

MG.

Caso: NS 143

284171

- 9 ENE.



P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

a favor de

LA SEDA DE BARCELONA, S. A. - de nacionalidad española -
domiciliada en Avda. José Antonio Primo de Rivera, nº 654
BARCELONA.

por:

"Procedimiento para la obtención de materias filamentosas
orientables, de elevados módulo inicial y tenacidad".

-----:oOo:-----

M e m o r i a D e s c r i p t i v a

La presente patente se refiere a un proce-
dimiento para la obtención de materias filamentosas orien-
tables, de elevados módulo inicial y tenacidad, a partir



de polímeros lineales totalmente sintéticos.

Actualmente ha aumentado en gran manera el empleo del vidrio en la preparación de fibras. Las fibras de vidrio están seleccionadas para usos diversos debido a su elevada tenacidad (6.3 a 6.9 g/den), elevado módulo inicial (aprox. 330 g/den) y a su buena estabilidad térmica. No obstante, dichas fibras no son apropiadas para diversos usos, p.e. materias textiles, por su densidad relativamente alta y por su fragilidad. Además, es sobradamente conocida la débil resistencia del vidrio a la fatiga.

Es por ello que se ha intentado obtener fibras totalmente organo-sintéticas con una densidad inferior a la del vidrio y una elevada resistencia a la fatiga. Sin embargo, hasta ahora dichos intentos no han tenido un éxito completo ya que dichas características deseadas, solo se han logrado sacrificando otras propiedades físicas de tanto interés como son la tenacidad, el módulo inicial y la estabilidad térmica.

Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que pueden prepararse mediante selección apropiada de un material polímero orgánico completamente sintético y un simple tratamiento de las fibras de él obtenidas. Estas nuevas fibras no sólo tienen un módulo del mismo orden que el de las fibras de vidrio, sino que también poseen una tenacidad elevada, una resistencia a la fatiga excelente y una densidad relativamente baja.

Los materiales filamentosos orientados de polímeros orgánicos lineales totalmente sintéticos obtenidos según el procedimiento de la presente patente,

284171



5 poseen unidades periódicas que comprenden grupos cíclicos conectados por enlaces funcionales; dichos polímeros tienen una temperatura de transición cristalina, T_c , de al menos 180°C , y un módulo sónico inicial, E_s , de al menos 50 g/den (determinado sobre el hilo); los materiales filamentosos tienen, a la temperatura ambiente, una tenacidad de al menos 9 g/den, y un módulo inicial de al menos 180 g/den. Dichos polímeros pueden denominarse "polímeros de cadena rígida" en relación con la relativa inflexibilidad de la cadena molecular. Estos nuevos materiales filamentosos se obtienen mediante un proceso que comprende el estiraje del material filamentosos mientras el polímero está en una condición substancialmente amorfa, a una temperatura por encima de la temperatura de transición cristalina y por debajo de su punto de fusión.

10

15

Para los fines de la presente patente, los parámetros antedichos, E_s y T_c , definen: E_s es el módulo sónico expresado en g/den para el polímero completamente sin orientar y es igual a 11.3 veces c^2 , siendo c la velocidad del sonido en el polímero medida en km/seg. a 26°C y a una humedad relativa de 30% a 70%. Para dichos polímeros, c se mide sobre un hilo del polímero puro y sin orientar a una frecuencia de 10 Kc en 60 c.p.s. T_c es la temperatura correspondiente al punto de inflexión principal en el módulo sónico inicial E_s tomado de diagramas de E_s frente una temperatura T . Usualmente es justo por debajo de la temperatura de cristalización. Los valores obtenidos para T_c cuando se mide según se ha indicado más arriba, coinciden substancialmente con mediciones no

20

25

30

284171



acústicas si se toma en debida consideración la diferencia en la escala de tiempos de observación de varios métodos de determinación.

5 La estructura específica de los grupos cíclicos u otros grupos que puedan incluirse en la cadena del polímero orgánico, no es limitativa. Sólo aquellos polímeros que tienen cadenas rígidas con fuertes fuerzas entre cadena, satisfacen los requerimientos de una T_0 de al menos 180°C y un E_g de al menos 50 g/den.

10 En la práctica del procedimiento de la presente patente se selecciona facilmente un material polímero apropiado de la clase de polímeros con una temperatura de transición cristalina, T_0 , de al menos 180°C , y un módulo sónico inicial, E_g , de al menos 50 g/den.

15 El polímero puede elaborarse en forma de material filamentososo mediante cualquier proceso en si conocido. El estiraje puede llevarse a cabo usando un aparato corriente; no obstante, el estiraje se efectuará a una temperatura en la que la proporción de orientación exceda

20 substancialmente a la proporción de cristalización, p.e. mientras el polímero está en una condición substancialmente plástica y amorfa. Esta temperatura estará dentro del recorrido comprendido entre la temperatura de transición cristalina, T_0 , y la temperatura de fusión del material

25 polímero. Como es natural, la temperatura seleccionada deberá ser una a la cual pueda efectuarse la orientación del polímero, y además, en el caso de polímeros propensos a descomponerse antes de la fusión, la temperatura deberá estar por debajo del punto de descomposición.

30 Puede determinarse facilmente la tempera-

284171



5 tura preferida de estiraje para un material particular, observando el porcentaje de orientación molecular del material estirado a diferentes temperaturas. La cantidad de orientación introducida por estiraje del material filamentososo puede variar, como es natural, con el material polímero específico, no obstante, generalmente se ha visto que es necesaria una orientación molecular de al menos, un 60% a 70%, al objeto de obtener los productos según la presente patente.

10 El procedimiento de esta patente se ilustra a continuación con unos ejemplos, que no deberán considerarse, limitativos. En los ejemplos, las tenacidades y módulos que se citan han sido medidos mediante un dinamómetro Instron con un calibre de 1-pulgada de longitud y una proporción de alargamiento de un 10% por minuto. Los
15 datos resultantes se basan en las 3 a 20 roturas de filamento para obtener propiedades promedio a una humedad relativa de un 65% y a una temperatura de 21°C. La resistencia a la fatiga de las muestras se determinó pasando 21 fibras sobre un alambre de acero de 3 mm. de diámetro, asegurando un extremo de cada fibra a una pinza que puede girar 180° alrededor del eje mayor del alambre, y atando un peso igual a 0,6 g/den. a cada una de las fibras.
20 Se completa un ciclo cada vez que la pinza gira 180° por lo que se desenrollan las fibras del alambre y cuelgan libremente suspendidas de la pinza. El otro ciclo se completa cuando la pinza gira 180° en dirección opuesta, rearrollándose las fibras alrededor del alambre. El número total de ciclos al tiempo que se han roto 11 de
25 las 21 fibras, es la resistencia a la fatiga.
30

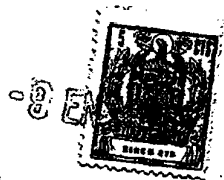


La resistencia a la abrasión de las fibras se determina asegurando en un bastidor, un haz de fibras de título total igual a 3500 den bajo una tensión de 4 libras. Las fibras se pasan, arriba y abajo, sobre un borde de zafiro, hasta que todas las fibras se han roto. El número total de ciclos registrados en los ejemplos, representan el número promedio de ciclos antes de la rotura para 5 muestras.

EJEMPLO I

En un mezclador grande Waring se introdujo una solución de 22,2 gramos de bi-fenileno-4,4'-diisocianato en 1000 cc. de dimetilformamida a 70°C. Con agitación vigorosa, se añadió una solución de 112,2 gramos de 2,5 dimetilpiperazina en 1000 cc. de dimetilformamida a 70°C. La polimerización avanzó rápidamente para dar un gel claro de color paja; la temperatura subió a unos 90°C, continuándose la agitación durante unos 5 minutos. La solución gelificada se mantuvo durante algún tiempo a 50°-100°C, al objeto de degradar termicamente el polímero a un peso molecular al cual se forma una solución clara libre del gel (en este caso particular a una viscosidad natural de 2.48 en dimetilformamida). La solución se centrifugó para separar las burbujas gaseosas y se traspasó a una caldera de hilar mantenida a 60°C.

La solución se expulsó hacia abajo a través de una hilera de 20 orificios de 0,13 mm. de diámetro y a una temperatura de 112°C. La cabeza y adaptador estaban a una temperatura de 120°C y el caudal era de 8.76 cc/min. a una presión de 14,5 kg/cm². La temperatura del aire entrante era de 195°C con una columna de temperaturas



de 190°C en su ápice, cerca de la hilera, y de 250°C en el fondo. El hilo recién hilado se recogía con un factor de estiraje de 4. Su sección transversal era uniforme y tenía la forma de una habichuela alargada. A continuación se detallan las propiedades del hilo.

5

TABLA 1

Propiedades

Viscosidad natural en dimetilformamida a 30°C	2.13
Tenacidad	2.7 g/den
Alargamiento	36%
Módulo inicial	52 g/den
Módulo sónico E_s	72 g/den
Temperatura de transición cristalina	250°C

10

Este hilo sin orientar se estiró 1.80X sobre una placa a 285°C.

15

Las propiedades del hilo estirado fueron:

TABLA 2

Tenacidad	9.9 g/den
Alargamiento	5.2 %
Módulo inicial	291 g/den
Orientación molecular	81 %

20

La orientación molecular se midió acústicamente de acuerdo con la fórmula:

$$M = 100 \left(1 - \frac{E_s}{E} \right)$$

25

en la que E es el módulo sónico del ejemplo.

EJEMPLO II

La muestra de material filamentosa del Ejemplo I se estiró, tal como se explica a continuación, por procedimientos distintos del Ejemplo precedente:



a) El filamento se estiró 2.28X a través de un baño de aire de unos 35 cm. de largo y a una temperatura de 325°C. La velocidad de entrada era de unos 9 m/min.

5

b) El filamento se estiró 2.28X a través de un baño de aire de unos 35 cm. de largo y a una temperatura de 325°C. La velocidad de entrada era de unos 63 m/min.

10

c) El filamento se estiró 2.5X a través de un baño de aire de unos 35 cm. de largo y a una temperatura de 308°C. La velocidad de entrada era de unos 27 m/min.

15

d) El filamento se estiró 2.7X sobre una placa de 5 cm. de longitud calentada a una temperatura de perfil curvilíneo. La velocidad de entrada era de unos 27 m/min. y la temperatura máxima de la placa era de 320°C.

Las propiedades se dan en la Tabla 3.

TABLA 3

	Tenacidad <u>g/den</u>	Alargamiento <u>%</u>	Módulo inicial <u>%</u>
20 a)	9.4	4.8	278
b)	9.5	6.3	243
c)	10.8	5.2	300
d)	12.0	5.5	308

EJEMPLO III

25

En este ejemplo se muestra la influencia de la temperatura de estiraje sobre las propiedades finales de la fibra. Un filamento, obtenido según el Ejemplo I, con unas características iniciales de tenacidad 1,9 g/den. alargamiento 35%, y un módulo inicial de 48 g/den.,

284171



se estiró a varias temperaturas, bajo condiciones iguales, a saber: velocidad de entrada 9 m/min., longitud de la placa 0.5 m. proporción de estirado 2.6X. Se empleó una temperatura de perfil curvilíneo. Las propiedades del hilo obtenido fueron las siguientes:

5

TABLA IV

Temp. máx. de la placa	Tenacidad g/den.	Alargamiento %	Módulo inicial g/den.	Orientación molecular %
295°C	7.8	4.2	256	90
305 "	7.6	4.0	274	84
325 "	8.1	4.2	253	93
335 "	10.-	5.0	262	90

10

EJEMPLO IV

Se repitió el ensayo de más arriba con los mismos factores constantes, pero con un filamento recién hilado de 2,5 g/den. de tenacidad, 36% de alargamiento y 45 g/den. de módulo inicial.

15

TABLA 5

Temp. máx. de la placa °C	Tenacidad g/den.	Alargamiento %	Módulo inicial g/den.	Orientación molecular %
295	9.6	5.3	242	88
305	10.4	5.2	279	82
315	10.2	5.2	271	85
325	8.9	4.4	277	90
335	9.3	3.5	265	83

20

25

Estirando a varias humedades relativas ambiente, no se observaron resultados diferentes, ya que a dichas temperaturas de estiraje toda la humedad que pueda tener la fibra se pierde por evaporación y por tanto no actua sobre la plastización del polímero.

30



Los filamentos preparados según este ejemplo demuestran que son estables a la acción del agua hirviente, al envejecimiento y a una intensa irradiación electrónica. Poseen una buena estabilidad térmica para un corto periodo, buena estabilidad dimensional aún bajo carga y temperatura elevada, buenas características en estado húmedo y caliente y satisfactorias características de recuperación. Las propiedades transversales son bajas si se las compara con las longitudinales, pero están en un nivel satisfactorio si se las compara con las propiedades correspondientes de otros filamentos sintéticos y a un sorprendente alto nivel, cuando se comparan con las del vidrio.

Si se comparan las resistencias a la fatiga y a la abrasión de dichos filamentos con las correspondientes del vidrio (el único material similar en cuanto a su comportamiento tensil), los valores son sorprendentemente elevados. Dichos filamentos presentan, también distintamente al vidrio, buenos valores de recuperación de humedad, comparables a los de la seda y algodón.

Las propiedades físicas después de tratar con agua hirviente, las muestras de la Tbla 5, estiradas sobre una placa calentada a una temperatura de 305°C, son las siguientes:

	<u>TABLA 6</u>	
25	Tenacidad a 21°C	10.4 g/den.
	Alargamiento a 21°C	5.2%
	Módulo inicial a 21°C	279 g/den.
	Orientación molecular	82 %
30	Tenacidad húmeda a 21°C	6.8 g/den.

284171



	Alargamiento húmedo a 21°C	3.9 %
	Módulo inicial a 21°C	265 g/den.
	Tenacidad húmeda a 90°C	4.1 g/den.
	Alargamiento húmedo a 90°C	3.2 %
5	Módulo inicial húmedo a 90°C	163 g/den.
	Recuperación tensil a un 3% de alargamiento	76 %
	Resistencia a la fatiga	3081 ciclos
	Resistencia a la abrasión	50 ciclos

Después de exponer los filamentos 48 horas a una temp. de 118°C, la tenacidad solo se redujo en un 10%, y el alargamiento sólo en un 6%, mientras aumentaba ligeramente el módulo inicial.

Las siguientes Tablas contienen una lista de varios de los polímeros comerciales más conocidos así como de otras composiciones polímeras las cuales ayudan a esclarecer críticamente los valores para T_c y E_s en la obtención de productos según el procedimiento de la presente patente. Con dicho procedimiento pueden obtenerse filamentos con una tenacidad de al menos 9 g/den. y un módulo inicial de al menos 180 g/den. a partir de los polímeros que se reseñan en la Tabla siguiente:

TABLA 7

A partir del polímero resultante de	E_s g/den.	T_c °C
25 m-feniléndiamina y ácido isoftálico	51	273
1,4 ciclohexano dioxima y bifenileno-4,4'-disocianato	51	210
3,3'-dimetil-4,4'-diaminobifenileno y ácido isoftálico	58	253
tetrametilpiperazina y 3,3'-dimetil-4,4'-disocianatobifenileno	60	190

284171



	2,5-dimetil-N,N'-diaminopiperazina y ácido isoftálico	61	244
	2,5-dimetilpiperazina y bifenileno-4,4'-diisocianato	72	250
	2,5-dimetil-N,N'-diaminopiperazina y ácido bibenzoico	78	215
5	2,5-dimetilpiperazina y 3,3-dimetil-4,4'-diisocianatobifenileno	84	205
	2,5-dimetilpiperazina y fenileno-1,3-diisocianato	50	206

En cambio no pueden obtenerse filamentos con dichas características, con alguno de los polímeros de la lista siguiente, algunos de ellos muy conocidos.

TABLA 8

	<u>Polímero</u>	<u>E_s</u> <u>g/den.</u>	<u>T_c</u> <u>°C</u>
	Goma natural	1-2	-73
	Poliamida-6	18	40
15	Poliamida-66	21	50
	Poliacrilonitrilo	25	73
	Poliamida de 2,5-dimetilpiperazina y ácido tereftálico	27	292
	Poliamida de bis-(4-aminociclohexil) metano y ácido tereftálico	30	220
20	Poliamida de 2,5-dimetilpiperazina y ácido adípico	36	90
	Poliamida de piperazina y ácido hexahidrotereftálico	41	300
	Poli(etileno o tereftálico de)	24	68

La tabla precedente señala el notable contraste del módulo sónico de los polímeros orientados y sus temperaturas de transición cristalina, si se les compara con los polímeros sin orientar de la Tabla 4.

En el ejemplo II, la expresión "temperatura de perfil curvilíneo" se refiere a una temperatura de perfil no-uniforme a lo largo de la placa sobre la cual



se estira el filamento.

284171

5 Se ha demostrado que una combinación de un módulo inicial y una tenacidad muy elevada pueden ser desarrollados en una fibra hecha a partir de un polímero de cadena rígida y que la temperatura de transi-
oión cristalina T_c , juntamente con el módulo sónico E_g , son características para seleccionar el polímero. En general, estas fibras tienen una densidad inferior a unos 1.3 g/cc., comparada con la de 2.5 g/cc del vidrio.

10 Los máximos estirajes alcanzados en la obtención de las fibras según el procedimiento de esta patente, son relativamente bajos, variando con el tipo de polímero que se estira, seleccionándose un estiraje lo suficientemente elevado para obtener una orientación to-
15 tal. Las condiciones de estiraje pueden variar algo con materiales diferentes.

20 El estiraje puede efectuarse p.e. pasando la fibra sobre o cerca de una varilla, rodillo o placa calentados. Aunque se requieren tiempos limitados para los procesos de orientación y cristalización, la perma-
nencia variable de la fibra en la zona calentada de esti-
raje de la varilla o placa, puede afectar seriamente a las propiedades de la fibra, p.e. un estiraje adicional, que puede tener lugar más allá del punto de estiraje,
25 puede perderse en el estiraje con varilla, ya que es corto el tiempo transcurrido bajo una tensión de estiraje a una temperatura elevada. Las fibras que pasan sobre placa calentada, permanecen mucho más tiempo bajo tensión de estiraje a la temperatura de estiraje.

30 En una variante del procedimiento de la



5 presente patente, la fibra se estira sobre una placa ca-
lentada a una temperatura de perfil curvilíneo con una
temperatura máxima apropiada. Usando una temperatura de
perfil curvilíneo, la fibra se aproxima gradualmente a la
temperatura máxima permitiendo la orientación de las ca-
denas moleculares antes de que tenga lugar una cristali-
zación apreciable. No obstante, se ha comprobado que la
cristalinidad no es un distintivo de los productos ela-
borados según la presente patente, ya que los materiales
10 polímeros que no cristalizan pueden caer dentro de los
parámetros E_g y T_0 , previamente fijados, pudiendo usarse
en el procedimiento de la patente.

15 De todo lo antedicho, se deduce que el es-
tiraje con placa calentada deberá preferirse para desarro-
llar al máximo las propiedades físicas. No obstante, el
estiraje con varilla puede dar resultados excelentes quan-
do se requiere para la fibra un breve tiempo de permanen-
cia a una cierta temperatura de estiraje óptima. También,
las ventajas de una temperatura de perfil curvilíneo pue-
den lograrse en estiraje con varilla, usando una plurali-
20 dad de varillas calentadas individualmente para dar un per-
fil de temperatura similar en todo el transcurso del esti-
rado. Un estiraje en aire caliente también comunica bue-
nas propiedades a la fibra, pero lograr una temperatura
de perfil particular con aire caliente, requiere un equipo
25 más complicado.

30 Las propiedades críticas de los polímeros
que permiten la producción de materiales filamentosos
con una tenacidad y rigidez características de los pro-
ductos obtenidos según el procedimiento de esta patente,

284171



se han establecido claramente en los párrafos anteriores. Además de aquellos polímeros ya citados, pueden también seleccionarse polímeros y copolímeros, de otras poliureas y poliamidas, como p.e. polisulfonamidas, poliésteres, poliuretanos, poliésteramidas y policarbodiimidas, en los que las unidades periódicas consistan de grupos cíclicos unidos por varios enlaces funcionales, dando polímeros de cadena rígida poseedores de fuertes fuerzas entre cadenas. Los grupos cíclicos pueden ser carboxílicos o heterocíclicos y los enlaces funcionales, cualquiera de los que comúnmente aparecen en polímeros de alto peso molecular.

Las fibras obtenidas según el procedimiento de esta patente no solo son apropiadas para muchas aplicaciones en las que las fibras de vidrio han sido hasta ahora los únicos materiales apropiados y útiles, sino que también pueden emplearse en aplicaciones en las que se requieren una fibra de baja densidad de gran resistencia a la fatiga. Dichas fibras son útiles para el refuerzo de plásticos, particularmente cuando es importante el peso ligero de los objetos. Entre otros usos, las nuevas fibras son útiles en forma de esterillas, género de punto, tejidos y ropas impermeables. Otro uso importante es el destinado a armadura del cuerpo humano en la que son necesarias una rigidez y tenacidad así como una resistencia al impacto. En general, estas nuevas fibras pueden usarse en aplicaciones en las que son necesarias unas elevadas tenacidad y resistencia a la deformación y buena estabilidad bajo carga.



N O T A

Se reivindica como objeto de esta patente de introducción:

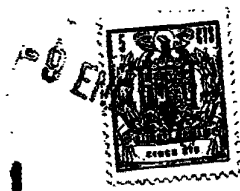
5 1.- Procedimiento para la preparación de materias filamentosas orientables, de elevados módulo inicial y tenacidad, a partir de polímeros orgánicos lineales totalmente sintéticos, caracterizado por expulsar el polímero en forma de filamentos, a través de al menos un orificio; estirar el material filamentoso obtenido, mientras el polímero está, substancialmente, en condición 10 plástica amorfa a una temperatura por encima de su temperatura de transición cristalina y por debajo de su temperatura de fusión.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por estirar el material filamentoso mientras pasa a través de una zona calentada a una temperatura de perfil curvilíneo, cuyo máximo está por encima de la temperatura de transición cristalina y por debajo de la temperatura de fusión del material polímero.

20 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado por emplear un polímero poseedor de unidades periódicas con grupos cíclicos unidos por enlaces funcionales, de una temperatura de transición cristalina de al menos 180°C, un módulo sónico inicial de al menos, 25 50 gramos por denier, determinado sobre la fibra hilada, la cual tiene una tenacidad, a la temperatura ambiente, de al menos 8 gramos por denier y un módulo inicial de al menos 180 gramos por denier.

30 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por emplear una poliurea.

284171



5.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por emplear una poliamida.

5 6.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado en que la poliurea es un producto de reacción de 2,5-dimetilpiperazina y un diisocianato.

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado en que el diisocianato es 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianato bifenileno.

10 8.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado en que la poliamida es un producto de reacción de 3,3'-dimetil-4,4'-diaminobifenileno y ácido isoftálico.

15 9.- Procedimiento para la obtención de materias filamentosas orientables, de elevados módulos inicial y tenacidad.

Esta memoria consta de diecisiete páginas escritas por una sola cara.

BARCELONA, - 9 ENE 1963

P. A.

