

26 JUN 1963

P. 24.648

P 44



289367

289367

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

a nombre de ALGEMENE KUNSTZIJDE UNIE N.V., entidad holandesa,
establecida en Velperweg 76, Arnhem, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA DAR DE MANERA CONTROLADA MEJORES
CARACTERISTICAS MECANICAS A LOS HILOS DE RAYON DE GRAN
TENACIDAD"

La presente invención se refiere a materia-
les textiles de refuerzo para artículos de caucho (elastóme-
ros naturales y sintéticos) o de material plástico, como,
por ejemplo, cubiertas de neumático, correas trapezoidales
5 y otras correas de transmisión, transportadores de banda
sin fin, tubos flexibles, escaleras móviles y otros.

La historia de tales materiales de refuerzo
comienza con la adopción de fibras naturales, como, por ejem-
plo, algodón, sustituidas luego por el rayón, particularmente
10 debido a la continuidad de los filamentos que constituyen



este material y a la posibilidad de graduar a voluntad el número de denier de dichos filamentos con arreglo a las diversas necesidades. El empleo de filamentos de rayón hilados y cableados en artículos de estructura mixta, a saber, constituidos por materias textiles y caucho, y las cada vez más rígidas características de trabajo que de ellos se exigen, han dado lugar a la necesidad de mejorar todo lo posible la tenacidad del rayón.

En la técnica del ramo se han venido desarrollando diversos tipos de rayón. El llamado "rayón de gran acidez", obtenido por coagulación de la viscosa en una solución acuosa de ácido sulfúrico al 10-11% y con poco estirado, tiene en general una carga de rotura (tenacidad) menor de 4,3 g/d (gramos por denier). Además, existen los llamados "superrayones" o "rayones de gran tenacidad", que pueden obtenerse por lenta coagulación de xantato en un baño sulfúrico muy diluido y que tienen grados de estirado relativamente altos, respecto a los cuales las cargas de rotura son notablemente superiores. Dichas cargas de rotura varían de 5,2 g/d en el caso del superrayón I a 6,5 g/d en el caso del superrayón IV.

Desde el punto de vista químico y cristalográfico, la celulosa que constituye el rayón de gran acidez tiene cristalitas relativamente grandes, una reactividad química relativamente limitada y se conoce como "celulosa de núcleo"; absorbe más bien con lentitud la humedad ambiente, pero se hincha considerablemente en agua. Por el contrario, en los superrayones, la masa celulósica está dividida en un elevadísimo número de pequeños cristalitas que tienen una reactividad química relativamente alta



7
("celulosa pelicular"); absorbe la humedad ambiente más rápidamente que el rayón de gran acidez, pero se hincha en menor grado. Además, en el rayón de gran acidez, los enlaces de hidrógeno entre las cadenas celulósicas son más bien escasos e irregulares, contrariamente a lo que ocurre en los superrayones, en los que dichos enlaces son numerosos y regulares.

5
Como se ha dicho antes, en los superrayones ha llegado a alcanzarse un elevadísimo grado de tenacidad; ahora bien, el empleo industrial de los rayones en general y de los superrayones en las estructuras mixtas constituidas por fibras textiles y caucho viene presentando los dos inconvenientes esenciales que siguen:

10
1) Los rayones en general, y en particular los superrayones, bajo la acción de esfuerzos dinámicos, repetidos a considerable frecuencia, se hallan sometidos a una deformación sensible, que no puede recuperarse al desaparecer dichos esfuerzos. Se ha observado además que dicha deformabilidad tiende a aumentar si se acrecienta la tenacidad original del material. Este fenómeno, conocido bajo la expresión de "fluencia lenta" ("creep"), no es gran cosa en sí, pero puede afectar a la total explotación de la tenacidad de los superrayones.

15
2) Los superrayones, respecto a los rayones normales, tienen menor estabilidad dimensional durante su almacenamiento, bajo la acción de las variaciones de temperatura y humedad.

25
Los dos inconvenientes arriba indicados se relacionan entre sí en casi todas las estructuras mixtas compuestas de productos textiles y caucho y, con arreglo a la aplicación concreta de cada caso, predomina uno u otro. Así, por ejemplo, en el campo de las cubiertas de neumáticos, la fluencia lenta dinámica constituye un factor de esencial importancia en vista

289307



de los esfuerzos dinámicos de fatiga, de gran intensidad y frecuencia, a los cuales se ven sometidas dichas cubiertas en servicio. Sin embargo, en la misma aplicación, también desempeña un papel crítico la inestabilidad a las condiciones de ambiente, tanto en consideración al calentamiento de la cubierta durante su uso y a las condiciones climáticas en las cuales trabaja la cubierta de neumático.

En otros artículos, en cambio, prevalece la inestabilidad dimensional a la humedad y a la temperatura, como sucede, por ejemplo, en el caso de los tubos hechos de caucho y material textil, en el de las correas trapezoidales o planas o en el de las bandas sin fin de transporte; de todos modos, también en estas aplicaciones se produce fluencia lenta dinámica, a consecuencia tanto de la variación de presión en los tubos como de las vibraciones y variaciones de carga en las correas y en los transportadores.

La fluencia lenta es característica del material celulósico, y puede considerarse como un resbalamiento mutuo de las cadenas moleculares bajo la acción del esfuerzo aplicado; dicho resbalamiento origina la rotura de los enlaces de hidrógeno entre las cadenas, y su reconstitución en las nuevas configuraciones adaptadas por las cadenas mismas, de modo que, al desaparecer el esfuerzo, las cadenas no pueden tomar de nuevo su mutua posición inicial.

De aquí se sigue que, para eliminar la deformación permanente que ocurriría en la estructura, el fabricante de cubiertas de neumático, correas trapezoidales u otros artículos industriales constituidos por caucho y materias textiles y provistos de un refuerzo de rayón, se ve obligado ya desde el principio a aumentar la cantidad de material textil de re-



fuerzo respecto a la proporción nominal calculada a base
de la resistencia a la tracción del material textil, sin
estar seguro, no obstante, de los resultados prácticos.
La situación empeora todavía en el caso de los rayones de
5 gran tenacidad ("superrayones") que, como ya se ha dicho,
son más propensos a la fluencia lenta cuanto mayor es su
tenacidad, de modo que a menudo resulta que en un refuerzo
hecho con rayón de gran tenacidad, la proporción de este
material es aumentada hasta un 30% o aún más, respecto a
10 la nominal.

En cuanto a la inestabilidad a la temperatura
y a la humedad, parece ser debida al estirado sufrido por
los filamentos de rayón durante su hilatura y los tratamien-
tos sucesivos, y a la labilidad de los enlaces de hidrógeno
15 que, bajo la acción del calor y la humedad dejan a las ca-
denas volver de nuevo a la condición de equilibrio que te-
nían antes del estirado. Por consiguiente, dicha inestabi-
lidad es mucho más destacada en el superrayón que en el
rayón de gran acidez.

20 Con arreglo a la técnica usual ya conocida, los
tejidos derayón se hacen inencogibles (esto es, estables a
la humedad y al calor) en grado más o menos destacado, sus-
tituyendo los enlaces de reticulación de hidrógeno por enla-
ces menos lábiles, de distinta naturaleza. A este objeto, los
25 tejidos de rayón son tratados con dialdehidos o acetales (en
general en solución acuosa), en presencia de un ácido como
catalizador. Los dialdehidos generalmente empleados son
el glioxal, metilglioxal, aldehido glutárico, aldehido succí-
nico, aldehido adípico, aldehido glicérico y otros aldehidos
30 que tienen hasta 8 átomos de carbono en la molécula. Por lo



que concierne al catalizador, se daba preferencia hasta
ahora al ácido sulfúrico, aún cuando pueden usarse otros
ácidos como, por ejemplo, el acético o el oxálico. El
hilo, impregnado con la solución dialdehídica, se somete
luego a un tratamiento térmico, esto es, se le lleva a
una temperatura de 120^o-140^oC o más, para que las molé-
culas dialdehídicas puedan reaccionar con las cadenas
celulósicas y sustituir a los enlaces de hidrógeno pri-
mitivos.

Es sabido, no obstante, y la técnica has-
ta ahora conocida está completamente de acuerdo sobre
este hecho, que el tratamiento con dialdehidos indicado
reduce considerablemente la tenacidad de los filamentos
de rayón y al propio tiempo acrecienta su fragilidad
(que puede evaluarse mediante el ensayo llamado de
"resistencia al nudo"); por consiguiente, el tratamiento
con dialdehidos se aplica normalmente a los tejidos de
rayón, y no a los hilos de rayón, para no afectar a la
capacidad de estos últimos para doblarse sin quebrarse
durante la tejedura. La misma técnica ya conocida está
de acuerdo también sobre el hecho de que la estabilidad
al calor y a la humedad, en los tejidos tratados con
dialdehidos, es siempre relativa; ya que, para ser sa-
tisfactoria, exigiría concentraciones de dialdehidos
tales que resultarían perjudiciales para la tenacidad
y la flexibilidad de los filamentos componentes. Fácil-
mente se comprende que esta condición es aún peor en
el caso de los superrayones, cuya gran inestabilidad al
calor y a la humedad exige concentraciones de dialdehidos
mayores.

289367



En conclusión, si bien un fabricante de tejidos de rayón, o de artículos domésticos confeccionados con dichos tejidos, puede quedar satisfecho con el progreso logrado por medio del tratamiento con dialdehidos, el fabricante de artículos industriales como, por ejemplo, cubiertas de neumáticos, correas trapezoidales y además, provistos de refuerzos de hilo de rayón, aún espera un procedimiento que pueda mejorar las características mecánicas de los rayones, o al menos algunas de ellas, y que permita el control de las restantes características a fin de asegurar un satisfactorio resultado final, desde el punto de vista práctico, en las aplicaciones industriales particulares.

Las características de mayor importancia son:

- tenacidad (carga a la rotura) expresada en g/d;
- alargamiento a la rotura, expresado en % de la longitud primitiva del hilo;
- módulo, es decir la inclinación de la curvacarga alargamiento en el punto de rotura;
- encogimiento en el agua a 90° C., expresado en % de la longitud primitiva del hilo, al cabo de 10 minutos de inmersión bajo una carga de 0,01 g/d.

Es objeto general de la presente invención el de habilitar un procedimiento para mejorar de manera controlada las características mecánicas de los rayones de gran tenacidad, a fin de obtener hilos adecuados para



su empleo como refuerzo en aplicaciones individuales de artículos industriales de estructura mixta o compuesta, como, por ejemplo, los contruidos por caucho y materias textiles, o por plástico y materias textiles.

5 La invención tiene en particular a reducir convenientemente la fluencia lenta dinámica de los filamentos de rayón y/o aumentar su estabilidad dimensional respecto a los factores ambientales según las exigencias de las aplicaciones individuales arriba indicadas, sin comprometer en todo caso la tenacidad que se considere satisfactoria para tal aplicación.

10 El procedimiento conforme a la presente invención se refiere en parte a las enseñanzas de la técnica ya conocida; esto es, incluye el método de impregnar las fibras de rayón con una solución acuosa de un dialdehído (como, por ejemplo, glioxal), y tratar al calor las fibras así obtenidas, siempre y cuando el rayón sea del tipo de gran tenacidad tal como se define en el presente invento; y se caracteriza por el hecho de que:

15 (a) se hace pasar el hilo continuamente a través de dicha solución hasta llegar a un grado de absorción de dialdehído elegido entre el 4% y el 16% en peso respecto al peso total del hilo en seco; (b) las velocidades del hilo a su entrada y a su salida de la solución se ajustan de manera tal que el hilosaliente puede tener una reducción de longitud o encogimiento residual calculado, elegido entre el

20 2% y el 9%; y (c) el hilo en tensión se trata al calor a la misma velocidad que tiene a su salida de la solución.

30 Por lo que se refiere a la expresión

239367



"reducción o encogimiento residual calculado", que se designa en lo sucesivo simplemente con las letras RRC, es preciso tener en cuenta que todos los hilos de rayón de gran tenacidad disponibles en el mercado muestran una determinada reducción o encogimiento al ser sumergidos en agua durante un tiempo especificado. El porcentaje de encogimiento experimentado por un hilo sumergido en agua a 90°C durante 10 minutos bajo una carga de 0,01 g/d se designa en lo que sigue como "reducción o encogimiento total". Es evidente que, si se aplica al hilo una carga mayor que la usual (g/d). y si aquél se sumerge en agua a 90°C durante 10 minutos, el encogimiento del hilo es menor que el "encogimiento total". De igual modo, repitiendo el ensayo bajo una carga de 0,01 g/d pero durante un tiempo más breve de 10 minutos, o bien aplicando una temperatura inferior a la de 90°C usual, o también combinando una carga mayor de 0,01 g/d con una temperatura menor de 90°C, el encogimiento del hilo nunca llega al valor del "encogimiento total". En todos estos casos, la diferencia entre la reducción total y la real experimentada por el hilo representa la "reducción o encogimiento residual calculado (RRC).

Para dar un ejemplo numérico, supóngase que un hilo comercial de superrayón tiene un encogimiento total de 12% (en agua a 90°C, carga 0,01 g/d, tiempo 10 min.); controlando adecuadamente los tres factores (temperatura, carga y tiempo), se deja encoger el hilo por ejemplo en sólo un 7% esto es, se le aplica un encogimiento de 7%. Por consiguiente la RRC asciende a $12 - 7 = 5\%$. Si ahora, manteniendo invariable el valor de dicha reducción o encogimiento, esto es, la longitud del hilo, se seca el hilo en una estufa a 120°-140°C, y se le somete luego al ensayo usual de encogimiento en agua,



la reducción que sufre difícilmente es igual al valor calculado, de 5%, que arriba se indica; y esta es la razón por la cual, en la presente Memoria y en las reivindicaciones finales, la expresión "reducción o encogimiento residual" va siempre acompañada del término "calculado".

En relación con el término "hilo", se sobrentiende que éste puede hacer referencia a un filamento único o bien puede definir los hilos de superrayón en cordones. Asimismo, el término "dialdehído" se utiliza aquí para designar tanto los dialdehídos propiamente dichos como los preparados capaces de generar dichos dialdehídos "in situ" durante el calentamiento del hilo en la estufa, con arreglo a las enseñanzas de la técnica ya conocida. El dialdehído en cuestión por consiguiente, puede elegirse entre los dialdehídos, acetales y preparados similares ya conocidos en la técnica de la estabilización del rayón. En general, al menos en las presentes condiciones del mercado, se prefiere utilizar el glioxal.

Como catalizador ácido para el baño acuoso que contiene el dialdehído se prefiere emplear los ácidos de poco poder hidrolizante como, por ejemplo, los ácidos acético, oxálico, glioxílico y bórico. El ácido sulfúrico y similares, de gran poder hidrolizante respecto a la celulosa, son menos adecuados para el presente procedimiento. El porcentaje del ácido se ajusta de manera tal que el pH de la solución dialdehídica puede oscilar entre 1 y alrededor de 2,5. El pH preferible es de 2; trabajando con ácido acético y glioxal, se llega a este pH con 0,257 partes en peso de ácido por cada parte de glioxal anhidro presente en la solución. Asimismo ha demostrado ser ventajoso mantener en la solución ácida una pequeña proporción (de alrededor de 1% en peso) de sulfato sódico, que



parece tener una acción favorable sobre la flexibilidad del hilo tratado; los hilos tratados son glioxal en ausencia de sulfato sódico son de hecho mucho más quebradizos.

En los dibujos adjuntos:

5 - la figura 1 es un diagrama que representa las curvas de reducción o encogimiento en agua a 90°C y de fluencia lenta dinámica de un hilo de superrayón, en función del porcentaje de glioxal (ordenadas) absorbido por el hilo y de la RRC (abcisas) a su salida del baño de glioxal;

10 - la figura 2 es un diagrama similar que representa las curvas del módulo y de la tenacidad del mismo hilo de superrayón de la fig. 1; y

15 - la figura 3 es una representación esquemática del aparato para poner en práctica el procedimiento de la invención, en las diversas formas que se describirán más adelante.

Es el momento de hacer notar que las curvas de fluencia dinámica (fig. 1), del módulo y de la tenacidad (fig. 2) representan valores percentuales respecto al hilo sin tratar (100%).

20 Para la realización del procedimiento conforme a la invención es esencialmente necesario disponer de un depósito 10 (o cualquier otro recipiente adecuado) que contiene un baño ácido 11 de glioxal, y de una estufa de curado 12 (fig. 3). El hilo 14 a tratar es suministrado al baño 11 por medio de un par de rodillos 15, de velocidad controlada, y es retirado del baño por medio de un par de rodillos 16 de velocidad también controlada. La parte del hilo comprendida entre los pares de rodillos 15 y 16 es siempre estirada, y a tal fin, se ajustan adecuadamente las velocidades periféricas de dichos



rodillos. Las velocidades del hilo, a su entrada y a su salida de la estufa 12, están controlados por medio de pares de rodillos 17, 18, respectivamente, entre los cuales se estira el hilo de manera continua. En la condición de una regulación más precisa, las velocidades periféricas de los rodillos 16, 17, 18 son idénticas entre sí, de modo que el hilo, que avanza continuamente, no sufre variación alguna en su longitud entre su salida del baño de glioxal 11 y su salida de la estufa 12. Tanto en el depósito 10 como en la estufa 12 puede haber unos carretes, rodillos u otros medios que sirvan para prolongar el recorrido del hilo en los respectivos dispositivos, de manera conocida ya de por sí. La temperatura del baño ácido 11 se mantiene a un valor elegido entre la temperatura ambiente y unos 90°C. La temperatura de la estufa 12 se mantiene a un valor que oscila entre unos 120°C y 140°C, que es el margen o intervalo preferido; sin embargo, pueden adoptarse temperaturas menores o mayores, teniendo en cuenta que las temperaturas inferiores exigen tiempos de curado más largos, y viciversa.

Sea cual fuere la forma de realización del presente procedimiento, es necesario ante todo conocer las características (tenacidad, módulo, alargamiento a la rotura, encogimiento total en agua a 90°C) del hilo original, a fin de seleccionar a continuación los dos valores, a saber, la absorción de glioxal y la RRC, que corresponden al resultado final que se busca, como se verá más adelante. Suponiendo que el hilo original tenga un encogimiento total de 11%, y que la RRC elegida ascienda al 3%, hay que aplicar al hilo una reducción o encogimiento de 8%, aguas arriba del par de rodillos 16; a su salida del baño de glioxal 11. Esto puede realizarse de va-



rias maneras.

Con arreglo a una primera forma de realización el baño de glioxal 11 se lleva a una temperatura adecuadamente elevada (de preferencia, entre 60°C y 90°C); se ajusta la velocidad periférica de los rodillos 16 a fin de que el tiempo de inmersión sea suficiente para comunicar al hilo la deseada reducción de 8%; y se ajusta la velocidad periférica de los rodillos 15 para que la velocidad de salida sea el 8% menor que la velocidad de entrada. Aguas abajo de los rodillos 16, por consiguiente, el hilo tiene una RRC correspondiente al 3%, y pasa por la estufa 12 en condición de estirado, a la misma velocidad que tenía a su salida del baño 11, ya que la velocidad periférica de los rodillos 17 y 18 es igual a la de los rodillos 16. En la estufa 12, el glioxal absorbido por el hilo reacciona con las cadenas celulósicas, y sustituye a los enlaces de hidrógeno. A continuación, el hilo que sale de la estufa 12 puede ser acabado y secado de manera usual.

Ahora bien, es ventajoso realizar estas operaciones en condiciones de "longitud constante", esto es, manteniendo constante la reducción o encogimiento comunicado al hilo en el baño 11.

Con arreglo a otra forma de realización, el baño de glioxal 11 puede mantenerse a la temperatura ambiente. Ahora bien, como dicha temperatura es demasiado baja para dar una reducción considerable de longitud en un tiempo aceptable, dicha reducción puede obtenerse por medio de un baño 18 de agua caliente a 90°C, contenida en un depósito 19 dispuesto antes de llegar al depósito 10. Asimismo, el depósito 19 está provisto de rodillos 20 y 21, como el depósito 10 que contiene la solución de glioxal. En este caso, el ajuste se refiere



a los rodillos 20 relacionados con el baño de agua y a los rodillos 16 del baño de glioxal ; por consiguiente, con una reducción o encogimiento del 8%, la velocidad periférica de los rodillos 16 es un 8% menor que la de los rodillos 20, de modo que, en su recorrido a través de los dos baños, el hilo puede experimentar la deseada reducción del 8%, con una RRC de 3% a su salida del baño de glioxal 11. Si al hilo hay que darle todo el encogimiento de 8% en el baño de agua 18, los rodillos 21 y 15 deben girar también a una velocidad periférica igual a la de los rodillos 16; como alternativa, los rodillos 21 y 15 pueden girar a una velocidad intermedia entre las de los rodillos 20 y 16, de modo que al hilo se le da un encogimiento parcial en el baño de agua 18, llegándose al encogimiento total por medio del baño de glioxal 11, que en este caso se mantiene, para mayor ventaja, a una temperatura relativamente elevada como, por ejemplo, de unos 80°-90°C.

Por lo que concierne a la proporción de dialdehído que debe ser absorbida por el hilo 14, el control más sencillo consiste en mantener en el baño 11 la misma concentración (entre 4% y 16%) que se desea obtener en el hilo, y hacer que este último absorba en el baño una proporción igual al 100% del peso en seco del hilo. El exceso de solución se elimina exprimiendo por medio de los rodillos 16, cuya presión sobre el hilo es convenientemente ajustable por medios ya conocidos, que no se ilustran. Cuando se trabaja con el auxilio del baño suplementario 18 de agua caliente, los rodillos 21 son también rodillos de compresión ajustables, de modo que el baño de dialdehído 11 no se diluye indebidamente con agua arrastrada por el hilo, y el hilo puede absorber la solución aldehídica de modo más rápido.



Ejemplo I -

Se ha elegido un hilo comercial de superrayón, de 1650 denier, con una carga de rotura (a sequedad absoluta) de 5,62 g/d; dicho hilo tiene un alargamiento a la rotura de 8,8%, una fluencia lenta dinámica de 0,51% y un encogimiento total de 11% en agua caliente a 90°C. El encogimiento total se indica con el punto A sobre el eje de abcisas de las figs. 1 y 2. Por las dos escalas ("encogimiento" y RRC") referidas a lo largo del eje de abcisas, se ve que dando a dicho hilo un encogimiento o reducción de, por ejemplo, 8%, la RRC asciende al 3%.

El encogimiento total se determina en las condiciones ya mencionadas en la presente Memoria descriptiva. La fluencia lenta dinámica se determina, en cambio, en las condiciones siguientes:

- temperatura 120°C
- pretensado de la muestra 75 g
- carga estática 0,100 kg
- deformación dinámica aplicada 1%
- frecuencia 20 c/s
- tiempo 6 horas

El tratamiento se realiza en el aparato representado en la fig. 3, incluyendo el baño de agua 18 a 90°C. La velocidad periférica de los rodillos 21 a la salida del hilo del baño 18 es un 6% menor que la de los rodillos 20, a su entrada, lo cual corresponde a un encogimiento del 6% y, por consiguiente, a una RRC del 5%. Los rodillos 15, 16, 17 y 18 giran a la misma velocidad periférica que los rodillos 21, de modo que el hilo saliente del baño de dialdehido 11 tiene todavía una RRC de 5% respecto al hilo primitivo, y no sufre más variación en



su longitud al paso por la estufa 12.

El baño 11 está constituido por una solución acuosa que contiene 1,03% en peso de ácido acético, 1% de sulfato sódico, 4% de glioxal, y tiene un pH de 2,0. La temperatura del baño 11 es la temperatura ambiente (20°C). La estufa 12 se mantiene a 130°C, y el tiempo de curado del hilo en la estufa es de 30 segundos.

En estas condiciones, el hilo sufre un encogimiento de 6% en el baño 18 de agua caliente, absorbe el 4% en peso de glioxal en el baño 11, y en curado en la estufa a 130°C durante 30 segundos.

Después del tratamiento, las características del hilo son las siguientes:

- carga a la rotura (en seco absoluto)	4,68 g/d
- alargamiento a la rotura	8,5%
- fluencia lenta dinámica	0,46%
- encogimiento en agua a 90°C	3,63%

Ejemplo 2 -

El procedimiento se realiza como en el ejemplo 1, con la única diferencia de que el hilo se impregna con el 16% de glioxal (baño 11 al 16% de glioxal). Las características del hilo después del tratamiento son las siguientes:

- carga de rotura (en seco absoluto)	4,03 g/d
- alargamiento a la rotura	5,2%
- fluencia lenta dinámica	0,12%
- encogimiento en agua a 90°C	2,7%

Ejemplo 3 -

El procedimiento se realiza como en el ejemplo 2, pero comunicando al hilo un encogimiento de 9% (RRC = 2%). Las características del hilo después del tratamiento son las



22

siguientes:

- carga de rotura (en seco absoluto) 4,5 g/d
- alargamiento a la rotura 10,4%
- fluencia lentadinámica 0,57%
- encogimiento en agua a 90°C 0,00%

5

Ejemplo 4

El procedimiento se realiza como en el ejemplo 1, pero el hilo se impregna con 16% de glioxal, comunicándosele un encogimiento de 9% (RRC = 2%). Se obtienen las siguientes características:

10

- carga de rotura (en seco absoluto) 3,8 g/d
- alargamiento a la rotura 5,6 %
- fluencia lenta dinámica 0,20%
- encogimiento en agua a 90°C 0,00%

15

Ejemplo 5

El procedimiento se realiza como en el ejemplo 1, pero el hilo es impregnado con 16% de glioxal, dándosele un encogimiento de 3% (RRC = 8%). Se obtienen las características siguientes:

20

- carga de rotura (en seco absoluto) 4,21 g/d
- alargamiento a la rotura 4,7 %
- fluencia lenta dinámica 0,11%
- encogimiento en agua a 90°C 4,7%

25

Ejemplo 6

En el aparato representado en la fig. 3 se elimina el baño de agua 18. El hilo es suministrado directamente al baño de glioxal 11 a velocidad controlada con medio de los

30

289367



rodillos de entrada 15, en tanto que los rodillos de salida 16 giran a una velocidad periférica menor, en un 6%, que la velocidad de entrada. El baño de glioxal está al 4%, a la temperatura de 90°C, de modo que el hilo se ve sometido en él a un encogimiento del 6% (RRC = 5%). Las demás condiciones son iguales a las indicadas en el ejemplo 1.

El hilo así tratado tiene las mismas características que las obtenidas en el ejemplo 1.

Ejemplo 7

A título comparativo, se repite el ejemplo 6, con la diferencia de que el hilo es tratado "sin tensión", esto es, en las condiciones de máximo encogimiento posible tanto en el baño de glioxal como en la estufa 12. Se obtienen las características siguientes:

- carga de rotura (en seco absoluto)	4,22 g/d
- alargamiento a la rotura	5,1 %
- fluencia lenta dinámica	0,58%
- encogimiento en agua a 90°C	0,6%

Ejemplo 8

Se repite el ejemplo 7, pero empleando una solución ácida de glioxal al 16%. Se obtienen las características siguientes:

- carga de rotura (en seco absoluto)	3,52 g/d
- alargamiento a la rotura	3,6%
- fluencia lenta dinámica	0,61%
- encogimiento en agua a 90°C	0,00%

Comparando los ejemplos 6 y 8 por un lado y los ejemplos 1 y 5 por el otro, puede verse claramente el efecto



5 de la "reducción controlada" sobre las características del hilo tratado. En el caso de los ejemplos 7 y 8, se observa una considerable reducción de la carga de rotura y del alargamiento a la rotura, y un aumento nada deseable de la fluencia dinámica, en lugar de su reducción.

10 Por comparación entre el ejemplo 6 y los ejemplos precedentes puede observarse que el encogimiento del hilo (esto es, la RRC) puede darse antes o durante la impregnación del hilo con la solución de glioxal, sin que en el resultado final haya diferencia alguna. Tampoco se observa diferencia en la práctica, dando un encogimiento parcial durante el baño de agua 18 y un encogimiento parcial durante el baño de glioxal 11.

15 Los hilos de superrayón en bote tienen, como es sabido, un encogimiento total sensiblemente nulo, de modo que su ciclo de producción comprende una etapa que se llama "slashing", durante la cual el hilo es sometido a un estirado longitudinal para darle mejores características de tenacidad. Desde luego, el hilo resultante tiene prácticamente los mismos inconvenientes ya
20 estudiados en la presente Memoria. Por consiguiente, dichos hilos pueden ser tratados como específicamente se indica en esta descripción. Ahora bien, por otra parte, el presente procedimiento puede incluirse en el ciclo
25 de producción, en sustitución de la etapa de "slashing" a fin de obtener un hilo ya mejorado, de características controladas.

30 Con arreglo a esta forma de realización, los aparatos "slashing" son reemplazados por el aparato que se indica en la fig. 3, en el cual el baño 18 de agua

280367



caliente tiene la función de baño de estirar, en tanto que el encogimiento controlado (y por lo tanto también la RRC) se comunica en el baño de glioxal 11 mantenido a 90°C. Así, por ejemplo, cuando se desea dar al hilo una determinada RRC, por ejemplo, de 3%, se estira el hilo en el baño 18 a una temperatura comprendida entre 60° y 90°C a un valor correspondiente por lo menos al 3% del encogimiento total y luego, en el baño 11, se le da al hilo un encogimiento igual a la diferencia entre dicha reducción total y la RRC deseada.

Para dar una idea más detallada de la cuestión, se supone que el hilo es estirado en el baño 18, por ejemplo, en el 8%; si este hilo se encogiera en el mismo baño o en el baño de glioxal siguiente, tendría un encogimiento total que ascendería, por ejemplo, al 6,5%. Como la RRC deseada es del 3%, se dará al hilo en el baño de glioxal 11 un encogimiento de $6,5 - 3 = 3,5\%$. En la práctica, suponiendo la velocidad periférica de los rodillos de entrada 20 del baño de agua igual a 100, la velocidad de los rodillos 21 y 15 ascenderá a 108 (estirado de 8%); por el contrario, la velocidad de los rodillos 16 debe ser un 3,5% menor que la de los rodillos 15 y, por consiguiente, ascenderá a 104,2 aproximadamente.

Los diagramas de las figs. 1 y 2 permiten determinar la RRC (es decir, el encogimiento) y la concentración de glioxal necesarias para dar a un hilo original las características finales deseadas. Así, por ejemplo, en un hilo original como el empleado en los ejemplos 1 a 5, de un módulo igual a 0,500, es posible obtener, por ejemplo, las características siguientes:



- carga de rotura	4,23 g/d
- módulo	0,625
- fluencia lenta dinámica	0,38%
- encogimiento en agua	1,6%

5 al tratarlo en un baño de glioxal al 10%, y se le da una RRC de 3% (encogimiento de 8%) correspondiente a la posición del punto B, determinada por las respectivas variaciones percentuales de las características correspondientes. De hecho, la carga de rotura de 4,23 g/d corresponde al 76% del valor inicial (5,62 g/d) según el ejemplo 1; la fluencia lenta de 0,38%
10 corresponde al 75% del valor inicial (0,51%), y así sucesivamente.

Por consiguiente, se sobrentiende que el presente procedimiento permite variar de manera controlada
15 las características mecánicas del hilo original, a fin de hacerlo adecuado para una estructura mixta específica, compuesta de material textil y caucho.

En la fig. 1 cabe observar que, por debajo del 4% de glioxal, las curvas indicativas del encogimiento en
20 agua tienen poca pendiente, mientras las que indican la fluencia lenta dinámica tienen una fuerte pendiente; por consiguiente, han de evitarse los porcentajes de glioxal inferiores al 4%. Por otra parte, los valores de RRC superiores al 9% implican un considerable encogimiento en agua, en tanto que los
25 valores menores de aproximadamente 2,5-3% traen consigo una notable reducción de la carga de rotura y un aumento de la fluencia lenta ("creep").

Por medio del procedimiento de la invención, se obtienen resultados más ventajosos con concentraciones de
30 glioxal comprendidas entre 6% y 12%, y con valores de RRC



comprendidos entre 3% y 8%; este campo preferido se indica con el rectángulo F en las figs. 1 y 2; ahora bien, es posible emplear concentraciones de glioxal hasta de un 16% aproximadamente, y aumentar la RRC al 9%, como se indica por medio del rectángulo G en las figuras 1 y 2, en particular cuando la mayor reducción consiguiente de la carga de rotura no es cosa que importe en relación con la calidad del artículo compuesto por el material textil y caucho y del cual el hilo constituye el refuerzo; o en otros términos, en el caso en que el hilo original esté constituido por un superrayón de una carga de rotura superior (6,2 a 6,5 g/d).

Así, por ejemplo, en el caso de armazones para cubiertas de neumático, en las que tener una carga de rotura elevada importa por lo menos tanto como que la fluencia lenta dinámica sea baja y la estabilidad a la humedad satisfactoria, es indudablemente ventajoso emplear superrayón de gran tenacidad (6,2 a 6,5 g/d), y realizar el tratamiento en las condiciones indicadas en el rectángulo F; de esta manera es posible obtener un refuerzo textil cuya carga de rotura no sea menor de unos 4,6 g/d, cuyo encogimiento en agua se reduzca en al menos 50%, y con la posibilidad de reducir la fluencia lenta dinámica en un 40-50%. Por ejemplo, aplicando el tratamiento del ejemplo 1 a un superrayón de 6,5 g/d, con una RRC de 8% y utilizando una solución de glioxal al 12%, es posible obtener un hilo que tenga una carga de rotura de 5,23 g/d, con una reducción de aproximadamente 54% en el encogimiento en agua, una reducción de alrededor de 52% en fluencia lenta dinámica y un aumento de alrededor de 55% en el módulo.

289357



5
10
15
20
25

Por el contrario, en el caso de las correas trapezoidales, es conveniente realizar el tratamiento de los hilos con soluciones de glicoxal al 14-16%, con una RRC del 3-6%. De esta manera, la fluencia lenta dinámica se reduce incluso en un 70%, y el módulo aumenta al 170% respecto al módulo primitivo; la carga a la rotura, que queda reducida aproximadamente al 70% de la carga de rotura primitiva, no es causa de dificultades particulares, ya que no queda aún comprendida en el llamado campo de "surplus del material de refuerzo" (hasta del 30% y más) hasta ahora considerado como normal, pero con la ventaja de representar un valor de carga a la rotura todavía "seguro", teniendo en cuenta lo reducido de la fluencia lenta y la gran estabilidad térmica del hilo obtenido con el procedimiento descrito.

15
20

Se sobrentiende que las anteriores consideraciones tienen que ver únicamente con los hilos de super-rayón, que tienen todos unos diagramas de características similares a los indicados en las figs. 1 y 2, los cuales pueden ser trazados experimentalmente utilizando los métodos de ensayo comunes; en cambio, no pueden aplicarse a los rayones de gran acidez, debido a las esenciales diferencias entre estos últimos y los superrayones, ya aludidas en los párrafos de introducción de la presente Memoria.

25

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Italia, el día 14 de julio de 1962, bajo el nº 17.336, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vi-

289367



gente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

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

10 1.- Un procedimiento para dar, de manera controlada, mejores características mecánicas a los hilos de rayón de gran tenacidad a utilizar como refuerzos en artículos de caucho o material plástico, procedimiento que consiste en impregnar el hilo con una solución acuosa de un dialdehído y en tratar al calor el hilo así preparado, y caracterizado por el hecho de que: (a) se hace pasar el hilo
15 continuamente a través de dicha solución hasta llegar a un grado de absorción de dicho dialdehído elegido entre el 4% y el 16% en peso respecto al peso del hilo en seco; (b) las velocidades del hilo a su entrada y a su salida de la solución se controlan de manera tal que el hilo saliente puede
20 tener una reducción residual calculada elegida entre el 2% y el 9%; y (c) el hilo en tensión se trata al calor a la misma velocidad que tiene a su salida de la solución.

25 2. El procedimiento del punto 1, caracterizado por el hecho de mantenerse la solución de dialdehído a una temperatura comprendida entre 80° y 90°C.

30 3.- El procedimiento del punto 1, en el cual, antes de pasarlo a la solución de dialdehído, se hace pasar el hilo por un baño de agua mantenido a una temperatura comprendida entre 60°C y 90°C, al tiempo que se mantiene una

relación definida entre la velocidad del hilo a su entrada y su salida del baño y la velocidad del hilo a su entrada y salida de la solución de dialdehído, de modo que el hilo que sale de esta última tiene dicha reducción residual calculada.

10 4.- El procedimiento del punto 1, en el cual, antes de pasarlo a la solución de dialdehído, el hilo es estirado en un baño de agua a una temperatura comprendida entre 60°C y 90°C, a un valor correspondiente a un encogimiento total no menor que el de la reducción residual calculada elegida entre los límites de 2% y 9%, y en el cual se le da al hilo que pasa por la solución de dialdehído un encogimiento igual a la diferencia entre dicho encogimiento total y el valor de la reducción residual calculada.

15 5.- Un procedimiento para dar de manera controlada mejores características mecánicas a los hilos de rayón de gran tenacidad.

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

289367



Esta Memoria consta de veintiseis hojas
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26 JUN 1963
P.A.

[Handwritten signature]
~~Madrid, España~~

[Handwritten signature]

Handwritten signature or initials.

289367

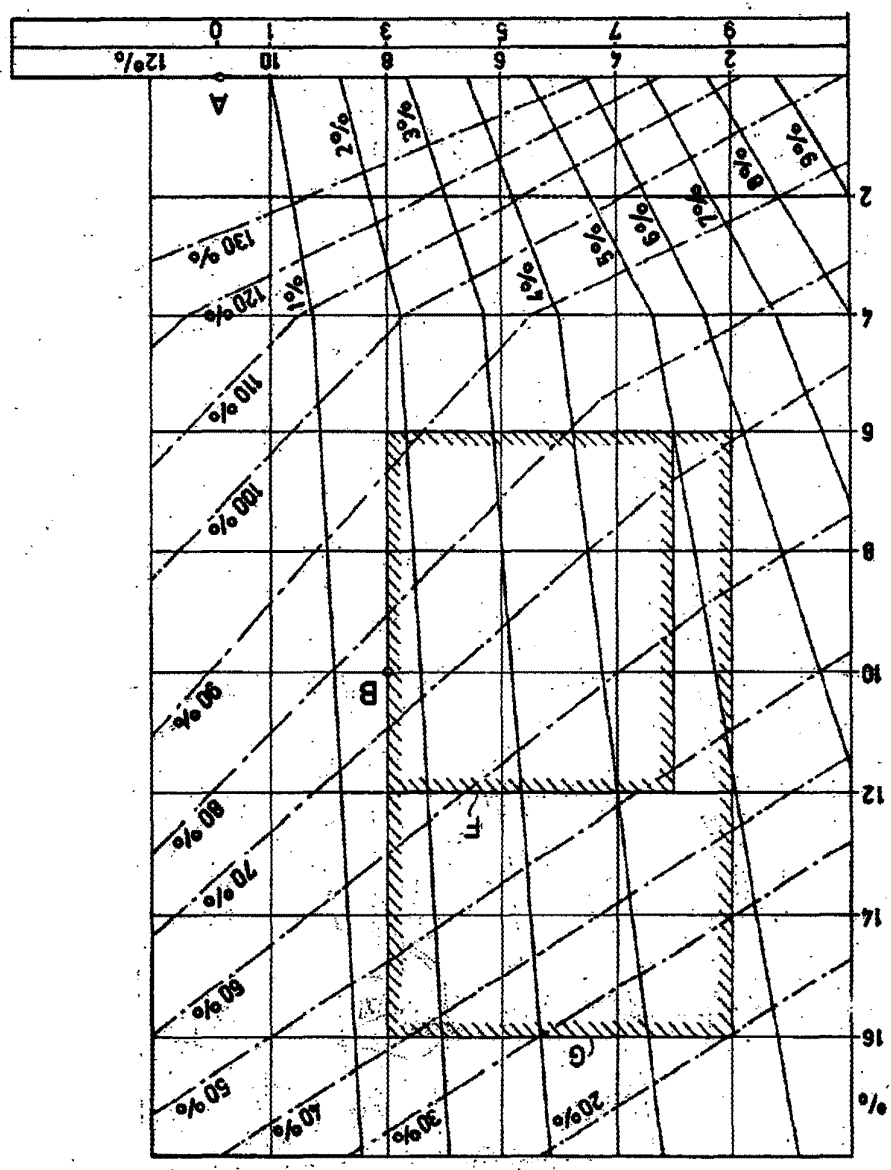


FIG. 1



22

Handwritten signature
 289367

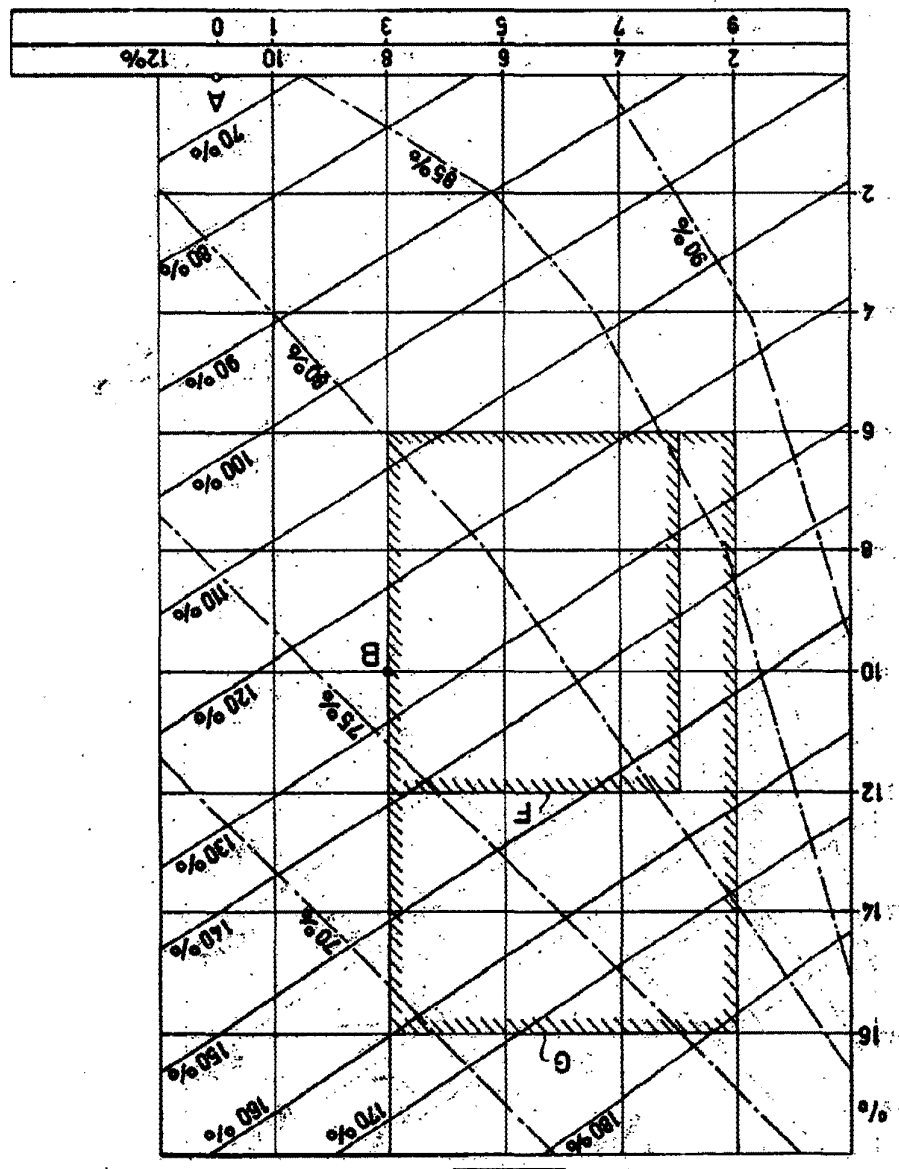
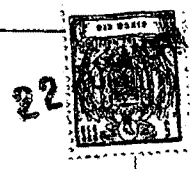


FIG. 2

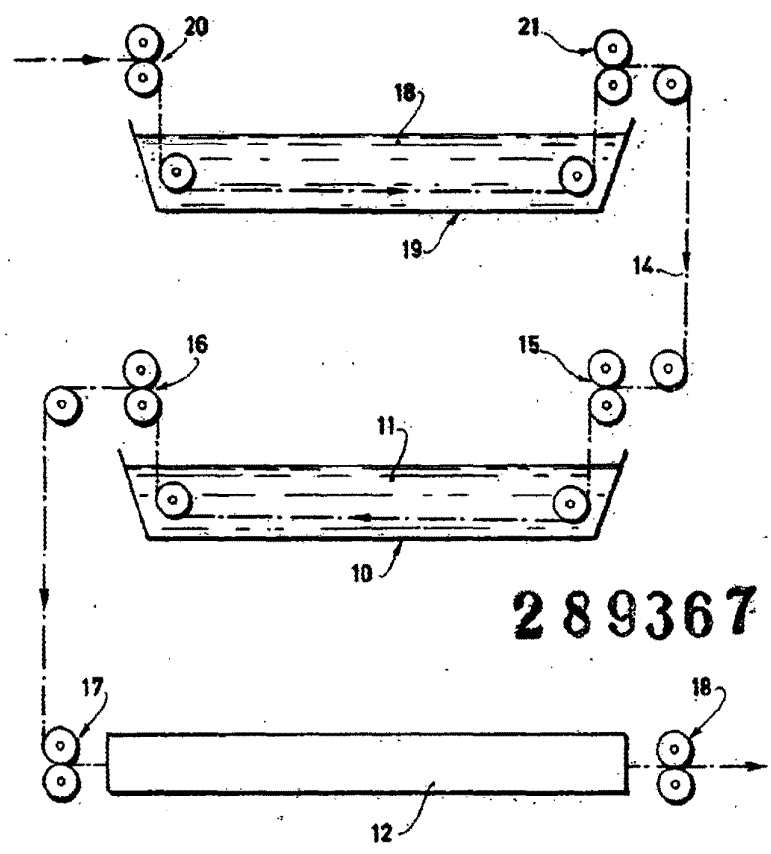


22



22

FIG. 3



289367

Handwritten signature or mark