

Mcc.

Caso NS 194

313617



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 Avenida José Antonio Primo de Rivera, nº 654, BARCELONA.

por:

"Procedimiento mejorado de hilatura por fusión y de refrigeración de polímeros sintéticos."

-----: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 procedimiento mejorado de hilatura por fusión y de refrigeración de polímeros sintéticos para la obtención de filamentos de
5 propiedades físicas muy uniformes.



En la hilatura de hilos a partir de polímeros sintéticos, es de gran importancia la uniformidad de las propiedades de los filamentos, tanto entre unos filamentos y otros, como a lo largo de toda la longitud de un
5 filamento individual. La palabra "uniformidad" se referirá en la presente memoria a cualquiera de las propiedades físicas de los filamentos, tales como título, tenacidad, orientación u otras. La uniformidad de los hilos obtenidos asegura en las subsiguientes fases de post-tratamiento, tales como estiraje, relajación y tinte, que
10 cada filamento responda de la misma manera.

La fase de estiraje puede tomarse como un ejemplo de la forma en que la uniformidad de hilado influye en el éxito de las operaciones subsiguientes. Una finalidad de dicha fase de estiraje, es aumentar la tenacidad
15 del hilo. En general, aumentando el estiraje se eleva la tenacidad. Teniendo en cuenta que el máximo estiraje que puede aplicarse a un hilo depende del máximo estiraje a que puede someterse el filamento menos estirable, es fácilmente comprensible que la uniformidad de los filamentos que constituyen el hilo, es consubstancial con la preparación de hilos de alta tenacidad. Además, los hilos muy uniformes, son generalmente estirables, en alto grado.
20

El objeto de la presente patente es proveer un procedimiento para la obtención de hilos de poliéster o de polipropileno muy uniformes, efectuando su hilatura a elevada velocidad.
25

Esto se consigue por extrusión continua de un poliéster o un polipropileno hilables en estado fundido, a través de una hilera con gran densidad de orificios,
30



enfriando los filamentos obtenidos, tan pronto salen de dichos orificios, aplicando en una zona situada 5 cm. por debajo de la hilera, tratamiento uniforme con una corriente de vapor que los enfríe a una temperatura inferior, 5 al menos, en 15°C por debajo del punto de fusión del polímero:

Por "poliéster hilable" se entenderá una resina lineal hilable en la que los grupos éster forman parte de la cadena del polímero. Por una "hilera con gran densidad de orificios" se entenderá una hilera cuyos orificios estén espaciados a menos de 0,254 cm. de centro a 10 centro. La palabra "vapor" incluye el vapor seco y el vapor húmedo.

El procedimiento de la presente patente se comprenderá mejor refiriéndonos a los dibujos adjuntos. 15

En la figura 1 el polímero fundido hilable se expulsa a través de la hilera 1 para formar el haz de filamentos 2 que pasa a través de una corriente de vapor dirigida sobre ellos desde una tobera 3. Una vez uniformemente refrigerados por el vapor, los filamentos del haz 20 se hacen converger pasándolos a través de la guía 4. Si se desea puede aplicarse a los filamentos un agente antiestático con ayuda del rodillo de acabado 5, recogándose luego el hilo sobre el dispositivo de arrollado 6.

Para lograr un elevado rendimiento por púa, se emplea una hilera con gran densidad de orificios. La figura 2 muestra la disposición de los orificios 7, situados unos muy cerca de otros, para obtener filamentos de título uniforme. Dichos orificios están espaciados entre 25 sí, a intervalos de sólo 0,127 cm. de centro a centro, en 30



filas que se intersecan formando ángulos de 60° . El diámetro de los orificios puede ser el convencional usado en hilatura por fusión, por ejemplo de 0,127 a 0,762 mm. La forma en que están dispuestos los orificios no tiene gran importancia, y en los ejemplos que siguen se ilustran otras disposiciones.

Hasta ahora, el espaciado de los orificios a distancias inferiores a 0,254 cm. de centro a centro, no se consideraba práctico en hilatura por fusión, por surgir el inconveniente de que los filamentos se adhieren entre sí y presentan propiedades no uniformes. Luego, se encontró que podía evitarse dicha adherencia, dirigiendo un chorro de gas o vapor sobre los filamentos, al salir de la hilera. El empleo de un gas, en lugar del vapor usado según el procedimiento de la presente patente, posibilita un considerable rendimiento por púa, sin embargo, los filamentos que se obtienen no son completamente uniformes entre sí, debido al calentamiento del gas refrigerante a medida que atraviesa el haz de filamentos. Para según que fines, ello no supone una seria desventaja, por ejemplo, si no hay necesidad de mejorar las propiedades del hilo a valores lo más elevados posible.

Empleando vapor según el procedimiento de la presente patente, se obtiene el resultado inesperado pero deseado, que puede hilarse un producto excelente y muy uniforme con un elevado rendimiento por púa de hilar, del orden de 4 a 40 g/min/cm² por área efectiva de la cara de la hilera. Para lograr un rápido enfriamiento, tal como se ilustra en los ejemplos, puede emplearse una corriente refrigerante de 0,5 Kg a 65 Kg de vapor por Kg de polímero



hilado. Por "área efectiva de la cara de la hilera" se entenderá el área cuadrilateral definida por cuatro líneas rectas entre los centros de cuatro orificios adyacentes. Si los orificios están dispuestos en un dibujo cuadrado, 5 el área efectiva de la hilera es el cuadrado de la distancia del centro a centro de los orificios.

En los siguientes ejemplos, las viscosidades relativas del tereftalato de polietileno se han medido a una concentración de 8,73% en una solución de fenol/ 10 2,4,6-triclorofenól (10/7).

El ejemplo I demuestra que los favorables resultados logrados mediante refrigeración con vapor seco, no pueden alcanzarse cuando en su lugar se utilizan otros gases. Los ejemplos II y III ilustran el uso de vapor 15 húmedo. El ejemplo IV ilustra el empleo de una disposición de refrigeración alternable.

Las viscosidades relativas se han medido a 25°C.

EJEMPLO I

Se hiló tereftalato de polietileno con una vis- 20 cosidad relativa de 32, a partir de una fusión a una temperatura de 290°C, a través de una hilera horizontal, provista de 126 orificios de 0,178 mm. de diámetro dispuestos en dibujo rectangular 7 x 18 a una distancia centro de 1,27 mm. La extrusión del polímero se efectuó a razón de 0,2 25 g/min/orif. El dispositivo refrigerador era un tubo acampanado de 38 cm. de largo, que recibía el medio refrigerante desde una conducción de 6,3 mm. de diámetro interior y lo descargaba desde una tobera de dimensiones 2,54 x 5,08 cm. La tobera estaba orientada con su dimensión 30 longitudinal paralela a la dimensión longitudinal del



área ocupada por los orificios de la hilera, y situada de forma que el centro de su boca se encuentre a una distancia de 2,54 cm. de la cara de la hilera y de 3,81 cm. en sentido horizontal del centro del haz de filamentos. Se inclinó hacia arriba, de forma que la corriente refrigerante formara un ángulo de 20° con la horizontal. Los filamentos refrigerados se arrollaron a una velocidad de 914 m/min y su título era de 2 decitex por filamento. El haz de filamentos fué subsiguientemente estirado a 90°C mediante varilla calentada, a una proporción máxima de estiraje. El alargamiento del hilo se midió sobre el hilo sin estirar. La proporción de estiraje y el alargamiento son medidas de la uniformidad del hilo. En la tabla siguiente, se comparan los valores de estas propiedades como funciones de la naturaleza y de la temperatura de la corriente refrigerante. La proporción de extrusión de 0,2 g/min/orificio es equivalente a 12,4 g/min/cm² de área efectiva de la cara de la hilera

TABLA I

Medio refrigerante	Temp. (°C) de refrigeración	Relación de refrigeración g/min	Relación estiraje	Alargamiento (%)
Aire	35	0,109	2,6	225
	77	0,109	2,4	215
	140	0,109	2,7	232
Vapor	105	0,113	3,4	328
	125	0,113	3,3	400
	140	0,113	3,4	366
	185	0,113	3,0	339
	144	0,145	2,6	



Para un espaciado superior a 2,5 cm. (centro a centro), no se deriva ninguna ventaja del uso de vapor como medio refrigerante.

EJEMPLO II

5 Se hiló tereftalato de polietileno de viscosidad relativa 31,6, a una temperatura de 290°C, a través de una hilera de 126 orificios. Los orificios de la hilera tenían un diámetro de 1,27 mm. y estaban dispuestos en una formación rectangular de 18 orificios de largo por 7
10 orificios de ancho, con una separación de centro a centro de 12,7 mm. Los filamentos se refrigeraron con vapor húmedo suministrado desde una boquilla rectangular de 28 cm. de alto por 76 cm. de ancho que formaba un ángulo hacia arriba de 15 a 20° con la horizontal, a razón de 1-2 Kg.
15 por Kg. de polímero. La boquilla estaba situada a 50 cm. del trayecto del haz de filamentos y a 25 cm. en sentido vertical hacia abajo, de la hilera, con su dimensión longitudinal paralela a la dimensión longitudinal de la disposición de la hilera. Los filamentos refrigerados se arrollaron a velocidades de 435 y 960 m/min. Las propiedades de los hilos obtenidos se dan en la Tabla II. También se dan en esta tabla las propiedades de los mismos hilos, después de ser estirados sobre varilla calentada a una temperatura de 90°C. Por vapor húmedo nos referimos a vapor a
20
25 100 °C a presión atmosférica.



TABLA II

Velocidad de arrollado m/min	Propiedades recién hilado.				Relación estiraje	Propiedades después estiraje.			
	T	E	Mi	D		T	E	Mi	D
435	1,4	390	35	2,9	4,9	5,5	17	97	0,64
960	1,9	330	38	1,5	2,7	4,1	59	68	0,60
960	1,7	295	29	2,7	2,8	4,8	41	84	0,83
960	1,5	370	31	4,0	3,1	4,1	41	69	1,50

T es la tenacidad en g/den, E es el alargamiento en %, Mi es el módulo inicial en g/den, y D es el título en den por filamento.

Bajo condiciones similares, un hilo hilado a 915 m/min y refrigerado con aire a 23°C en lugar de vapor, tenía una relación máxima de estiraje de sólo 2,2 a 2,3. En esta tabla, el caudal de polímero en g/min/cm² del área de la cara de la hilera fué, respectivamente, de 8,7, 10,0, 18,0 y 26,6, leyendo de arriba abajo.

EJEMPLO III

Se hiló tereftalato de polietileno de viscosidad relativa 31,6, a una temperatura de 290°C, a través de una hilera de 40 orificios de 2,28 mm. de diámetro. Estos orificios estaban situados a intervalos de 12,7 mm. (centro a centro) como se ha dibujado en la figura 2. La extrusión se llevó a cabo en proporciones de 0,2, 0,35, 0,52, 0,64 y 0,80 g/min/ orificio. Se usó la boquilla de refrigeración del Ejemplo I, situándola a 25 cm. por debajo de la cara de la hilera y a una distancia horizontal del centro de la disposición de los orificios, de 38cm. Se dirigió horizontalmente vapor húmedo hacia los filamentos a rayón de 2 Kg. por Kg. de polímero. Los filamentos obtenidos se arrollaron a una velocidad de 915/m/min.



a un punto situado 89 cm. por debajo de la hilera. A modo de comparación, se hilaron fibras de forma idéntica a la de arriba, exceptuando que el medio refrigerante era aire a la temperatura ambiente suministrado a razón de 0,1 m³ standard por min. Las muestras de hilo se estiraron con ayuda de una varilla calentada a 90°C a una proporción máxima de estiraje compatible con la continuidad de la operación de estirado. A continuación, los hilos se trataron con agua hirviendo durante media hora en estado relajado. Las propiedades de los hilos relajados se han recopilado en la Tabla III. Un m³. standard de aire es la masa de un m³. de aire a 21°C y a 1 atmósfera de presión.

TABLA III

	Medio refrigerante	Caudal capilar (g/mm)	Relación estiraje	Tenacidad (g.p.d.)	Alargamiento %	Módulo inicial (g.p.d.)
15	Vapor húmedo	0,2	3,0	4,5	30	40
	Aire	0,2	2,3	3,3	37	30
	Vapor húmedo	0,35	4,1	5,4	29	56
	Aire	0,35	2,8	4,1	25	46
20	Vapor húmedo	0,52	4,4	5,1	29	56
	Aire	0,52	3,3	4,2	28	52
	Vapor húmedo	0,64	4,4	4,9	31	63
	Aire	0,64	3,6	4,0	37	54
	Vapor húmedo	0,80	4,4	4,7	32	62
25	Aire	0,80	4,0	4,2	27	58

En cada caso, la tenacidad de los hilos refrigerados al vapor después de estirados, es superior a la de los hilos refrigerados con aire. Además, la uniformidad del hilo refrigerado con vapor es substancialmente mejor; por ejemplo, el coeficiente de variación del alargamiento cuando se



hila a 0,2g/min/orificio es 12% para el hilo refrigerado al vapor contra 27% para el hilo refrigerado con aire.

EJEMPLO IV

Se hiló tereftalato de polietileno de viscosi-
5 dad relativa 3,6, a una temperatura de 290°C a través de una hilera de 187 orificios. Los orificios tenían un diámetro de 0,127 mm. y estaban dispuestos en cuatro círculos concéntricos de 15,2, 17,8, 20,3 y 22,3 mm. de diámetro respectivamente. El espaciado entre orificios a lo
10 largo de la circunferencia era en cada caso de 1,27 mm. y los orificios adyacentes en círculos adyacentes estaban separados entre sí de 2,5 mm. El polímero se expulsó a razón de 9,3 g/min/cm²; el hilo formado se arrolló a 1370 m/min. El haz de filamentos se enfrió mediante
15 vapor húmedo suministrado a razón de 2 Kg. por Kg. de polímero hilado.

El medio refrigerante se suministraba desde una cámara de ventilación toroidal situada 12,7 mm., por debajo de la cara de la hilera. La cámara de ventilación en-
20 volví el haz de filamentos y estaba orientada de forma que su plano fuera perpendicular al eje del haz de filamentos. El toroide tenía un diámetro menor de 25,4 mm. y un diámetro mayor de 101,6 mm. Además, la cámara toroidal estaba provista de tamices para lograr una distribución
25 uniforme del medio de refrigeración. El medio refrigerante salía de la cámara por una ranura cilíndrica de 25,4 mm. de altura, dirigida horizontal y radialmente hacia dentro, o sea, hacia los filamentos.

Las propiedades de los hilos obtenidos eran
30 las siguientes:



Tenacidad, g.p.d.	2,3
Alargamiento %	145
Módulo, g.p.d.	18

EJEMPLO V

5 Se hiló polipropileno cristalino de índice de fusión 4, a una temperatura de unos 280°C, a través de una hilera de 30 orificios de 0,381 mm. de diámetro, en disposición rectangular 3 x 10, a distancias de centro a centro de 2,41 mm. Los filamentos hilados se refrigeran radial y horizontalmente con vapor desde una ranura con tamiz, de 25,4 mm. de altura y de 57 mm. de diámetro en la cámara del Ejemplo IV, centrada alrededor de la trayectoria del haz de filamentos y situada 6,3 mm. por debajo de la cara de la hilera. Los filamentos refrigerados fueron impelidos por un rodillo alimentador dispuesto 1,52 m. por debajo de la hilera hacia un rodillo rotativo de estiraje de los filamentos. El rodillo de estiraje giraba a 460 - 730 m/min. La velocidad del rodillo de alimentación fué la mínima (para una elevada proporción de estiraje) que diese lugar a una buena continuidad de hilatura durante 15 minutos o más sin roturas de filamentos. Los resultados superiores obtenidos con vapor, comparados con aire, se han recopilado en la tabla 4. Los resultados empleando aire (25°C) son característicos para toda la gama de velocidades del aire bajo condiciones particulares de hilatura. En cada caso el uso de vapor refrigerante proporciona una relación más elevada de estiraje y una mayor tenacidad que la obtenida con aire. Las precedentes proporciones de extrusión de 0,4-0,6 g/min/orificio equivalen a 6,9 - 10,3 g/min/cm² de superficie efectiva de hi-

10

15

20

25

30



lera. Las presiones de vapor de 1,4 a 3,5 Kg/cm² de vapor por Kg. corresponden a 45,3 a 72,5 g de vapor por minuto.

Resultados similares superiores se obtuvieron con la disposición antedicha usando varias relaciones de extrusión tan elevadas como 0,8/g por orificio y proporciones de vapor refrigerante desde 226 g hasta 2948 g de vapor por 453,6 g de polímero a presiones de vapor de 0,07 a 0,84 Kg/cm².

TABLA IV

Número	Refrigeración		Proporción extrusión g/mm/orificio	Relación estiraje	Tenacidad (g.p.d.)
	Medio	g.v.cm ²			
a	vapor	0,33	0,4	3,3	3,8
b	aire		0,4	2,7	3,5
c	vapor	0,17	0,5	4,4	4,6
d	aire		0,5	3,4	4,0
e	vapor	0,3	0,6	4,0	4,6
f	aire		0,6	3,3	3,9

Los poliésteres a los cuales se aplica preferiblemente el procedimiento de la presente patente son aquellos en los que la parte de cadena polímera derivada de un ácido, se deriva principalmente del ácido tereftálico. Los glicoles que reaccionan con ácido tereftálico para dar poliésteres hilables incluyen glicoles polimetilénicos, HO(CH_xCH₂) en donde x = 2 - 10, y 1,4-ciclohexanodimetanol.

La situación y disposición de la refrigeración no es crítica. No obstante es importante que la zona de refrigeración esté lo más cerca posible de la hilera. El medio de refrigeración puede dirigirse, p.e., unilateralmente, bilateralmente, radialmente hacia dentro y radialmente hacia fuera. La longitud de la zona de refrigeración estará en función de la proporción en que el polímero atravie-



sa la zona, así como de la temperatura de refrigeración del polímero.

Algunas veces es de interés permitir que la temperatura del hilo se aproxime a la temperatura ambiente antes de ser recogido. Esto se consigue fácilmente permitiendo que el hilo avance libremente cierto trecho desde el punto en que abandona la zona refrigerante hasta el punto en donde se arrolla. No obstante, si el espacio tiene mucha importancia, el hilo puede recogerse inmediatamente después de abandonar la zona de refrigeración. Aunque dicha zona puede ser en sí muy corta, hay una economía de espacio si se la compara con la hilatura convencional.

En el caso de vapor húmedo es muy sorprendente que la introducción de gotitas líquidas en la corriente refrigerante dé lugar a un hilo de elevada uniformidad. De hecho, cabía esperar un efecto contrario considerando que se esperaba que al chocar las gotitas líquidas con los filamentos, causarían un fuerte enfriamiento local que daría lugar a una falta de uniformidad de dichos filamentos. No obstante, según el procedimiento de la presente patente, con vapor húmedo, el diámetro de las gotas es inferior a la mitad del diámetro de los filamentos sin refrigerar ni estirar y, preferiblemente, menor que una décima parte de aquel diámetro en que las gotitas están ya, aparentemente, completamente vaporizadas, o han sido desviadas antes de entrar en contacto con un filamento y dar lugar a una sección no uniforme. Un efecto favorable debido a la presencia de gotitas, es el equilibrio térmico en el medio refrigerante, logrado con su presencia. El ca-



lor del haz de filamentos eliminado durante el proceso de refrigeración, actúa para evaporar líquido de la superficie de las gotitas. Como que el medio refrigerante atraviesa el haz de filamentos, no habrá aumento de temperatura y si sólo una evaporación de parte de las gotitas. De esta forma, cuando se usa vapor húmedo según el procedimiento de la presente patente, se logra un control eficaz de la temperatura del medio ambiente de hilatura que, hasta ahora no se había logrado en hilatura por fusión. El control de la temperatura en la zona de refrigeración hace posible mejorar la uniformidad del producto.

Con los hilos y mechas preparadas de acuerdo con el proceso de la presente patente pueden elaborarse géneros tejidos y no tejidos por métodos en sí conocidos.

Los poliésteres preferidos usados en el procedimiento de esta patente son los poliésteres tereftálicos lineales hilables y con una viscosidad relativa de, al menos, 12. Estos polímeros pueden representarse de manera general por la fórmula $HO-G(OOC-A-COO-G)$ y $-OH$ en la que $-G-$ y $-A-$ son radicales orgánicos divalentes correspondiendo, respectivamente, a los radicales en el glicol inicial, $G(OH)_2$, y al ácido dicarboxílico inicial, $A(COOH)_2$, e y es un número entero suficientemente grande para que el polímero sea de peso molecular hilable. Preferiblemente, al menos, un 75% de los radicales $-A-$ son radicales tereftalato y preferiblemente, al menos, un 75% de los radicales $-G-$ son radicales etileno, El radical tereftalato puede ser el único constituyente dicarboxilato de las unidades estructurales periódicas, o hasta un 25% de unidades estructurales periódicas pueden contener otros



radicales dicarboxílicos, tales como el adipato, sebacato, isoftalato, 5-(sodio sulfo) isoftalato, dibenzoato, hexahidrotereftalato, difenoxietano -4,4'-dicarboxilato o radicales p,p'-sulfonildibenzoato, derivados de los ácidos dicarboxílicos correspondientes o de sus derivados formadores de ésteres. Similarmente, el etilénglicol puede ser el único glicol constituyente del poliéster, o también pueden usarse otros glicoles, tales como el tetrametilénglicol, hexametilénglicol, decametilénglicol, 2,2-dimetilpropanodiol, trans-p-hexahidroxilenglicol, dietilénglicol, bis-p-(B-hidroxietoxi)benceno, bis-1,4-(B-hidroxietoxi)-2,5-diclorobenceno, o bis-[p-(B-hidroxietoxi) fenil] difluorometano, sólo o mezclados.

Los polipropilenos apropiados son los altamente cristalinos, caracterizados por un índice de fusión de 0,1 a 200 y preferiblemente de 1,0 a 25.

N O T A

Se reivindica como objeto de esta patente.

1.- Procedimiento mejorado de hilatura por fusión, y de refrigeración de polímeros sintéticos, tales como poliésteres lineales y polipropileno, caracterizado por: expulsar el polímero fundido a través de una hilera de gran densidad de orificios, espaciados a menos de 0,254 cm. de centro a centro; enfriar los filamentos recién hilados a una temperatura inferior, al menos en 15°C respecto al punto de fusión del polímero, en una zona situada 5 cm. por debajo de la cara de la hilera, dirigiendo ante dicha cara una corriente de vapor elegido del grupo formado por vapor seco y por vapor húmedo en que las gotitas tengan un diámetro máximo inferior a la mitad del diámetro de la sección

-3613617



de los filamentos recién hilados y que, por otra parte, esté libre de líquido, al objeto de formar un medio refrigerante uniforme adyacente a la hilera; y pasar los filamentos al salir de los orificios de la hilera, a través de dicho medio refrigerante, para que sean uniformemente tratados.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el vapor es vapor seco.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que dicho vapor es vapor húmedo.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que dicho polímero es tereftalato de polietileno.

5.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en que dicho polímero es polipropileno.

6.- Procedimiento mejorado de hilatura por fusión y de refrigeración de polímeros sintéticos.

Esta memoria consta de diez y seis páginas escritas por una sola cara.

Barcelona, 15 MA. 1900

P.A.



313817

Nº 194

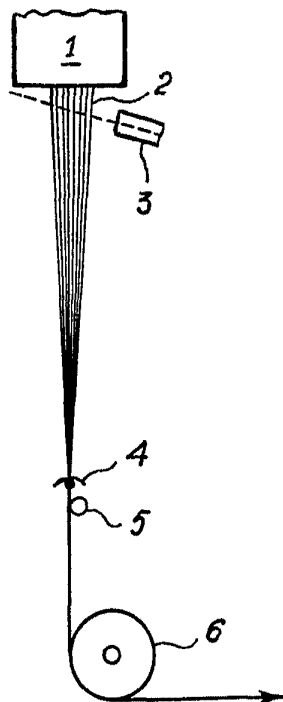
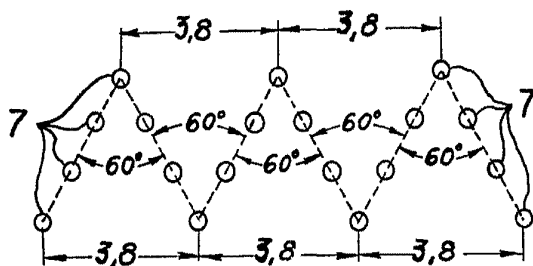


FIG. 1.

FIG. 2.



[Handwritten signature or scribble]