

PATENTE DE INVENCION

Case 2538.



Memoria Descriptiva 27 7839
sobre:

"Procedimiento de obtención de un material filamentoso"

Solicitante:

UNITED STATES RUBBER COMPANY, entidad norteamericana,
residente en 1230 Avenue of the Americas, New York 20,
New York, EE.UU. de A.

- Este invento se refiere a material filamentoso y, mas especialmente, se relaciona con hilo o fibra elásticos de poliuretano, caracterizados porque la uniformidad de tamaño y forma en toda su longitud, así como a un procedimiento para la obtención
- 5.



de los mismos.

277839

Esta solicitud es una continuación, en parte, de la solicitud pendiente cedida al mismo solicitante, nº de Serie 123,617, presentada el 13 de Julio de 1961.

5.

Este invento se funda en el descubrimiento de que la coagulación superior de un hilo de poliuretano en un baño acuoso de diamina alifática, puede obtenerse mediante la presencia en el baño de un disolvente, orgánico adicional, elegido del grupo constituido por monoalcoholes, glicoles y mezclas de ambos. El hilo se cura a continuación por la acción del agua, preferentemente lavando con anterioridad el hilo, inmediatamente después de retirarlo del baño coagulante.

10.

15.

En un aspecto, este invento es un perfeccionamiento del hilo de poliuretano y del método de preparación del mismo que se describen en las Patentes Norteamericanas a Kohn y otros, 2.953.839, del 27 Septiembre 1.960 y 3.009.762, del 21 de Noviembre 1.961. Estas patentes describen la obtención de un hilo o filamento de poliuretano, partiendo de un "prepolímero" de poliuretano que es un producto de reacción de un poliéster o polieter, o similar dotado de hidroxilos terminados, con un diisocianato orgánico. Este prepolímero se expulsa al interior de una solución acuosa de una diamina alifática primaria, para "coagular" el hilo, sea para producir una rápida estabilización o gelificación de la superficie del hilo. Después la cura del hilo se comple-

20.

25.

30.



-3- 277839

ta por la acción del agua. Desgraciadamente, el hilo preparado de este modo tiende a ser de sección transversal aplastada, mas que circular. Tiende también a no ser uniforme en sección transversal, o sea, puede tener puntos "delgados" y esto da como resultado la rotura y otros efectos indeseables en el tratamiento ulterior.

Este invento se describe con referencia al dibujo adjunto, en el que:

10. la fig. 1 es una vista esquemática en alzado, que representa un método de aplicación del invento,

la fig. 2 es una vista parcial análoga, de una modificación del invento,

15. la fig. 3 es un alzado parcial que representa una etapa del invento, y

la fig. 4 es una vista en corte, a mayor escala, de un hilo obtenido de acuerdo con este invento.

20. De acuerdo con este invento, el baño de estabilización o cuajado a base de solución acuosa de diamina alifática primaria, contiene adicionalmente de 5 a 90% en peso de un disolvente orgánico elegido del grupo formado por monoalcoholes, glicoles, y mezclas de ambos, que da lugar a una rápida coagulación, y,

25. por ulterior manejo cuidadoso, es posible obtener hilo practicamente circular y de forma esencialmente regular, por acción del agua (en forma de líquido o de vapor). Los disolventes que pueden añadirse al baño de coagulación de diamina acuosa para este objeto, son monoalcoholes, glicoles, y mezclas de ambos, que

30 MAY 1958

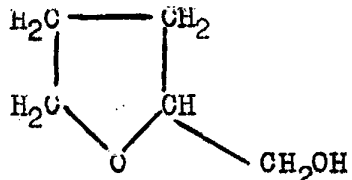


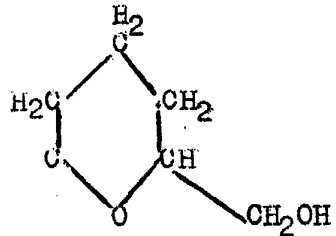
-4- 277839

- contengan hasta 10 átomos de carbono, y que por acción física y/o química, dan lugar a la formación rápida de un gel de estructura mucho más resistente (o sea una red de enlaces alquilenos-diureidos) que la susceptible de obtener en un baño agua-diamina únicamente. Aunque no se desea limitar este invento a ninguna teoría especial de trabajo, parece posible que la capacidad de obtener un hilo circular de sección transversal uniforme en este procedimiento, está directamente relacionada con la influencia del disolvente orgánico añadido, en la etapa de gelificación o coagulación. Se ignora todavía si se trata de una influencia química o de una influencia física, o de una combinación de ambas, pero puede indicarse que existe un refuerzo evidente de la gelificación de la diamina, bien en forma de una gelificación más rápida, o bien de mayor penetración, o de ambas características, como resultado de la presencia del disolvente. Los disolventes orgánicos utilizados para este objeto, de acuerdo con este invento, son por sí mismos, susceptibles de reaccionar con los grupos isocianato, y el grado en que esto se hace, puede ser por lo menos una explicación parcial de su acción, no conocida desde luego. Quizá, es por lo menos tan significativa la posibilidad de que el disolvente pueda actuar como una especie de agente de solubilización y servir para introducir la diamina más rápida y/o más profundamente en la corriente de poliuretano expulsado, haciendo así más efectiva la etapa de coagulación.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
30. Entre los disolventes más preferidos

- para su adición al baño de estabilización de deamina alifática acuosa, de acuerdo con este invento, figuran los alcoholes, especialmente los alifáticos y los heterocíclicos, y especialmente los monoalcoholes de
5. 1 a 8 átomos de carbono, tales como los alcanosles . Estos son especialmente eficaces para favorecer la acción gelificante del baño acuoso de diamina. Los alcoholes preferidos son los que contienen de 1 a 4 átomos de carbono, y especialmente los alcanosles de 3 y 4
10. átomos de carbono. Además de los alcanosles primarios (por ejemplo n-propanol, n-butanol), pueden usarse alcanosles secundarios, tales como isopropanol o isobutanol, y aún los alcanosles terciarios, tales como el alcohol butílico terciario, o el alcohol amílico terciario.
15. El alcohol butílico terciario, es muy preferido.

Otros monoalcoholes de uso posible, comprenden los que contienen enlaces eter o estructuras cíclicas tales como el "etil carbitol" que tiene la estructura $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ (y también "metil carbitol" y " butil carbitol"). El alcohol tetrahidrofurfílico, que tiene la estructura

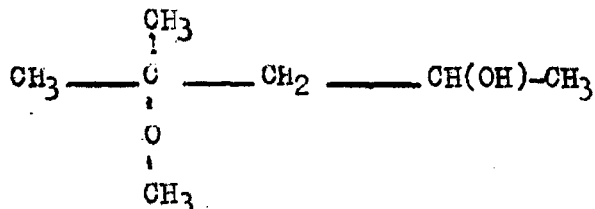
25.  el tetrahidropiran-2-metanol, que tiene la estructura

30. 



-6- 277839

el 4-metoxi-4-metil-pentanol-2 que tiene la estructura



5.

y el metoxi-triglicol, que tiene la estructura $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

10.

En otra forma preferida de este invento, se utilizan monoalcoholes, tales como los que se han descrito, junto con glicoles (que contengan hasta 10 átomos de carbono, por ejemplo) como disolvente orgánico de adición al baño de coagulación de diamina acuosa.

15.

Entre los glicoles adecuados, pueden citarse los glicoles alquilénicos, y los glicoles éteres alquilénicos, especialmente los que contienen de 2 a 8 átomos de carbono, tales como el glicol etilénico, el glicol propilénico, el glicol dietilénico, el glicol trietilénico, el 2-metil-2,4-pentanodiol ($\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$), y similares. Aunque estos glicoles pueden

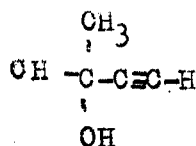
20.

usarse directamente, como disolvente orgánico de adición al baño coagulante de diamina, se prefiere utilizarlos junto con uno o más de los monoalcoholes antes descritos.

25.

Pueden emplearse alcoholes insaturados, tanto etilénicamente insaturado, como en el caso del alcohol alílico, como acetilénicamente insaturados, como en el caso del metil-butinol:

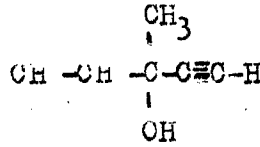
30.



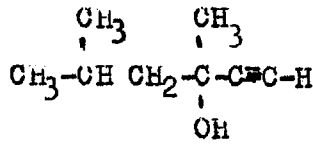


metil pantinol

277839



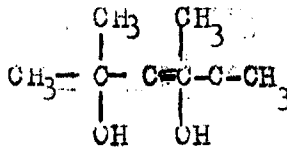
5. o 3,5-dimetil-1-hexyn-3-ol:



10.

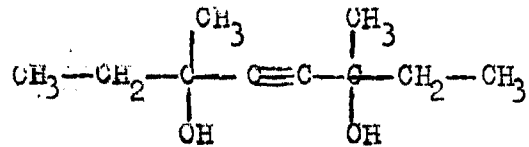
Se observará que los tres últimamente citados, son alcoholes terciarios. Otros ejemplos de materiales que contienen grupos alcohólicos terciarios, subceptibles de utilizarse en este invento, son el pinacol, 2,5-dimetil-3-hexin-2,5-diol:

15.



3,6-dimetil-4-octin-3,6-diol

20.



y 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol

25.

Se observará que se hallan incluidos los glicoles insaturados. Los cuatro materiales ultimamente citados son sólidos, pero para los fines de este invento, pueden considerarse como disolventes ya que, una vez disueltos en el baño (con ayuda de otros alcoholes

30.

más solubles, si es preciso), parecen ejercer un efec-



-8- 277839

to solubilizante o de "arrastre" sobre la diamina, con respecto al prepolímero de poliuretano.

5. Los glicoles terciarios, cuando se emplean mezclados con alcoholes primarios o secundarios, tienen un valor especial, ya que parecen favorecer la reducción de toda tendencia de dichos alcoholes primarios o secundarios a obstaculizar, o bloquear el curado con agua.

10. Se comprenderá que en el caso de los monoalcoholes o glicoles que por sí mismos no son fácilmente solubles en agua, se usan prácticamente mezclados con monoalcoholes o glicoles más solubles, dotados de una acción solubilizante sobre los menos solubles.

15. Se comprenderá también que los disolventes adicionales descritos, empleados en este invento, no son reactivos con respecto a la diamina alifática del baño de estabilización, en las condiciones de empleo. Además, se utilizan como soluciones en el baño de estabilización, siendo además suficientemente solubles en agua "per se" para este objeto, o suficientemente solubles en agua, mezclados en distintas combinaciones.

20. El disolvente orgánico alcoholico de adición, o sea, el monoalcohol, la mezcla de monoalcohol con glicol, o el glicol, constituye con preferencia del 20 al 70% en peso del baño de estabilización.

25. Con respecto a los prepolímeros convencionales de poliuretano, que se utilizan en este invento, puede hacerse referencia a la Patente Norteamericana 2,953,839, en la que figuran poliésteres y polié-

30.



- terres de partida, y se describe su reacción con poliisocianato, para la preparación de prepolímeros de poliuretano, útiles para este invento. Tales prepolímeros de poliuretano, constituyen típicamente un líquido derivado de un polímero de peso molecular comprendido entre 300 y 5000, dotado de grupos hidroxilos terminales.
5. Este polímero puede ser un poliéster de cadena ampliada, preparado partiendo de un glicol, con preferencia una mezcla de glicoles etilénico y propilénico, y un ácido dicarboxílico orgánico, saturado, con preferencia, ácido adípico. Corrientemente, el glicol contiene de 4 a 20 átomos de carbono, y el ácido contiene de 4 a 20 átomos de carbono. Para preparar el poliéster, se utiliza un exceso de glicol con respecto al ácido, de tal modo que el poliéster resultante contiene grupos hidroxilo terminales.
10. Corrientemente se utiliza una proporción de glicol suficiente para proporcionar un poliéster de un número de hidroxilo de 22 a 225 y, con preferencia, de 36 a 75, y un bajo valor de ácido, inferior a 6, y con preferencia, inferior a 1. El peso molecular del poliéster está comprendido corrientemente entre 500 y 5000 y, preferentemente, entre 1500 y 3000. En general, los poliésteres más adecuados son principalmente del tipo de cadena lineal, con puntos de fusión del orden de 90°C o inferiores.
- 15.
- 20.
- 25.

Otros ejemplos de poliésteres adecuados para usarse en la preparación del prepólímero, son adipato de polietileno, adipato-flalato de polietileno, sebacato de polineopentilo etc. Si se desea, en la

30.



- preparación del poliéster de ácido glicol-dicarboxílico, pueden incluirse pequeñas cantidades de tri-alcoholes, tales como trimetilolpropano o trimetiletano, y estas formas modificadas de poliéster, están
5. comprendidas en la denominación poliéster, tal como aquí se emplea.
- Como variante de los poliésteres que acaban de describirse, pueden usarse (para la reacción con el poliisocianato) uno o más miembros de la clase de poliéteres formadores de elastómeros. Estos poliéteres son, clásicamente, poliéteres anhidros de cadena ampliada, que contienen enlaces éter (- O -) separados por cadenas de hidrocarburos, de naturaleza alquílica o arílica. El éter ha de contener también
10. grupos terminales reactivos para el isocianato, tales como grupos hidroxilo alcohólico. Corrientemente los poliéteres utilizados son de tipo principalmente de cadena lineal, con puntos de fusión del orden de 90° o inferiores. El peso molecular puede variar de 500
15. a 5000, (o sea número de hidroxilo de 225 a 22, aproximadamente) pero, con preferencia, de 750 a 3500 (o sea, número de hidroxilo de 150 a 32, aproximadamente). Los poliésteres preferidos pueden representarse por la fórmula $H(OR)_nOH$ en la que R es un grupo alquilénico inferior (de 2-6 átomos de carbono) y n es un entero tal que el peso molecular esté comprendido entre los límites citados. Los ejemplos de poliéteres utilizados son: glicol polietilénico, glicol polipropilénico, glicol polipropileno-etilénico, y glicol politetrametilénico. Pueden usarse mezclas de poliésteres y poliéte
- 20.
- 25.
- 30.



res, así como poliésteres derivados de poliéteres (por ejemplo poli(adipato de glicol dietilénico), poli(adipato de glicol trietilénico).

5. Otros ejemplos de poliésteres o poliéteres adecuados para la formación de prepolímeros útiles en este invento, son los poliésteres y poliéteres mencionados en las Patentes Norteamericanas 2, 606, 162, Coffey, 5 Agosto 1952; 2,801,990, Seeger, 6 Agosto 1958; 2,801,648, Anderson, 6 Agosto 1957; y 2,814,606, Stilmar, 26 Noviembre 1957. Se desea subrayar el hecho de que este invento prevé el empleo de todos y cualesquiera de los poliéteres y poliésteres conocidos de este tipo, adecuados para reaccionar con un diisocianato aromático para proporcionar un prepolímero de poliuretano, susceptible de curarse al estado elastómero, por la acción del agua.
- 10.
- 15.

20. Como se ha indicado, el poliéster o poliéter, se hace reaccionar con un diisocianato aromático, tal como diisocianato de p,p'-difenilmetano, o diisocianato de tolueno, empleando un exceso molar considerable, por ejemplo de 20% a 250% y, con preferencia, de 50% a 150% de exceso molar, del diisocianato aromático con respecto a la cantidad que se precisaría para reaccionar con todos los grupos hidroxiloalcohólico proporcionados por el poliéster. De acuerdo con la práctica conocida, la reacción se realiza frecuentemente mezclando el poliéster y el diisocianato aromático en condiciones anhidras, bien a la temperatura ambiente, o bien a una temperatura moderadamente elevada, por ejemplo 70-150°C, para for-
- 25.
- 30.

30 MAR.



-12-

277839

mar un prepolímero líquido no curado y soluble (en metil-étil-ketona) que sea un poliuretano esencialmente lineal, con grupos isocianato terminales.

- Como representativos de los diisocianatos aromáticos que pueden citarse como ejemplos no limitativos, figuran materiales tales como el diisocianato de m- y p-fenileno, diisocianato de tolueno, diisocianato de p,p'-difenil y diisocianato de 1,5-nafteleno, y en esta categoría figuran los diisocianatos aromático-alifáticos, tales como diisocianato de p,p'-difenilmetano. Otros muchos diisocianatos aromaticos, adecuados para reaccionar con poliesteres o similares para proporcionar prepolímeros de poliuretano susceptibles de curarse al estado elastómero, se describen en la técnica anterior (tal como en las Patentes previamente mencionadas), y se desea hacer constar que este invento comprende el empleo de todos y cada uno de dichos diisocianatos aromáticos.
- 5.
 - 10.
 - 15.

- Como antes de indicó, el baño de estabilización al interior del cual se expulsa el prepolímero para formar el hilo, es un baño acuoso de diamina alifática, modificado de acuerdo con este invento, por adición de un monoalcohol con un glicol o, menos preferentemente, un glicol. La solución empleada como baño de estabilización, puede contener por ejemplo, de 0,5 a 20% en peso de la diamina, de 5 a 90% en peso del disolvente orgánico y de 5 a 90% en peso de agua, junto con pequeños porcentajes de cualesquiera ingredientes accesorios deseados, tales como agentes de mojadura. Puede emplearse a la tem-
- 20.
 - 25.
 - 30.



30 MAR 1951
277839

-13-

- peratura ambiente, o calentarse a una temperatura elevada (por ejemplo 37,8°C hasta, por ejemplo 93°C). Con preferencia, el baño de estabilización se hace funcionar a una temperatura de 43 a 71°C según el espesor del filamento expulsado. Con filamentos pequeños, tamaño 150 aproximadamente, (o sea 150 por pulgada) las temperaturas del baño de estabilización comprendidas entre 43 y 49°C son las más adecuadas. Para filamentos superiores del tamaño 75 aproximadamente son más adecuadas las temperaturas de unos 60 a 71°C.
- 5.
- 10.

- Como se indica en la patente norteamericana 2.953.839, las aminas más adecuadas para este propósito son las diaminas primarias que pueden representarse por la fórmula general $\text{NH}_2\text{-A-NH}_2$, en la que A es un radical orgánico divalente en el que los átomos terminales son carbono y que, con preferencia, carece de grupos reactivos con isocianato, o sea, los dos primeros grupos amino, son con preferencia los únicos grupos de la molécula que reaccionaran los grupos isocianatos del poliéster-diisocianato, para proporcionar la acción de curado deseada. En las diaminas primarias, los dos grupos amino primarios, están enlazados por un radical hidrocarburado alifático y devalente, tal como en la etileno-diamina, hexametileno-diamina, 1,4-diamino-ciclohexano, etc. Sin embargo, el radical de conexión entre los dos grupos amínicos primarios esenciales, no precisa ser puramente un hidrocarburo, sino que puede contener otros átomos además del carbono y el hidrógeno, tal como es el éter 3,3'-diaminodipropílico, y el sulfuro diamino-dibutílico.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

30 MAR 1953



-14- 277839

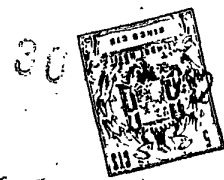
La amina ha de ser, por lo menos, ligeramente soluble en agua.

- De acuerdo con la práctica convencional preferida, en el baño de estabilización se acopla un pequeño porcentaje (clásicamente alrededor de 1/2% aunque la proporción no es taxativa) de un agente de mojadura. Se encuentra a menudo que es útil para conseguir la estabilización completa y uniforme de toda la superficie del filamento expulsado. En general, son adecuados para este objeto todos los agentes conocidos de mojadura del tipo no-iónico o aniónico (tales como los descritos, por ejemplo, en la "Enciclopedia de Agentes de Superficie activa") de Sisley y Wood) y entre los agentes de mojadura más eficaces puede citarse las sales sódicas de productos obtenidos por sulfatación de alcoholes grasos elevados, (por ejemplo oleil sulfato sódico).
- 5.
 - 10.
 - 15.

- Las mejores obtenidas incluyendo además en el baño coagulante de diamina acuosa un disolvente orgánico de adición, elegido del grupo constituido por monoalcoholes, glicoles y mezclas de los mismos de acuerdo con este invento, se describirán en relación con la descripción detallada siguiente de las formas de este invento representadas en el dibujo adjunto. Con referencia al dibujo y especialmente a la fig. 1 del mismo, un sistema de aplicar este invento, implica el impulsar un prepolímero líquido de poliuretano del tipo descrito, en forma de una corriente cilíndrica, desde una boquilla 10 suspendida inmediatamente encima de la superficie del
- 20.
 - 25.
 - 30.



- baño de estabilización que comprende una diamina alifática acuosa que contiene el aditivo de disolvente orgánico (monoalcohol, glicol, o mezcla de los mismos) de acuerdo con este invento. (En una modificación de este invento representada en la fig. 2, la boquilla 14 puede estar sumergida por debajo de la superficie del baño de estabilización 15.) La acción del baño de estabilización es tal que la corriente cilíndrica del prepolímero líquido, se gelifica o estabiliza inmediatamente al ponerse en contacto con el
5. baño, formando un hilo o filamento cilíndrico 17 (figura 1) que se hace pasar por debajo de una varilla de guía 18 situada cerca de la boquilla. El hilo pasa a través del baño, una distancia que puede ser tan pequeña como 25 milímetros solamente, o puede ser infinitamente larga, corrientemente a una velocidad de, por ejemplo, 15 a 150 m/minuto, y luego sobre la parte superior de un rodillo de hilado 20, conducido, situado inmediatamente al exterior del baño de estabilización. La velocidad periférica del rodillo de hilado, es superior a la velocidad lineal de salida del prepolímero desde la boquilla (corrientemente de 2 a 8 veces la velocidad de expulsión y, con preferencia, de 2 a 4 veces), con el resultado de que el hilo se estira o tensa y se mantiene sometido a ligera tensión al atravesar el baño de estabilización. Las fuerzas de ajuste friccional y la tensión superficial entre el hilo y la superficie superior del rodillo de hilado, permiten que éste dé lugar a un estiraje o elongación controlada en el hilo. El control de esta
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- acción, se favorece por la barra de guía 18 que produce una especie de retención. Dado que el hilo se halla todavía débil en este punto, o sea, está simplemente estabilizado o gelificado por la acción de la diamina, sin haberse "curado" realmente a una condición de elevada resistencia a la tensión, debe tenerse cuidado de no romper el hilo y de no ejercer una tensión en grado tal que el hilo blando y circular tienda a distorsionarse o aplastarse al pasar por el rodillo de hilado. La parte inferior del rodillo de hilado, está sumergida en un baño de agua de lavado 21, con el resultado de que el residuo del baño de estabilización arrastrado por el hilo, se elimina por la acción de la película continuamente variable de agua de lavado, que el baño de lavado recibe de la superficie del rodillo de hilado. Para asegurar más aún el lavado completo, el hilo pasa a continuación por debajo de un rodillo adicional de lavado 22, parcialmente sumergido en un segundo baño de lavado 23. El rodillo de lavado adicional se impulsa a la misma velocidad del rodillo de hilado, o a una velocidad ligeramente inferior. El agua de lavado puede desde luego cambiarse continuamente o de modo intermitente, para el lavado eficaz. La turbulencia del agua de lavado sobre y en contacto con la superficie de los rodillos, asegura el arrastre eficaz y rápido de las trazas de baño de estabilización que el hilo contenía. Esta es una característica importante de este invento, especialmente en relación con los disolventes orgánicos adicionales del baño
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



- de estabilización de diamina acuosa, reactivos con los grupos isocianato del prepolímero, en grado tal que pueden bloquear o interferir el curado ulterior del hilo si se dejan permanecer en éste durante un período apreciable antes de experimentar el curado final. Por ejemplo, si el baño de estabilización contiene n-propanol o similar, como aditivo y si el hilo no se lava completamente y se deja transcurrir un período apreciable entre la estabilización y el curado final, se comprueba que el hilo no es susceptible del curado final por la acción del agua, posiblemente a causa de que el n-propanol ha tenido oportunidad suficiente para reaccionar con los grupos isocianato del prepolímero, haciendo con ello incapaz al polímero de ulterior curado.
- 5.
 - 10.
 - 15.

- Como se ha indicado, el curado puede realizarse por partidas o de modo continuo; este último representa una aplicación práctica especialmente preferida de este invento, a causa de su economía, rapidez y cualidades uniformemente elevadas asequibles en el producto de procedimiento continuo. Para el curado por partidas, al hilo se bobina en carretes que se someten luego a la acción del agua (en estado líquido o en forma de agua vaporizada o vapor), con preferencia bajo presión para prevenir cualquier tendencia a desarrollarse huecos en el hilo como resultado de la producción de dióxido de carbono que acompaña el curado por agua de un poliuretano. Para el curado continuo, el hilo se conduce continuamente a través de un baño de agua o atmósfera húmeda, por ejem-
- 20.
 - 25.
 - 30.



- plo sobre una correa transportadora que circule por debajo de agua, en un depósito alargado o pasa a través de una cámara en la que se mantiene una atmósfera apropiada, o el hilo puede llevarse, por carretes adecuados de avance del mismo, (parcial o completamente sumergidos en el baño de curado líquido y/o rodeado por una atmósfera de curado que contenga vapor o agua vaporizada y/o sometido a suaves pulverizaciones o rociados de agua) que sirven para almacenar y hacer avanzar el hilo mientras experimenta el curado, típicamente en forma de hebra única, bien a la presión atmosférica o superior. Este curado continuo puede realizarse durante el paso del hilo a través de uno o más baños que contengan agua, o a través de vapor u otra atmósfera húmeda, o a través de pulverizaciones que contengan agua, sucesiva o alternativamente, en cualquier orden deseado. Un método y un aparato preferidos para el manejo del hilo en el curado continuo, se describen en la solicitud pendiente nº de serie de Palizay y Cooper, presentada el
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.

se comprenderá que el curado final del hilo por la acción del agua, se realiza por reacción de ésta con los grupos isocianato libres, restantes del polímero, reacción que lleva al enlace cruzado del polímero a un estado sólido e insoluble de gran resistencia a la tensión, y elasticidad.

En la forma de este invento representada en la fig. 1, el hilo lavado pasa sobre un rodillo 25 cuya parte inferior gira en un baño 26 de material ligeramente ácido, tal como ácido acético acuoso al

- 25.
- 30.

30 MAY 1962



-19-277839

- 15%, u otro ácido graso soluble en agua, que sirve para neutralizar cualquier diamina restante del hilo (de acuerdo con la patente norteamericana 3.009.765 concedida a Slovin el 21 de noviembre de 1.961). El
5. baño 26 contiene también adecuadamente, un lubricante textil convencional (por ejemplo 5% de lubricante textil de aceite de silicona, en emulación o en forma soluble en agua), y un agente de mojadura (por ejemplo 0,5% de cualquier agente de mojadura convencional adecuado, tal como un agente de mojadura no-iónico).
10. El objeto de neutralizar la diamina es el impedir que el curado del hilo se realiza en demasiada proporción por la diamina (o sea el impedir que la diamina consuma demasiados de los grupos isocianato disponibles, dejando pocos de estos grupos, o ninguno, para la ulterior reacción con el agua), dado que un hilo de poliuretano predominantemente curado por la diamina, tendría propiedades físicas inferiores en comparación con el hilo de este invento altamente elastómero y resistente (elevada resistencia a la tensión) en el que el curado final se realiza por reacción con agua.
15. El hilo 17 se dispone a continuación en forma de paquete ó en un tambor 29. Para evitar que el hilo se someta a una tensión indebida (con el consiguiente aplastamiento o distorsión, si no ruptura) al bobinarse, el tambor 29 se hace girar a una velocidad no superior, o ligeramente inferior a la del rodillo de filatura 20. Por ejemplo, la velocidad periférica del rodillo de filatura puede ser clásicamente de 1 a 1,2 veces la velocidad de captación del
- 20.
- 25.
- 30.



277839

paquete o carrete. Entre el último rodillo de lavado 25 y el tambor 29, el hilo está prácticamente libre de tensión y se realiza en él una ligera contracción.

- El curado por partidas, puede realizarse sumergiendo una serie de paquetes o tambores 30 (fig. 3) que contienen el hili, en agua 31 contenida en un autoclave 32 mantenido a presión a una temperatura elevada, durante un período de tiempo apropiado. Frecuentemente, este curado por partida puede realizarse a temperaturas comprendidas entre 26,7 y 121°C durante un periodo de 15 minutos a 24 horas, a presiones de 0,7 a 17,5 kg/cm². El curado final, si se desea, puede realizarse parcialmente en el autoclave, y completarse luego en la atmósfera a temperaturas ambientes (existiendo humedad suficiente en el hilo y/o disponible en la atmósfera), o en un horno o estufa con una atmósfera calentada y/o humidificada. Convenientemente, el curado continuo se realiza a la presión atmosférica, corrientemente a temperatura elevada, por ejemplo, de 37,8 a 100°C. El periodo de conservación del hilo en la zona de curado, ha de ser suficiente para realizar, por lo menos, el curado parcial, y para este objeto se emplean corrientemente períodos de permanencia de 1 a 20 minutos, o más. El agua de curado, especialmente en las etapas iniciales del mismo, puede contener catalizadores o análogos. En las etapas finales el agua puede contener lubricantes y puede servir para dejar el hilo exento de ácido, etc., y el hilo curado puede enrollarse finalmente en un tambor. Los paquetes de hilo así obtenidos, pueden almacenarse a la temperatura ambiente, para avanzar más el curado, si es preciso, por la
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



acción del agua residual del hilo, durante un período de tiempo (por ejemplo 1 a 2 días). Si se desea, este almacenamiento puede reducirse a unos minutos o a un periodo de horas, realizándolo en una atmósfera húmeda a una temperatura elevada, (por ejemplo 60°C).

5. Debe indicarse que es conveniente reducir el tiempo entre el lavado del hilo y el curado final y, por esta razón, se prefiere corrientemente someter los paquetes al curado dentro de no más de 2 horas aproximadamente de la iniciación del devanado del paquete.

10. Se desea también subrayar que se ha comprobado que a veces resulta ventajoso disponer, en el agua utilizada para realizar el curado, una cantidad de material débilmente ácido, por ejemplo alrededor de 0,1 a 10% en peso de un ácido carboxílico orgánico, tal como el benzoico, el acético u otros ácidos carboxílicos solubles en agua. Se ha observado que esto tiene un efecto catalítico notable sobre el curado, permitiendo realizarlo con mayor rapidez y más comple-

15. tamente, para proporcionar un producto curado dotado de excelentes propiedades físicas, en un corto tiempo. Por ejemplo, la cantidad óptima de ácido acético para este objeto, es un 4 o 5%; el efecto acelerador des-

20. ciende a concentraciones inferiores o superiores. Análogamente, pueden utilizarse otros catalizadores en el curado con agua, tal como, por ejemplo, de 1 a 4% en peso de 1,2-dimetilimidazol, u otro imidazol, u otras aminas terciarias, tales como tetrametil-1,3-butano-

25. diamina; tetrametiletilenodiamina; N,N,N',N',N''-penta-

30. metildietilenodiamina; o 4-metilpiridina.



-22- 277839

El hilo curado puede secarse finalmente hasta un contenido de humedad predeterminada (corrientemente entre 0,5 y 2%) y volverse a bobinar, si es necesario, en carretes comerciales).

5. El hilo curado 49 (fig. 4), obtenido como se ha descrito, es notable por su uniformidad, comparado con el hilo análogamente obtenido por estabilización inicial en un baño de diamina pura acuosa, que no contenga el disolvente orgánico adicional, de acuerdo con este invento. El hilo obtenido, ofrece una retención perfeccionada de resistencia a la tensión en soluciones alcalinas calientes, comparado con el hilo de la técnica anterior. Acusa también una menor proporción de pérdida de resistencia en soluciones de blanqueo a base de cloro caliente. No se sabe si esta mejora en la resistencia a la degradación, se debe a un cambio en la naturaleza de la superficie, o solamente a la mayor uniformidad del hilo.

10. La "redondez" del hilo puede caracterizarse midiendo su "relación axil" que se define como la relación entre los diámetros máximo y mínimo de su sección transversal. Los hilos que tienen una relación axil de 1,5 o menos, se consideran prácticamente redondos o circulares en sección.

15. Dado que el hilo 49 se cura sucesivamente con diamina y con agua, puede representarse como dotado de una capa o envoltura exterior 50 en la superficie, en la que la mayoría del agente de curado combinado es la diamina, y un núcleo o centro interior 51 en el que la mayoría del agente curativo combinado es



el agua, pero debe tenerse presente que no existe necesariamente ninguna línea de separación entre estas zonas, y los curados respectivos por diamina y agua son fenómenos controlados de difusión que, probablemente,

5. se realizan en cierto grado en toda la sección transversal del hilo.

Los ejemplos siguientes, en los que todas las cantidades se expresan en peso, salvo indicación en contrario, servirán para aclarar la aplicación práctica de este invento, con mayor detalle.

10. EJEMPLO 1 - Se preparó un poliéster de un peso molecular de 2.100 y un valor de ácido de 0,7,

condensando una mezcla 70/30 de glicol etilénico y glicol propilénico 1,2 con ácido adípico; el glicol se utilizó en un ligero exceso molar para conseguir los grupos hidroxilo terminales. En el poliéster se dispersó el 10% de dióxido de titanio, para fines de pigmentación, por molturación en molino de pintura.

15. se calentaron 2.310 partes (1 mol) del poliéster, que contenía dióxido de titanio, a 55°C en un recipiente vidriada. provisto de agitador mecánico, un tubo de entrada de nitrógeno seco, un condensador y un termómetro. Se añadieron al poliéster 500 partes en peso (2 moles) de diisocianato de p,p'-difenilmetano

20. y la mezcla se calentó a 120°C. La calefacción se continuó a esta temperatura, durante 2 horas. Una masa de nitrógeno seco sobre la mezcla de reacción conservó la humedad atmosférica. El copolímero era de color blanco y tenía una viscosidad Brookfield de 9500

25. poises a 29,4°C.



El propolímero se expulsó, como se describe en la patente norteamericana 2.953.839, a razón de 2 cc/minuto, en el interior de un baño coagulante que contenía 2 partes de etileno diamina, 0,5 parte de agente de mojadura no-iónico (por ejemplo producto de condensación de metilfenil/óxido de etileno "Triton X-100), 62,5 partes de agua y 35 partes de n-propanol mantenido a 32,2°C. El diámetro de la abertura de la boquilla, era de 0,5 mm. La superficie de la corriente circular de líquido, se estabilizaba al estado sólido en cuanto entraba en el baño de estabilización. Un rodillo de filatura que giraba a una velocidad periférica de 90 m/minuto, situado a 25 cm de la boquilla servía para arrastrar el hilo redondo resultante, del baño de gelificación. El hilo se lavaba inmediatamente por completo con agua, para eliminar el n-propanol, y luego con ácido acético acuoso al 10%, para neutralizar cualquier diamina restante en dicho hilo, haciéndolo pasar alrededor de rodillos de lavado a una velocidad de 87 m/minuto. El hilo se enrollaba en un tambor a una velocidad de 84 m/minuto y se sumergía en agua a 66°C, sometido a una presión de 3,5 kg/cm² durante 2 horas, para curarlo por la acción del agua sobre el polímero. El diámetro del hilo era de 0,17 mm. Sus propiedades físicas, fueron las siguientes:

Resistencia a la tensión	560 kg/cm ²
Elongación	700%
Estabilización	20%
Relación axil	1,05

El hilo tenía una sección circular para todos los fi-



nes prácticos y un espesor y una sección transversal uniformes, en toda su longitud. Podía cubrirse con material textil y tratarse de otros modos y aprovecharse sin dificultad y sin formación de defectos.

5. El ejemplo anterior se repitió, excepto que se omitió el n-propanol. El hilo no se coaguló tan a la perfección, y el hilo final era de sección aplastada y no-uniforme. No podía cubrirse ni aprovecharse sin dificultades, a causa de la presencia de las faltas de uniformidad.

10. El ejemplo se repitió, excepto que el n-propanol no se separó por lavado del hilo, inmediatamente. El hilo no podía curarse adecuadamente con agua, posiblemente porque el no-propanol reaccionó con los grupos isocianatos disponibles, "bloqueando" así el curado.

Se repitió el ejemplo con metanol, etanol e isopropanol, en lugar del n-propanol, prácticamente con resultados equivalentes.

20. Se repitió el ejemplo, excepto que el agua utilizada final de curado, contenía 5% de ácido acético. El curado avanzó con notable rapidez. El ácido benzoico resultó especialmente eficaz para este objeto.

25. EJEMPLO 2 - Se repitió el ejemplo 1 hasta la etapa de lavado del hilo con ácido acético diluido para neutralizar la diamina, comprendida. El hilo se llevó a continuación a una superficie móvil de sostén, en la forma de filamento único y se hizo circular sobre dicha superficie sin retardo, a tra-

30.



277839

vés de un depósito de agua en ebullición. Se precisaron 4 minutos para que el hilo así sostenido atravesara el depósito, y durante este periodo el curado con agua se completó casi esencialmente. La sección transversal del hilo curado obtenido, era perfectamente circular (relación axil, 1.). No acusó tampoco trazas de irregularidades lineales. Las propiedades físicas fueron

5.	Tamaño	150 por pulgada
10.	Resistencia a la tensión	630 kg/cm ²
	Elongación	720%
	Estabilización	20%
	Módulo de "masaje" &	13,3 kg/cm ²

15. & tensión a la elongación de 300% en el ciclo de retorno, después de ocho deformaciones repetidas a la elongación de 600%.

20. EJEMPLO 3 - Se repitió el ejemplo 1, excepto que el diámetro de la abertura de la boquilla era de 0,76 mm, y la proporción de suministro del prepolímero, era de 5 cc/minuto y la velocidad del rodillo de filatura era de 51 m/minuto. La velocidad de los rodillos de lavado era de 49,5m/minutos y la velocidad del rodillo de bobinado era de 48 m/minuto.

25. El curado, fué como en el ejemplo 1. Las propiedades del hilo fueron

30.	Tamaño	75 por pulgada
	Resistencia a la tensión	700 kg/cm ²
	Elongación	750%
	Estabilización	20%
	Relación axil	1,1



EjemPlo 4 - se repitió el ejemplo 3, excepto que el hilo se curó continuamente a ebullición, en forma de filamento sencillo, más que de paquete bo- cinado. Las propiedades del hilo fueron

5.	Tamaño	75 por pulgada
	Resistencia a la tensión	770 kg/cm ²
	Elongación	700%
	Estabilización	15%
	Relación axil	1

10. EjemPlo 5 - En este ejemplo, el prepolimero estaba constituido a base de poliéter más que de poliester. Se calentó 1 mol de glicol polipropilénico (peso molecular alrededor de 2.000), durante una hora a 100°C, con alrededor de 2 moles de diisocianato de p,p'-difenilmetano. El hilo se preparó de este prepo- límero, como en el ejemplo 1. Las propiedades del hi- lo fueron:

15.	Tamaño	150 por pulgada
	Resistencia a la tensión	560 kg/cm ²
20.	Elongación	585%
	Estabilización	31%
	Módulo de masaje 300%	17,5kg/cm ²
	Relación axil	1.05

25. EjemPlo 6 - en este ejemplo, se empleó nuevamente el prepolímero usado en el ejemplo 5, utili- zándose sin embargo, el procedimiento del ejemplo 4, (o sea curado continuo de filamento único en agua, a una temperatura de 99°C) Las propiedades del hilo fueron

30.	Tamaño	75 por pulgada
-----	--------	----------------



Resistencia a la tensión	588 kg/cm ²
Elongación	570%
Estabilización	34%
Modulo de masaje	16,1 kg/cm ²
Relación axil	1

5.

EJEMPLO 7 - En este ejemplo, el prepolímero se basaba en otro poliéster, glicol politetrametilénico.

10.

Este con un peso molecular de 2.146, se molió al estado de pintura, con un 10% en peso de dióxido de titanio. Se calentaron a 60°C 2.361 g (1 mol) del glicol politetrametilénico que contenía dióxido de titanio, en un frasco de 3 bocas, provisto de agitador mecánico, un tubo de entrada de nitrógeno seco, un condensador y un termómetro. Se añadieron 487,5 g (1.95 moles) de diisocianato de p,p'-difenilmetano, y la mezcla se calentó a 95°C; la calefacción se continuó durante 100 minutos. Una masa de nitrógeno seco sobre la mezcla de reacción, evitó la humedad atmosférica. El prepolímero era de color blanco y tenía una viscosidad Brookfield de 8250 poises a 37,8°C. Este prepolímero se expulsó como en el ejemplo 1 al interior de un baño de estabilización que contenía 55 partes de n-propanol, 36,5 partes de agua, 8 partes de etileno-diamina y 0,5 parte de agente de mojado. El lavado y el curado se llevaron a cabo como en el ejemplo 1. Las propiedades del hilo fueron

15.

20.

25.

Tamaño	151"
Resistencia a la tensión	560 kg/cm ²
Elongación	580%
Estabilización	30%

30.



-29- 277839

modulo de masaje 17,5 kg/cm²
Relación axil 1

5. EJEMPLO 8 - El prepolímero descrito en el ejemplo 1, se expulsó al interior de una serie de soluciones disolvente orgánico/amina acuosa, prácticamente del mismo modo que en el ejemplo 1.

10. El baño contenía 77 partes de glicol etilénico, 22 partes de agua y 1 parte de etileno diamina, a 60°C. Las propiedades del hilo curado fueron: resistencia a la tensión 70kg/cm²; elongación 670%; estabilización 9%; relación axil 1,28.

15. El baño contenía 45 partes de metanol, 54 partes de agua y 1 parte de etileno diamina; temperatura 54°C; propiedades del hilo, resistencia a la tensión 616 kg/cm², elongación 745%; la sección transversal era circular.

20. El baño contenía 90 partes de isopropanol, 9 partes de agua y 1 parte de etileno diamina, a 54°C Resistencia a la tensión 385 kg/cm²; sección transversal circular.

El baño contenía 90 partes de n-butanol 9 partes de agua y 1 parte de etileno-diamina a 43°C; resistencia a la tensión 476 kg/cm², elongación 690%; sección transversal circular.

25. El baño contenía 88 partes de iso-butanol, 11 partes de agua, y 1 parte de etileno diamina, a 54°C. Resistencia a la tensión 406 kg/cm², elongación 690%; sección transversal circular.

30. El baño contenía una solución de etileno diamina en agua a 54°C=Resistencia a la tensión 486,5

30



-30-277839

kg/cm², elongación 665%; sección transversal aplastada e irregular (demostrando así los inferiores resultados obtenidos cuando el aditivo disolvente orgánico del invento se omite).

5. El baño contenía 76 partes de metoxi-triglicol, 23,5 partes de agua, 0,5 parte de etileno diamina a 54°C. Resistencia a la tensión 427 kg/cm², elongación 675%; sección transversal circular.

10. El baño contenía 40 partes de metoxi-triglicol, 16 partes de n-propanol, 43 partes de agua con 1 parte de etileno-diamina a 54°C. Resistencia a la tensión 413 kg/cm²; elongación 567%; sección transversal circular.

15. El baño contenía 77 partes de glicol dietilénico, 22 partes de agua, y 1 parte de etileno-diamina, a 54°C. Resistencia a la tensión 406 kg/cm²; elongación, 665%; relación axil 1.3.

20. El baño contenía 41 partes de glicol dietilénico, 16 partes de n-propanol 42 partes en agua y, 1 parte de etileno-diamina a 54°C. Resistencia a la tensión, 532 kg/cm², elongación 685%; relación axil 1.2.

25. El baño contenía 80 partes de glicol trietilénico, 5 partes de n-propanol, 14 partes de agua y 1 parte de etilendiamina a 54°C; resistencia a la tensión 371 kg/cm², elongación 670%, sección transversal circular.

30. El baño contenía 20 partes de tetrahidropiran-2-metanol, 79,5 partes de agua, 0,5 parte de etileno-diamina a 54°C; resistencia a la tensión 630 kg/cm² elongación 705%; sección transversal circular.



-31- 277839

El baño contenía 50 partes de "Etil carbitol", 49,5 partes de agua, y 0,5 parte de etileno-diamina a 54°C. Resistencia a la tensión 693 kg/cm²; elongación 700%; sección transversal circular.

5. El baño contenía 48 partes de "Etil Cello-solve", 51,5 partes de agua, y 0,5 parte de etileno diamina a 54°C. Resistencia a la tensión 469 kg/cm²; elongación 570%; sección transversal circular.

10. El baño tenía 50 partes de alcohol tetra-hidrofurfurílico, 49,5 partes de agua, 0,5 parte de etileno-diamina a 49°C; resistencia a la tensión, 455 kg/cm² elongación, 665%, sección transversal circular.

EJEMPLO 9 - Se expulsó el prepolímero del Ejemplo 1, al interior de un baño que contenía 50 partes de n-propanol y 50 partes de agua a 49°C, esencialmente del mismo modo que en el Ejemplo 1. Se varió el agente básico acuoso de coagulación.

15. El agente de coagulación era 1 parte de 1,3-diaminopropano. Resistencia a la tensión 413 kg/cm², elongación 675%; relación axial, 1,12.

El agente coagulante era 2 partes de 1,6-hexadamina, resistencia a la tensión 434 kg/cm², elongación 690%; sección transversal circular.

20. EJEMPLO 10 - Se repitió el Ejemplo 1, excepto el baño coagulante acuoso contenía 35 partes de alcohol butílico terciario, en lugar de n-propanol, y 1 parte de etileno diamina, y se conservaba a 26,7°C. El hilo tenía una sección transversal circular, una resistencia a la tensión de 672 kg/cm² y una elongación de 730%.

25.

30.



El empleo de alcohol butílico terciario como aditivo disolvente orgánico en el baño de estabilización de amina, representa una práctica muy preferida de este invento.

- 5. EJEMPLO 11 - Se repitió el Ejemplo 1, utilizando distintos baños de estabilización, de las composiciones indicadas en la tabla siguiente, con excelentes resultados.

Composiciones de los baños acuosos de estabilización
(Partes)

	<u>Glicol</u>	<u>Alcohol butílico terciario</u>	<u>Agua</u>	<u>Etileno-diamina</u>
10.	16 "metil carbitol	12	70.5	1-1/2
	14 "Butil carbitol	15	69.5	1-1/2
15.	16 metoxi-triglicol	12	70.5	1-1/2
	14 2-metil 2,4-penta-nodiol	12	70.5	1-1/2
	29 "Butil carbitol	-	69.5	1-1/2
20.	28 2-metil-2,4-penta-nodiol	-	70.5	1-1/2

Las combinaciones de glicoles con monoalcoholes terciarios, representan una forma muy preferida de aplicación de este invento.

- 25. Se desea hacer constar que el aparente refuerzo de la acción de coagulación del baño acuoso de diamina, obtenido agregando al mismo un monoalcohol o un glicol, de acuerdo con este invento, es completamente inesperado, en vista del hecho de que estos monoalcoholes, glicoles, y mezclas de los mismos son, por
- 30.

30 km.



277839

sí mismos, incapaces de producir la estabilización inicial del prepolímero de poliuretano líquido, si se emplean en un baño acuoso que no contenga el agente estabilizador de la diamina.

5. Se desea subrayar que el hilo de sección circular y uniforme de este invento, se caracteriza por la posibilidad de cubrirse con un material textil sin la formación indeseable de torcidos con los ensortijamientos consiguientes, e irregularidades análogas.
10. Se reducen al mínimo las roturas durante las operaciones de cobertura y terminado. El hilo de este invento circula uniformemente a través del equipo de tejido y torcido, sin necesidad de lubricación excesiva. Estos resultados perfeccionados, se hacen posibles por el
15. empleo, en el baño acuoso de estabilización de la amina, de un disolvente orgánico elegido del grupo constituido por monoalcoholes, glicoles y mezclas de los mismos, como se ha descrito, para dar lugar a la resistencia inicial en húmedo del hilo recién coagulado,
20. en forma circular, de tal modo que puede realizarse el lavado adicional y las etapas de curado, sin distorsión del filamento.

N O T A

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento
30. se refiere a una Solicitud de Patente presentada en



277839

Norteamérica con fecha 13 de julio de 1.961, nº123617
 accogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UN MATERIAL FILAMENTOSO"; caracterizándose por lo siguiente:

5.

1 - Procedimiento de obtención de un material filamentoso - de la clase en que una corriente

10.

de un polímero de poliuretano líquido, de grupos isocianato terminales, se expulsa al interior de un baño acuoso de diamina alifática diprimaria, para realizar una estabilización inicial del material expulsado, en forma de filamento, y éste se cura a continuación por la acción del agua - caracterizado por disponer en el baño de estabilización un disolvente orgánico elegido del grupo constituido por monoalcoholes de 1 a 8 átomos de carbono, glicoles de 2 a 10 átomos de carbono, y mezclas de los mismos.

15.

2 - Procedimiento, según reivindicación 1,

20.

caracterizado porque el hilo se lava inmediatamente después de dicha estabilización inicial, para eliminar del mismo el disolvente orgánico citado.

3 - Procedimiento, según reivindicación 1,

25.

caracterizado porque el baño de estabilización contiene también agua.

4 - Procedimiento, según reivindicación

1, caracterizado porque el monoalcohol citado es un alcohol butílico terciario.

30.

5- Procedimiento, según reivindicación 1 ó 3



30

277839

caracterizado porque después de la estabilización inicial de la corriente expulsada en forma de filamento, y antes del curado final con agua, se hace pasar el filamento por encima de un rodillo de filatura que

5. gira a una velocidad periférica de 2 a 8 veces la velocidad de expulsión del filamento, para llevar a cabo la filatura de ésta a una velocidad de filatura definida, se lava inmediatamente el filamento para eliminar cualquier residuo del baño de estabilización líquido del mismo, y se enrolla el filamento en un paquete, a una velocidad de enrollado definida; la mencionada velocidad de filatura es de 1 a 1,2 veces la velocidad de enrollamiento.

10.

6 - Procedimiento, según reivindicación 1, caracterizado porque el agua para el curado final del filamento, contiene de 0,1 a 10% en peso de un ácido carboxílico orgánico.

15.

7 - Procedimiento de obtención de un material filamentosos, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

20.

Esta Memoria consta de treinta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 1902
 UNITED STATES RUBBER COMPANY
 GÓMEZ ACEBO Y MORA

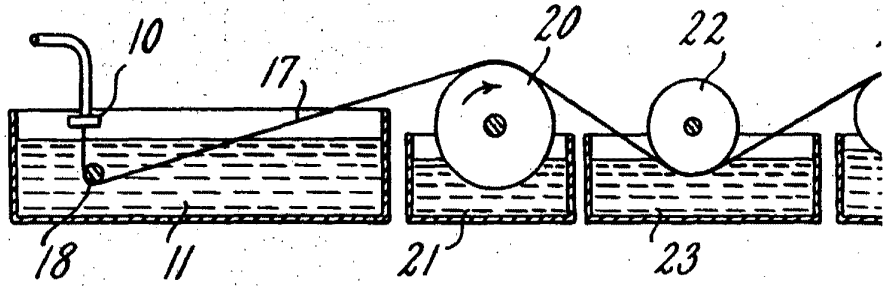


Fig-1

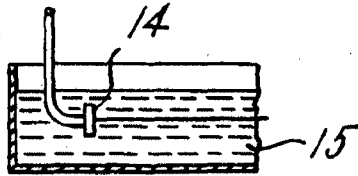


Fig-2

ESCALA VARIABLE



277839

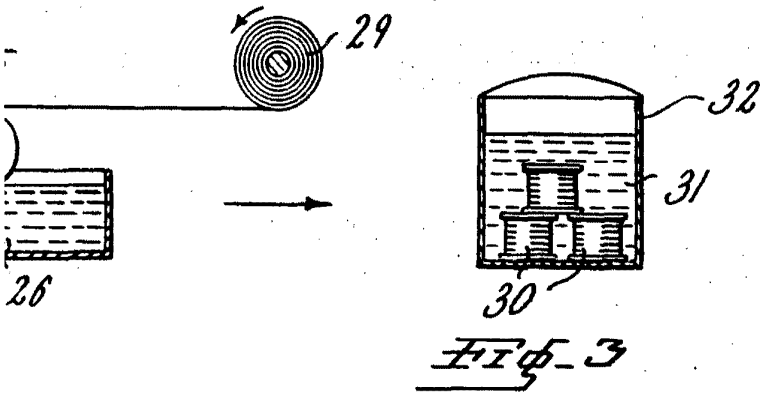


Fig-3

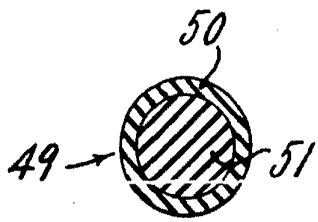


Fig-4

Madrid,

MAY 1962

REDO Y MODELO