



309401

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA, A
FAVOR DE AMELIOTEX, INC., DE NACIONALIDAD NORTEAMERICANA,
RESIDENTE EN NEW YORK 17, N.Y. (EE.UU.) 511 Fifth Avenue

s o b r e:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE FILAMENTOS ESTABLES DE
POLI-URETANO".-

309401



5 El procedimiento de hilado en húmedo se considera como una técnica difícil y no conviene para la obtención de filamentos de poli-uretano sustancialmente lineal (ver por ejemplo H. Rinke, Angewandte Chemie, Edición Inglesa, 1, (1962), 619-624).

Pequeñas modificaciones en las tensiones de estiramiento y en las condiciones de secado provocan con frecuencia alteraciones notables en las propiedades de los filamentos y hasta llegan a hacer imposible el hilado.

10 Generalmente se han conseguido los mejores resultados en cuanto a las condiciones de estiramiento en los baños de coagulación y de extracción, escogidas entre unos valores absolutos mínimos.

15 Sin embargo, tales condiciones no permiten unas velocidades de hilado aceptables en el comercio, porque el frenado hidrodinámico no hace posible un paso rápido de las fibras elastómeras de módulo bajo en un medio líquido y sobre unas superficies guías sin un estiramiento apreciable.

20 Según la presente invención se obtienen filamentos mecánicamente estables que comprenden poli-uretanos sustancialmente lineales adoptando procedimientos de hilado en húmedo.

25 Las tensiones longitudinales que se crean en los filamentos de poli-uretano lineal obtenidos mediante una acción de hilado en húmedo a gran velocidad se relajan o aflojan mediante el calentamiento de tales filamentos mecánicamente metaestables a una temperatura superior a la temperatura de transición de segundo orden del poli-uretano lineal escogido e inferior a su punto de fusión. El calentamiento de los filamentos se efectúa en un secadero que lleva unas correas o
30 rodillos para el traspaso de los filamentos. La duración del

309401



calentamiento debe ser suficiente para re-orientar las moléculas de poli-uretano y relajar por completo las tensiones longitudinales.

5 Para un tratamiento eficaz a una velocidad de hilado relativamente grande, es conveniente trabajar con una tensión de estiramiento de por lo menos 1,1 y preferentemente del orden de 1,5 a 3.

10 La tensión de estiramiento se puede aumentar hasta el valor de 7, pero en este caso se coge el riesgo de que se rompan los filamentos. Cuanto mayor es la tensión de estiramiento, tanto mayor es la tensión longitudinal en el filamento resultante. Estas tensiones longitudinales se eliminan prácticamente por completo mediante el tratamiento térmico que se reivindica. La duración del tratamiento térmico varía en función inversa de la temperatura del mismo.

15 Los filamentos de poli-uretano lineal se pueden calentar a cualquier temperatura dentro de los límites marcados por la temperatura de transición de segundo orden y por el punto de fusión del poli-uretano. Esta gama de temperaturas varía según sea el poli-uretano escogido. La temperatura de transición de segundo orden generalmente es de 110 a 150°C y el punto de fusión de 200 a 250°C.

20 Para una temperatura dada del tratamiento térmico, se puede determinar la duración mínima necesaria para una relajación prácticamente completa de las tensiones, calentando muestras de filamentos procedentes del sistema de extracción a la temperatura escogida del horno de secado durante periodos crecientes de tiempo.

25 Los filamentos pueden estar sometidos a algunos ensayos de determinación de propiedades que dependerán de las tensiones tales, como la fuerza exigida para provocar un alarga-

309401



miento de 300%. Esta propiedad depende de las tensiones alcanzadas, de un valor límite por los tiempos o periodos crecientes.

El tiempo necesario para llegar sustancialmente a este valor es el tiempo límite necesario para la relajación sustancialmente completa de las tensiones. De una manera similar, para un tiempo dado, la temperatura mínima necesaria para la relajación sustancialmente completa de las tensiones se determina mediante el calentamiento de muestras a temperaturas crecientes para la duración escogida.

Según la invención, el tratamiento térmico se realiza en un secador de tipo continuo que lleva una correa o unos rodillos para el transporte de los filamentos. La tensión de estiramiento en el secador mismo no pasa de aproximadamente 1,2 y preferentemente está comprendida entre 0,90 y 0,95.

Si este estiramiento se escoge ligeramente superior a 1, no desarrolla tensiones longitudinales considerables adicionales en los filamentos.

Esta invención se puede aplicar a todo poli-uretano lineal que desarrolla tensiones longitudinales al ser estirado, por ejemplo a los que constituyen el objeto de la solicitud americana Serial nº 340.548 (depositada el 27 de enero de 1964).

El dibujo esquemático adjunto permite comprender mejor un modo de realización de la presente invención.

Según la figura, se hila una solución del poli-uretano lineal escogido en un baño de coagulación (10) mediante unos arañeros (11) para formar unos filamentos (12) que se retiran del baño mediante el juego de rodillos (13) y se conducen al primer baño de extracción (14). En general se utilizan varios baños de extracción -su número depende de varios factores

3 094 01 16



tales como el contenido deseado de disolvente residual en los filamentos, el tipo de poli-uretano utilizado, la temperatura del baño y la velocidad de hilado-. Entre cada baño consecutivo se disponen medios apropiados de traspaso de los filamentos, tales como unos juegos de rodillos (13 y 18).

Después del último baño de extracción (15) y tras haber pasado por el juego de rodillos (16), los filamentos se conducen a un secador continuo (17) del tipo de paso múltiple en el que los filamentos se transportan por medio de correas.

Según otra realización de la invención, no representada en la figura, los filamentos se pueden transportar en el secador mediante rodillos o cualquier otro medio de traspaso de filamentos.

La tensión de estiramiento en el curso de la operación de hilado en húmedo de los filamentos entre dos superficies guías tales como el juego de rodillos (13) y el juego correspondiente (18) que realizan el traspaso de los filamentos del primer baño al segundo de extracción o entre los rodillos de un mismo juego, se escoge de un valor suficientemente elevado para vencer las fuerzas de frenado hidrodinámicas y para evitar los movimientos irregulares de los filamentos.

En general, esta tensión de estiramiento es de 1,05 o más y en total es superior a 1,5 para el conjunto del sistema de extracción. Esta tensión de estiramiento total, de la que se habla más arriba, corresponde a la tensión de estiramiento entre el último juego de rodillos (16) y el primer rodillo del juego de rodillos (13).

La tensión de estiramiento viene determinada por el control de las velocidades relativas de los diversos rodillos.

Por ejemplo, si se escoge una tensión de estiramiento



de 1,5, la velocidad lineal del juego de rodillos (16) será superior en un 50% a la del primer rodillo del juego de paso (13).

5 Los filamentos a la salida del juego de rodillos (16) son meta-estables a la vez desde el punto de vista de las dimensiones y de las propiedades mecánicas.

En general, las propiedades varían mucho.

10 El someter los filamentos al agua hirviendo o a condiciones de calentamiento en seco provoca contracciones elevadas y cambios considerables en las propiedades mecánicas de los mismos. El secado bajo tensión provoca con frecuencia la ruptura completa de los filamentos.

15 Los filamentos meta-estables obtenidos se estabilizan al pasar por un secador continuo, tal como un secador de tipo de correa (17), sometidos dentro del mismo secador a una tensión de estiramiento que no pasa alrededor de 1,2 y preferentemente comprendida entre 0,90 y 0,95 o aun inferior si el estiramiento total en el sistema de extracción es de un valor superior a 1,5.

20 Los filamentos se calientan a continuación a una temperatura superior a la de transición de segundo orden de la composición de polímero escogido.

25 El secador (17) que se puede calentar mediante cualquier fuente de calor tal como lámparas infrarrojas o por un calentamiento indirecto a vapor, -lleva una serie de correas transportadoras (19, 20 y 21) de un material flexible adecuado, por ejemplo de acero inoxidable o de un tejido de vidrio impregnado de poli-tetra-fluoro-etileno, sobre las que pasan los filamentos que provienen del juego de rodillos (16).

30 Los pares de rodillos (22,23 y 24) están asociados respec-



30940116

tivamente con las correas transportadoras (19,20 y 21) a las que mandan y accionan.

5 El rodillo (25) traspasa los filamentos de la correa transportadora (19) a la (20), mientras que el rodillo (26) transfiere los filamentos de la correa transportadora (20) a la (21).

10 En un secador del tipo de correas (17), esto se realiza mediante el uso de un sistema de tres pasos como lo presenta la figura y mediante la aplicación de un calentamiento máximo en el paso final. Se puede obtener un efecto similar también en un secador de tipo "can" o en otro tipo de secador.

15 Es preferible secar primero el disolvente residual y la humedad del hilo y después someter éste último a una temperatura superior a la temperatura de transición de segundo orden del polimero escogido.

El ejemplo siguiente no limitativo ilustra una aplicación de la presente invención.

EJEMPLO:

20 Se colocan 2400 gr. (1,2 moléculas gramo) de poli-neo-pentil-adipato glicol seco de peso molecular 2000 en un recipiente para resinas de 4 litros, con 300 gr. (0,3 molécula gramo) de un poli-propileno-eter glicol seco de un peso molecular 1000, y con 750 gr. (3 moléculas gramo) de metileno bis (para-fenil-isocianato).

25 La mezcla se coloca bajo nitrógeno para evitar que absorba humedad de la atmósfera y se agita continuamente a una velocidad de cizallamiento moderada durante toda la reacción.

30 Por medio de una envoltura calefactora eléctrica, se eleva lentamente la temperatura (alrededor de 0,5°C por minuto) desde la temperatura ambiente hasta unos 70°C.

309401



En este momento se interrumpe el calentamiento cortando la corriente eléctrica.

De 60 a 70°C la reacción es exotérmica, lo que eleva la temperatura de reacción final a unos 100°C.

5 El revestimiento calorífugo mantiene la temperatura a 95 100°C durante unos 45 minutos antes de que baje de una manera apreciable. Esta duración es suficiente para efectuar la reacción completa.

10 A unos 80°C se añaden a la mezcla 750 cm³ de dimetil-formamida y se agita completamente la mezcla para reducir la viscosidad del prepolímero a un nivel conveniente para la colada o vaciado.

15 A continuación se guarda el prepolimero en frascos bajo nitrógeno hasta que se vaya a usar. Se mezclan 4 litros de dimetil-formamida y 7,9 gr. (0,055 molécula gramo) de metil-iminobis-propilamina en un recipiente de 8 litros de acero inoxidable y se le añade de modo continuo el prepolímero a un grado de cizallamiento muy elevado hasta introducir unos 120 gr. de prepolímero.

20 A continuación se añaden 29,4 gr. (0,49 molécula gramo) de etileno-diamina al mismo tiempo que 1,0 gr. (0,01 molécula gramo) de dietanolamina y 2000 cm³ de dimetil-formamida.

25 A continuación se añade prepolímero a una velocidad moderada en forma de corriente continua regular mezclándose todo a un grado de cizallamiento muy elevado hasta que la solución adquiera una viscosidad de unos 10 poises. Después se sigue añadiendo a muy poca velocidad hasta obtener una viscosidad de 60 a 90 poises. En este momento se le añaden mezclando durante 5 minutos 125 gr. de una dispersión al 50% de bióxido de 30 titanio del tipo "rutilo" en la dimetilformamida y 12,5 gr.

309401



de 4,4'-butilideno-bis (6-ter-butyl-m-cresol), vendido en el comercio por Monsanto Chemical Co con la marca "Santowhite Powder."

5 La solución resultante está lista para hilarse y está formada por alrededor del 18% de polímero, 1% de bióxido de titanio y 0,2% de 4,4'-butilideno-bis (6-ter-butyl-m-cresol).

10 La solución se suministra a un ritmo constante al arañero (11) del aparato representado en la figura. Los filamentos que salen del arañero se arrastran en forma de haz y pasan por los diferentes baños (10, 14 y 15).

El baño de coagulación se forma con una solución al 20% de dimetil-formamida en agua a la temperatura ambiente.

La unidad de extracción consiste en un total de ocho cubetas de acero inoxidable llenas de agua.

15 El estiramiento de los filamentos dentro y fuera de los baños de agua de lavado se controla por las velocidades de los juegos de rodillos (13, 18 y 16) y de otros no representados, de tal suerte que la velocidad lineal del rodillo de salida (16) de la cubeta de lavado final sea 1,5 vez mayor que la
20 del primer rodillo del juego de rodillos (13).

Las entradas y salidas del agua de lavado se disponen de tal suerte que el flujo de agua se produzca a contra-corriente con relación al sentido de desplazamiento de los filamentos, con el fin de obtener una extracción lo más eficaz posible.

25 Después de la extracción los filamentos se conducen a la correa (19) del secador (17) en tres niveles.

En cada nivel (19, 20 y 21) del secador se dispone una correa transportadora de tejido de vidrio impregnado de politetra-fluoro-etileno.

30 La velocidad de las tres correas se eleva aproximadamente

3 094 01



al 90% de la velocidad del juego de rodillos (16) del baño de extracción final. Cada correa, de una longitud aproximada de 2,75 m. se calienta mediante unos radiadores infrarrojos.

Las temperaturas sobre las correas en la base, en el medio y en la parte superior se elevan respectivamente a 130, 160 y 190°C.

Se sacaron unos filamentos del baño de extracción final y se secaron a 50°C durante 18 horas para compararlos con otros filamentos secados de una manera continua cuyas tensiones se relajaron al pasar por un secador de radiadores infrarrojos que llevaba unas correas de traspaso de los filamentos a una velocidad de 12,20 m. por minuto.

La tabla comparativa que se indica más abajo, marca las propiedades de estos dos tipos de hilo y muestra la superioridad del hilo secado de acuerdo con una variante del procedimiento reivindicado:

	<u>Secados a 40°C durante 18 h.</u>	<u>Secados de modo continuo 12,20 m/minuto</u>
Dehier	480	400
Tenacidad	0,25 g/den.	0,61 g/den.
Alargamiento	300%	575%
Tensión al 300% de alargamiento	0,25 g/den.	0,16 g/den.

N O T A

En resumen; la presente solicitud recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:

1ª.-Procedimiento para la obtención de filamentos estables de poli-uretano, caracterizado porque presentan unas tensiones longitudinales derivadas del estiramiento y por el calentamiento de los filamentos transportados por medio de una correa y por rodillos en un secador a una temperatura superior a la temperatura de transición de segundo orden de dicho poli-uretano e



309401

inferior a su punto de fusión durante un tiempo suficiente para obtener una relajación sustancialmente completa de dichas tensiones.

5 2ª.-Procedimiento para la obtención de filamentos estables de poli-uretanos, según la reivindicación anterior, caracterizado porque los filamentos se someten a una tensión de estiramiento de por lo menos 1,1.

10 3ª.-Procedimiento para la obtención de filamentos estables de poli-uretanos, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los filamentos se someten a una tensión de estiramiento comprendida entre 1,1 y 5.

15 4ª.-Procedimiento para la obtención de filamentos estables de poli-uretanos, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los filamentos se someten a una tensión de estiramiento comprendida entre 1,5 y 3.

5ª.-Procedimiento para la obtención de filamentos estables de poli-uretanos, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el estiramiento de los filamentos en el curso de su paso por el secador no pasa de 1,2.

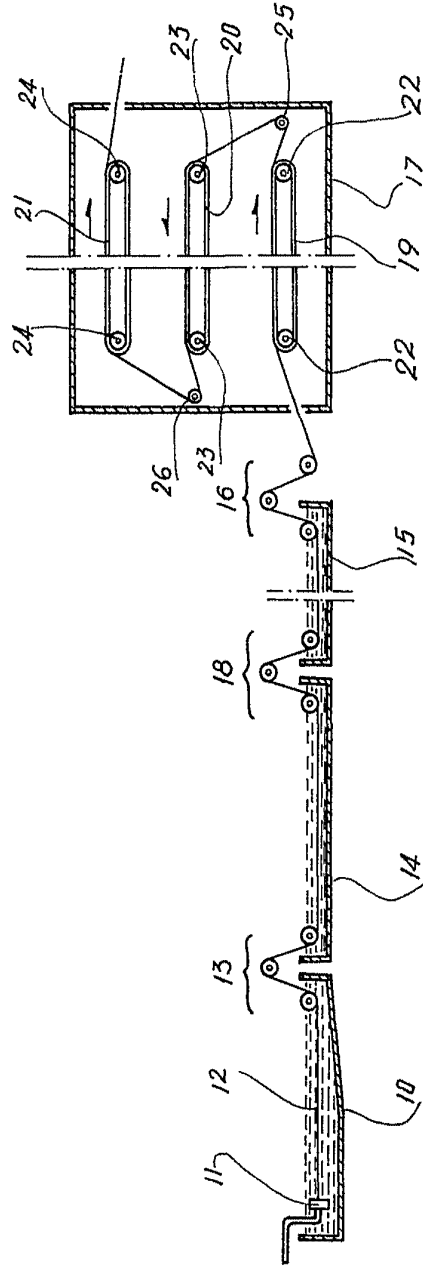
20 6ª.-PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE FILAMENTOS ESTABLES DE POLI-URETANOS.

Según se describe en la presente memoria que consta de once hojas escritas a máquina y dibujos.

Madrid, 16 de febrero de 1.965



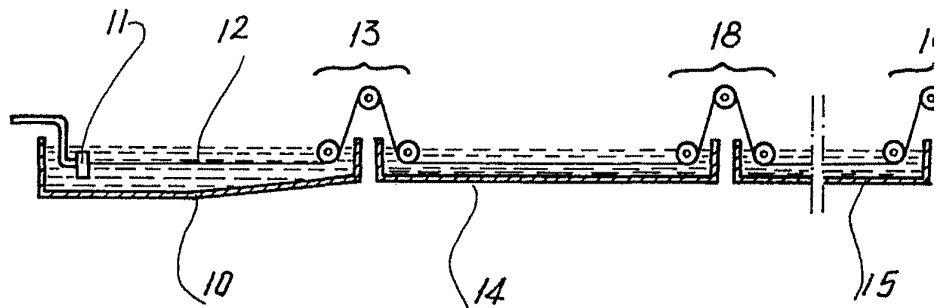
309401

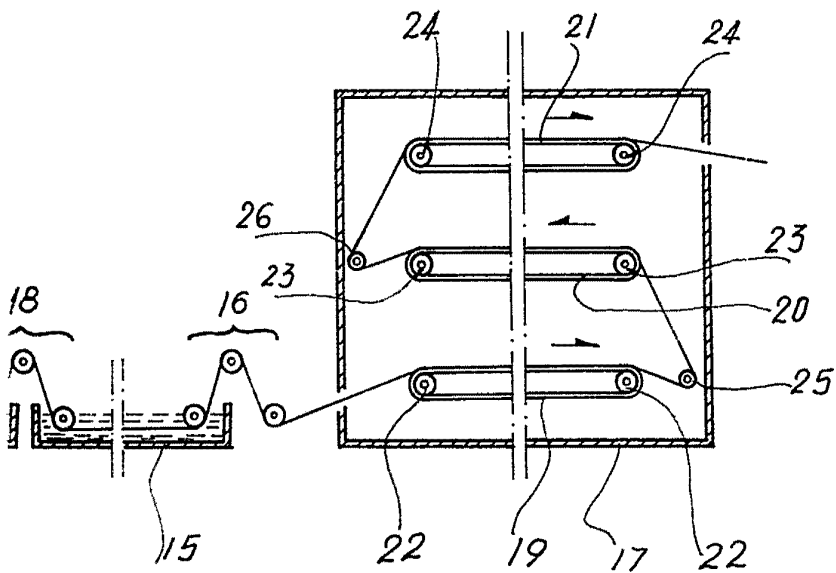
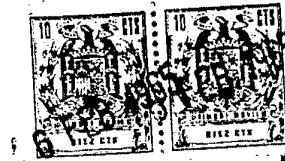


Handwritten text or signature in the bottom right corner, possibly a date or name.

309401 AMELIOTEX, INC.

309431





309401