilenil-fosfato.

15 El polímero y la sustancia reductora de la viscosidad pueden ser mezclados en la fase líquida una vez que el polímero ha sido fundido, pero es preferible mezclar los ingredientes mientras el polímero se encuentra en un estado semi-sólido, como una masa plástica. Los ingredientes pueden ser mezclados, por ejemplo, mientras son tratados en una prensa de dos cilindros o en un extrusor mezclador.

20 La proporción preferible de la sustancia reductora de la viscosidad en la mezcla a hilar en fusión, es de entre 1 y 40% con relación al peso de la resina. Cuando la sustancia reductora de la viscosidad es relativamente volátil, tal como es el caso en la dimetil formamida, debe cargarse en la operación de mezcla una proporción más elevada, tal como entre aproximadamente 3 y 50% con re-

30



28

268667

lación al peso de la resina, con objeto de conseguir una mezcla final de las proporciones deseadas, a no ser que se tomen precauciones, tales como una presión superior a la atmosférica, para reducir la volatilización de la sustancia durante la mezcla.

5

La operación de hilatura se lleva a cabo en una unidad que funde o disuelve el polímero sólido y lo bombea a una velocidad constante y bajo una presión medianamente elevada a través de los pequeños agujeros de una máquina de hilar, en un medio ambiente solidificante o coagulante.

10

Las temperaturas típicas para la hilatura en fusión pueden oscilar entre alrededor de 140 y aproximadamente 230°C, de acuerdo con el polímero usado en particular, y cuando no se emplea una sustancia reductora de la viscosidad, mientras que las temperaturas para la hilatura en fusión pueden ser hasta 40°C inferiores, en presencia de tal sustancia.

15

Para fundir el polímero de manera conveniente, se someten briznas del polímero a la acción de un extrusor de hélice calentado. Las briznas son convenientemente de un tamaño de entre alrededor de 200 y 2 mallas. La fusión es impulsada a través de los orificios de la máquina de hilatura por medio de una bomba medidora. Generalmente se antepone un filtro o un paquete de arena a los orificios, para eliminar las partículas o grumos que pudieran obstruirlos. Preferiblemente no se deja que el polímero permanezca en estado fundido durante más de 600 segundos.

20

25

La máquina de hilatura puede contener desde 1 a alrededor de 500 orificios. Para la mayoría de los fines textiles, los orificios pueden tener alrededor de 5 a 25 milésimas de pulgada de diámetro. Los monofilamentos para usos especiales, por ejemplo, para cables de remolque, pueden ser expulsados a través de orificios de hasta 100 milésimas de pulgada de diámetro. El líquido fluye desde los

30

268668



orificios generalmente hacia abajo, pasando a un medio gaseoso que puede ser aire o un gas inerte, con lo que se solidifica. Las fibras se recogen a una velocidad de entre 1 y 250 piés por segundo.

5 Las temperaturas para las soluciones de hilatura pueden oscilar entre aproximadamente 125 a 210°C. La concentración del polímero en la solución puede oscilar entre alrededor de 5 a aproximadamente 25% en peso. Disolventes apropiados para la solución de hilatura son, entre otros, la dimetil formamida, el alcohol bencílico, el anisol y la butirolactona. En forma de solución de hilatura se puede hilar la solución del polímero en aire o en un gas inerte, al igual que en la hilatura en fusión, teniendo lugar la solidificación por evaporación del disolvente y enfriamiento de la solución.

10 Alternativamente, sobre todo si se emplean temperaturas más bajas, se puede hilar la solución del polímero en un líquido no disolvente, donde tiene lugar la solidificación por la fuerza disolvente reducida del sistema. Entre los líquidos no disolventes, citaremos el agua, los hidrocarburos y los alcoholes.

15 Por lo general es conveniente incorporar uno o varios estabilizadores térmicos al polímero de oximetileno, con el fin de mejorar su estabilidad térmica. La proporción del estabilizador incorporado depende del estabilizador específico empleado. Una proporción de entre aproximadamente 0,05 y 10% en peso (con relación al peso del polímero) ha demostrado ser apropiada para la mayoría de los estabilizadores. Con preferencia se incorporan los estabilizadores a la resina con anterioridad a la mezcla de ésta con cualquier sustancia reductora de la viscosidad. Ahora bien, si así se desea, se puede incorporar también parte o todo el estabilizador, durante o después de mezclarse la resina con una sustancia reductora de la viscosidad.

20  
25  
30 Un sistema estabilizador apropiado es una combinación de

2686678



un ingrediente anti-oxidante, tal como un compuesto fenólico y, como máximamente apropiado, un bifenol sustituido, y un ingrediente inhibidor de la escisión de la cadena, generalmente un compuesto o un polímero que contenga átomos de nitrógeno trivalentes.

5 Una clase de bifenoles alcohólicos apropiada, comprende los compuestos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono en el grupo alcohólico y que poseen de cero a 2 sustituyentes alquilos en cada anillo bencénico, teniendo cada uno de estos sustituyentes alquilos de 1 a 4 átomos de carbono, Los bifenoles alcohólicos preferidos son el 2,2'-metileno-bis-(metil-6-butil fenol terciario) y el 4,4'-butilideno bis-(6-butil-3-metil fenol terciario). Otros estabilizadores 10 fenólicos apropiados, que no sean los bifenoles alcohólicos, comprenden el 2,6-butil-5-metil fenol diterciario, el octil fenol y el p-fenil-fenol.

15 Inhibidores de la escisión apropiados, son las poliamidas carboxílicas, los poliuretanos, las poliacrilamidas sustituidas, la pirrolidona polivinílica, las hidracidas, los compuestos con 1 a 6 grupos amidas, las proteínas, los compuestos con aminas terciarias y grupos terminales amidícos, los compuestos con grupos amidínicos, 20 los compuestos de aminas cicloalifáticas y las acilureas alifáticas.

Los estabilizadores se pueden incorporar al polímero, disolviendo ambos, el polímero y el estabilizador, en un disolvente corriente, y evaporando a continuación la solución hasta quedar seca.

25 Alternativamente, se puede incorporar también el estabilizador al polímero, agregando una solución del estabilizador al polímero finamente distribuido y filtrando a continuación el polímero y evaporando hasta la sequedad. El estabilizador, en estado seco finamente distribuido, puede ser mezclado con el polímero finamente distribuido, en un aparato mezclador apropiado. Un método apropiado 30 para la incorporación de los estabilizadores químicos es el de mezclar



268667

un estabilizador sólido seco con el polímero plástico mientras este último está siendo amasado, por ejemplo, a través de rodillos calientes o a través de un extrusor.

5 La operación de estirado mejora las propiedades físicas de las fibras por la orientación de las moléculas del polímero. En el estirado de dos fases, las fibras son estiradas usualmente hasta aproximadamente 3 a 15 veces su longitud original en una primera fase y a temperaturas de entre 60 y 160°C, y después hasta alrededor de 1,05 a 6 veces su longitud de estirado, en una segunda fase, generalmente a una temperatura más elevada, de entre 100 y 165°C. Con preferencia se realiza la primera fase del estirado a 120 a 150°C, y la segunda fase de estirado a 150 a 160°C, siendo el estirado de la segunda fase de 1,05 a 2 veces el largo del primer estirado.

15 El estirado se realiza usualmente por medio de un sistema de rodillo de alimentación y un rodillo de estirado, teniendo el rodillo de estirado una mayor velocidad periférica que el rodillo de alimentación. El calentamiento del material fibroso tiene lugar entre el rodillo de alimentación y el rodillo de estirado. Un canal caldeado, con una longitud de contacto de entre aproximadamente 4 pulgadas y 14 pulgadas, es un medio conveniente para calentar el material fibroso. El material fibroso puede ser calentado también entre el rodillo de alimentación y el rodillo de estirado, haciéndolo pasar por un perno caldeado (1 a 3 vueltas), haciéndolo pasar por un tubo caldeado (aire caliente y calor irradiado), o haciéndolo pasar por un baño líquido caldeado.

20 Después de la segunda fase de estirado, se puede enrollar los filamentos sobre bobinas o bien se les corta en fibras de cualquier largo deseado.

25 Mediante el invento se pueden obtener filamentos con una resistencia superior a 7 gramos por denier, por ejemplo, de 9 y 14 gramos por denier, un módulo de entre 50 y 180 gramos por denier y



268667

un alargamiento de 10 a 25%.

Los filamentos pueden ser utilizados para la fabricación de materiales textiles tejidos o de punto, así como para la fabricación de calcetines, alfombras y ropas de cama.

5 Los ejemplos siguientes servirán para ilustrar el invento:

Ejemplo 1º

10 Un polímero de oximetileno con un contenido de 96,2% en peso de unidades monoméricas derivadas del trioxano y 3,8% en peso de unidades monómeras derivadas del 1,3-dioxalano, en forma de fibras molidas con partículas de 4 a 200 mallas, fué mezclado con 30% de su peso de formamida dimetilica, removiéndose en un recipiente de vidrio bien cerrado. El polímero contenía ya 1% en peso de malonamida y 1% en peso de 2,2'-metileno-bis-(4-metil-6-butil fenol terciario) como estabilizadores y tenía una viscosidad inherente de 1,22 dl/g, en 0,1% en peso en p-clorofenol con un contenido de 2% en peso de alfa-pineno, y un grado de degradación de 0,05% en peso de pérdida por minuto si se mantiene a 222°C en una vasija abierta dentro de un horno de aire circulatorio.

20 La mezola fué calentada en un horno a 60°C durante 4 horas y después hecha pasar a 33 revoluciones por minuto a través de un molino de dos rodillos de 6 pulgadas de diámetro y 12 pulgadas de longitud. Uno de los rodillos se mantuvo a una temperatura de 160°C y el otro, a 166 C. Este tratamiento se prosiguió durante 8 minutos, al cabo de los cuales se obtuvo una masa plástica correosa. Se hicieron recortes con el polímero, que fueron molidos para formar pildoras de 8 a 200 mallas, las cuales tenían un contenido de dime-  
25 tilfoformamida de 3% en peso.

30 Las pildoras fueron hiladas en un extrusor de hélice, conectado a un paquete filtrante consistente en dos cribas de 50 mallas que alternaban con otras dos de 250 mallas. El extrusor de



5 hélice disponía a la vez de una sección de alimentación fría, y de un rodillo caldeado para convertir el polímero sólido en un líquido de viscosidad apropiada para la producción de filamentos. Además la hélice desarrollaba la presión suficiente para forzar al polímero líquido a pasar a través del paquete filtrante.

La máquina de hilatura poseía 10 agujeros, cada uno de los cuales tenía un diámetro de 20 milésimas de pulgada.

10 La conversión del polímero en fibras, se realizó a una temperatura de la cubeta de la hélice de 175 a 180°, hallándose la máquina de hilatura a 175°C. La fusión contenía aproximadamente 12 ml de polímero fluido. Se empleó una velocidad de paso del polímero, de 3 ml por minuto, dándose al polímero un tiempo medio de permanencia en estado fundido, de alrededor de 4 minutos. La velocidad de retirada fué de 195,7 metros por minuto. El hilo producido no  
15 contenía residuos de dimetil formamida.

Este hilo fué estirado a 9,05 veces su longitud original en una canal caldeada con una longitud de contacto de 12 pulgadas, manteniéndose la temperatura de la canal a 134°C. La velocidad de estirado del hilo fué de 10,2 metros por minuto. En estas condiciones se prepararon alrededor de 6000 metros de hilo, que tuvo una resistencia de 6,1 gramos por denier, un alargamiento de 21,5% y 3,90 deniers por filamento.  
20

Parte del hilo así producido fué sometido a una segunda fase de estirado, empleándose una proporción de estiraje de 1,8 : 1, a una velocidad de estirado de 10,5 metros por minuto por una canal puesta a 137°C. La longitud de contacto con la canal caliente, fué de 12 pulgadas. 6204 metros de hilo fueron producidos por este procedimiento. El hilo tenía una resistencia de 9,9 gramos por denier, un alargamiento de 13,9% y 2,74 deniers por filamento.  
25



Ejemplo 2º

268667

5 Un polímero de oximetileno con un contenido de 97,5% en peso de unidades monómeras derivadas del trioxano y 2,5% en peso de unidades derivadas del óxido de etileno, fué estabilizado con 0,75% en peso de 2,2'-metileno-bis-(4-metil-6-butil fenol terciario) y 0,15% en peso de cianoguanidina, siendo después expulsado en un extractor y cortado en briznas de 1/8 de pulgada de diámetro y 1/8 de pulgada de longitud. Las briznas fueron expulsadas por un extructor de hélice y bomba, que se mantuvo a 190°C, tanto en el cilindro, como también en la bomba y el paquete filtrante. Se desarrolló una presión de descarga de la hélice de 1500 libras y una presión de descarga de la bomba, de 3650 libras. El polímero fué expulsado por una única tobera de 0,015 pulgadas, enfriado en el aire del ambiente y retirado a una velocidad de 265 metros por minuto por una torcedora anular, en forma de monofilamento de 149 deniers.

10 El monofilamento fué hecho pasar por un canal caldeado de 12 pulgadas de longitud, a 147°C. La velocidad del rodillo de estirado fué de 104 metros por minuto y la proporción de estirado fué de 9,05. El monofilamento estirado una sola vez tuvo 16,4 deniers, un alargamiento de 19%, una resistencia de 10,74 gramos por denier y un módulo de 82,7 gramos por denier.

15 El monofilamento estirado fué sometido a un segundo estiraje a través de un canal de 12 pulgadas caldeado a 160°C. La velocidad del rodillo de estirado fué de 54 metros por minuto y la relación del estirado fué de 1,5. El monofilamento doblemente estirado tuvo 11,2 deniers, un alargamiento de 13,4% una resistencia de 13,5 gramos por denier y un módulo de 155,5 gramos por denier.

20 En este ejemplo, el primer estirado tuvo lugar aproximadamente dos semanas después de la hilatura y el segundo estiraje se realizó cuatro días después del primero, almacenándose el hilo a

26 866 7

28 JU



temperatura ambiente, enrollado en cada caso sobre carretes. No obstante, no es esencial que la fibra se almacene durante la hilatura y el primer estirado, o entre el primero y el segundo estirado. Así, por ejemplo, el primer estirado puede seguir inmediatamente a la hilatura, siempre que se puedan poner convenientemente en correlación las velocidades de hilatura y las velocidades de estirado. Más comúnmente puede el estiraje segundo seguir inmediatamente al estiraje primero, sirviendo el rodillo de estirado del estirado primero, como rodillo de alimentación para el estirado segundo.

Hecha la descripción precedente hemos de añadir que los detalles de realización de la idea expuesta pueden variar, sin que por ello cambie la esencia de la invención, que es la que se desprende de los párrafos anteriores y la que se reivindica en la siguiente

N O T A

En resumen: la Patente de Invención cuyo registro se solicita recaerá sobre las reivindicaciones siguientes:

1. Un procedimiento para la producción de filamentos de gran resistencia, que comprende la expulsión de un líquido que contenga un polímero de oximetileno a una temperatura tal, que sustancialmente no tenga lugar formación alguna de gases por degradación térmica del polímero, a través de un orificio de hilatura, con lo que el polímero expulsado se solidifica en forma de filamento, siendo el material fibroso estirado en dos operaciones de estirado sucesivas.

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se emplea un polímero de oximetileno que en la molécula posee unidades repetidas sucesivamente de la fórmula  $(-O-CH_2-(\phi)_n-)$  donde n es un número entero desde cero a 5, siendo cero en desde 75 a 99,5% de las unidades repetidas.

3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2,

26 866 7

28



en el que se emplea un polímero de oximetileno que en la molécula posee unidades repetidas sucesivamente de la fórmula  $(-O-CH_2-(CH_2)_n-$  donde n es un número entero desde cero a 2, siendo cero en desde 75 a 99,5% de las unidades repetidas.

5 4. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el líquido expulsado contiene además del polímero de oximetileno, hasta 50% en peso, con relación al peso del polímero, de una sustancia que reduce la viscosidad del líquido.

10 5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el líquido expulsado contiene una formamida..

15 6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el material fibroso es estirado a entre 3 y 15 veces su largo primitivo, calentándolo para ello a  $120^{\circ} - 150^{\circ}C$ , después de lo cual el material alargado es estirado a entre 1,05 y 2 veces su longitud estirada, calentándose a una temperatura superior de desde  $150^{\circ}$  a  $160^{\circ}C$ .

20 7. Un filamento de polímero de oximetileno con una resistencia de entre 9 y 14 gramos por denier.

8. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE FILAMENTOS DE GRAN RESISTENCIA".

25 Todo conforme queda descrito en la presente Memoria que consta de trece páginas mecanografiadas.

Madrid, 28 junio de 1961

ALFONSO UNGRIA