

319895



P A T E N T E D E I N T R O D U C C I Ó 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 hilatura por vía húmeda de polímeros elastoméricos".

-----:OO:-----

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 para la hilatura por vía húmeda de polímeros elastoméricos, particularmente a la hilatura de filamentos a partir de soluciones de poliuretanos.

La hilatura por vía húmeda de soluciones de polímeros elas-



5 toméricos comprende la extrusión de una solución de un polímero elastomérico, a través de uno ó más orificios, en el seno de un baño de coagulación. El filamento ó filamentos se forman a medida que el solvente pasa, por difusión, al baño de coagulación. Esta difusión viene acompañada, generalmente, de la penetración del líquido del baño de coagulación en el filamento.

10 Hasta ahora, la hilatura de soluciones de polímeros elastoméricos dihidroxilados modificados por isocianatos, por el procedimiento de hilatura por vía húmeda, no se había visto coronada por el éxito, ya que los filamentos obtenidos por este procedimiento eran poco resistentes y no presentaban buenas propiedades. Debido a que el procedimiento de hilatura por vía húmeda no permitía obtener filamentos que poseyeran características aceptables para transformar las soluciones de polímeros elastoméricos dihidroxilados modificados por isocianatos en filamentos, se empleaba un procedimiento de hilatura en seco. Sin embargo el proceso de hilatura en seco tiene el inconveniente de ser muy caro.

20 Por otra parte se reconocía que, si mediante un procedimiento de hilatura por vía húmeda pudieran obtenerse filamentos que poseyeran propiedades aceptables, este procedimiento sería más conveniente ya que ofrecería ventajas tales como: una elevada productividad, bajas temperaturas de trabajo, grandes orificios de hilatura, etc.

25 El procedimiento de la presente patente se refiere a un procedimiento de hilatura por vía húmeda que proporciona hilos de polímeros elastoméricos dihidroxilados modificados por isocianatos, que poseen las mismas excelentes propiedades que las obtenidas por el procedimiento más costoso de hilatura en seco.

30 El procedimiento comprende, de una manera general, la extrusión a través de hileras ó toberas apropiadas, de una solución de un polímero elastomérico dihidroxilado modificado por un isocianato, en



el seno de un baño de coagulación líquido, para formar filamentos. Seguidamente, se reúnen los filamentos y se pasan a través de un estrechamiento, de forma que la presión ejercida sobre ellos los preñe entre sí y los conforme en un hilo de múltiples filamentos juntamente adheridos. Mientras los filamentos se comprimen entre sí, están en contacto con el fluido de coagulación y también en un estado de fluidez semi-plástica. Seguidamente se comunica cierta torsión al hilo de múltiples filamentos resultante mientras aún está en contacto con el fluido coagulante y en estado de fluidez semi-plástica. La torsión impartida a la fibra de filamentos múltiples es del tipo conocido por falsa torsión. Esta falsa torsión puede comunicarse obligando al hilo a rodar transversalmente sobre una superficie lisa. Luego el hilo de múltiples filamentos resultante se seca y arrolla sobre un huso, listo para ser utilizado posteriormente en la confección de diversos géneros textiles.

Las soluciones de polímeros elastoméricos dihidroxilados modificados por isocianatos pueden prepararse de diversas formas en sí conocidas. La expresión "polímero elastomérico" se utiliza en la presente memoria para designar las soluciones de sustancias dihidroxiladas modificadas por isocianatos, susceptibles de ser extruídas en un baño de coagulación para formar filamentos u otros artículos configurados. Las sustancias modificadas por isocianatos que pueden extruirse en un baño de coagulación para formar filamentos se han designado por la técnica precedente bajo nombres diferentes, tales como prepolímeros, semi-polímeros, etc. La expresión "polímero elastomérico" se utiliza en la presente patente, englobando todas aquellas sustancias modificadas por isocianatos susceptibles de ser extruídas.

Los polímeros elastoméricos utilizados según el procedimiento de la presente patente se preparan ventajosamente haciendo reaccionar un polímero difuncional provisto de grupos terminales hidro-



xilo con un exceso molar de un diisocianato orgánico, de manera que se produzca un prepolímero de bajo peso molecular provisto de grupos terminales isocianato. Seguidamente, el prepolímero puede hacerse reaccionar generalmente con un compuesto que contenga, por lo menos, dos átomos de hidrógeno activo, en presencia de un solvente para formar una solución que contenga el polímero elastomérico resultante.

Para formar los prepolímeros según el procedimiento de la presente patente, pueden utilizarse diversos polímeros difuncionales provistos de grupos terminales hidroxilo, comprendiendo los poliéster-glicoles y los poliéster-glicoles. El peso molecular de los polímeros difuncionales con grupos terminales hidroxilo puede mantenerse ventajosamente por encima de 700 y preferiblemente, entre 1000 y 4000. Los polímeros difuncionales con grupos terminales hidroxilo y de peso molecular inferior a 700, también pueden utilizarse, pero generalmente no dan productos finales con una elasticidad tan buena como los derivados de polímeros hidroxilados de peso molecular superior. El valor de los productos obtenidos a partir de polímeros hidroxilados de bajo peso molecular dependerá de la utilización final prevista para el producto y de la elasticidad deseada para esta utilización particular. Generalmente, cuando el peso molecular del polímero hidroxilado disminuye, el alargamiento disminuye y el módulo aumenta. La utilización de un polímero con un peso molecular superior a 4000 origina dificultades considerables en la formación ulterior de la solución del polímero y en la transformación de esta solución en productos convenientes y útiles, considerando las dificultades que se presentan para mantener unas propiedades reológicas aceptables en las soluciones de los polímeros resultantes.

Los poliéster-glicoles de peso molecular elevado que pueden utilizarse de acuerdo con el procedimiento de la presente patente, son aquellos que contienen grupos terminales hidroxilo. Los ésteres pueden



prepararse por diversos métodos conocidos, p. e. haciendo reaccionar los diácidos, los diésteres ó los halogenuros de diácidos con los glicoles. Los glicoles apropiados para preparar los poliésteres-glicoles comprenden, los poliacohilen-glicoles como el metilén-, el etilén-, el propilén- y el butilén-glicol. Tambien pueden utilizarse los polialcohilén-glicoles sustituidos como el 2,2-dimetil-1,3-propenodiol así como los glicoles heterocíclicos como la ciclohexanona. Los ejemplos de ácidos que pueden utilizarse para preparar los poliéster-glicoles comprenden los ácidos succínico, adípico, subérico, sebáico, tereftálico, así como diversos derivados alcoholados y halogenados de estos ácidos. El poliéster-glicol puede prepararse, por ejemplo, haciendo reaccionar la relación molar conveniente de los ácidos, ó de los derivados generadores de ésteres de los ácidos, con los glicoles, para producir polímeros de peso molecular elevado. Los poliésteres-glicoles preparados haciendo reaccionar 2 moles de polietilén-glicol ó de polipropilén-glicol con un mol de ácido adípico y expulsando seguidamente el glicol por calentamiento bajo presión reducida hasta alcanzar un peso molecular de 2000, pueden utilizarse ventajosamente para formar prepolímeros de acuerdo con el procedimiento de esta patente.

Los poliéster-glicoles utilizables para formar los prepolímeros según el procedimiento de la presente patente, son los polialcohilén-éter-glicoles con grupos terminales hidroxilo. Los poli-alcohilén-éter-glicoles pueden prepararse de forma conocida, generalmente por polimerización de éteres cíclicos tales como los óxidos de alcoholeno ó por condensación de glicoles. Los polialcohilén-éter-glicoles se representan por la fórmula $HO (RO)_nH$ en la que H es un radical alcoholeno y n es un número entero lo suficientemente grande para que el poli-alcohilén-glicol tenga un peso molecular superior a 700, y preferiblemente a 1.000. Los polialcohilenglicoles pueden prepararse copolimerizando mezclas de diferentes óxidos de alcoholeno ó glicoles



Como polialcoholilén-éter-glicoles que pueden utilizarse en el procedimiento de la presente patente, pueden citarse el polipropilén-éter-glicol, el politetrametilén-éter-glicol, el polietilén-éter-glicol, el 1,2-polidimetil-etilén-éter-glicol, el polidecametilén-éter-glicol, etc.

5 Para formar el prepolímero pueden usarse diversos diisocianatos orgánicos que reaccionen con los polímeros hidroxilados difuncionales, tales como los diisocianatos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos, ó sus combinaciones, p. e. el diisocianato de 4-metil-m-
10 fenileno, el diisocianato de m-fenileno, el diisocianato de 4,4'-bifenileno, el metilén-bis-(4-fenilisocianato), el diisocianato de 4-cloro-1,3-fenileno, el diisocianato de 1,5-naftaleno, el diisocianato de 1,4-tetrametileno, el diisocianato de 1,6-hexametileno, el diisocianato de 1,10-decametileno, el diisocianato de 1,4-ciclohexileno,
15 el 4,4'-metilén-bis(ciclohexilisocianato) y el diisocianato de 1,5-tetrahidronaftaleno. Se prefieren los diisocianatos de arileno, es decir aquellos en los que los grupos isocianatos están fijados directamente a un núcleo aromático.

En general, éstos reaccionan más rápidamente que los diisocianatos de alcoholilos. Los diisocianatos pueden contener otros sustitutos, aunque corrientemente se prefieren los que carecen de grupos reactivos distintos a los dos grupos isocianato. En el caso de compuestos aromáticos, los grupos isocianato pueden fijarse al mismo núcleo ó a núcleos diferentes. También pueden utilizarse los dímeros, los diisocianatos monómeros y los di(isocianato-aril)-ureas, como la di(3-isocianato-4-metilfenil) urea.

Ventajosamente, el prepolímero se hace reaccionar con un compuesto que contenga, al menos, 2 átomos de hidrógeno activo, como una diamina, en presencia de un disolvente de manera que se forme una solución que contenga el polímero elastomérico resultante. La cantidad



de diamina utilizada puede ser, ventajosamente, estequiométricamente equivalente a la cantidad de prepolímero usado, pero también puede usarse una cantidad superior ó inferior de diamina. Generalmente, se recomienda utilizar una cantidad de diamina suficiente para que la
5 solución del polímero elastomérico resultante tenga una viscosidad de, al menos 50 poises, ó ventajosamente, una viscosidad comprendida entre unos 100 y 500 poises.

La cantidad de diamina que puede utilizarse para formar la solución de polímero elastomérico puede variar entre límites muy grandes en función de cierto número de factores tales como, la amina particular empleada para reaccionar con el prepolímero, los materiales reaccionantes utilizados para formar el prepolímero, las propiedades
10 deseadas para los productos finales, etc. Estos factores y otros, serán evidentes para los técnicos en esta materia, y la cantidad de diamina que, muy ventajosamente, pueda usarse para preparar el polímero
15 puede ser determinada fácilmente por los técnicos en la materia por experimentación usual.

Para formar los polímeros elastoméricos según el procedimiento de la presente patente, pueden emplearse diversas diaminas primarias y secundarias, ya sean alifáticas, alicíclicas ó inorgánicas.
20 Ejemplos específicos de un cierto número de diaminas utilizables son: la hidrazina, la etiléndiamina, la piperazina, la 1,4 diamino-2-metil-piperazina, la 1,4-diamino-2,5-dimetil-piperazina, la metilimino-bis-propilamina, etc. Es evidente que en el polímero también podrán utilizarse combinaciones de dos ó más diaminas. Además, como ya es conocido, pueden utilizarse otros compuestos que posean átomos de hidrógeno activo presentes en, al menos, dos átomos de oxígeno y/ó de nitrógeno, es decir agrupaciones amina, carboxilo ó hidroxilo.

Pueden utilizarse diversos disolventes para formar las soluciones de polímeros elastoméricos, tales como la dimetilformamida, el
30



dimetilsulfóxido, la dimetilacetamida, etc. Ventajosamente, puede utilizarse una relación solvente/polímero comprendida entre 1:1 y 6:1.

5 El baño de coagulación, que generalmente es agua, en el que se extruye la solución del polímero elastomérico, ve aumentado su contenido en disolvente durante la hilatura, debido a la extracción del disolvente de la solución de polímero elastomérico. La extracción del disolvente se produce inicialmente cuando se reúnen conjuntamente los filamentos y se ejerce una presión sobre los filamentos para conformarlos en un hilo de filamentos adheridos entre sí. La presión puede
10 ejercerse por un medio cualquiera en sí conocido, como p. e. tirando de los filamentos, bajo tensión, hacia abajo en dirección del vértice de ranuras en forma de V practicados en los rodillos de arrastre, ó haciendo pasar los filamentos por una zona cualquiera convenientemente angosta de forma que se comprima el conjunto de filamentos para
15 formar un hilo multifilamentoso. El disolvente que se acumula en el baño de coagulación puede separarse continuamente durante la hilatura de forma que el contenido de solvente se mantenga dentro de unos límites convenientes, p. e. una proporción de 40-60 % de disolvente.

20 En la formación de filamentos, las velocidades de extrusión susceptibles de ser obtenidas dependen de la temperatura del baño, de la longitud del baño, etc. Se han obtenido velocidades de extrusión de 46 m por minuto utilizando un baño de unos 1,8 m de largo. La velocidad de extrusión de 46 m por minuto antedicha no es limitativa,
25 ya que pueden obtenerse velocidades de extrusión mayores. La temperatura a que se mantiene la cámara y el tiempo durante el cual los filamentos ó los hilos de múltiples filamentos se exponen a esta temperatura, variará según las condiciones operatorias utilizadas, la composición de la solución del polímero elastomérico, etc. La relación
30 tiempo/temperatura más conveniente para cada operación será fácil de



determinar por un técnico en la materia.

En los dibujos adjuntos dados a título de ejemplos no limitativos, se han representado realizaciones particulares del procedimiento de la presente patente.

5 En la figura 1, que es una vista por encima de una máquina de hilatura, se extruye una solución de un polímero elastomérico a través de la hilera -1- en el baño de coagulación -2- para formar filamentos -3-. Estos filamentos pasan seguidamente por encima de un rodillo -4- y por debajo de un rodillo -5-, por las ranuras en forma de V de cada rodillo, -6- y -7-, respectivamente. El rodillo -5- está dispuesto debajo y paralelamente al rodillo -4-. Las ranuras en forma de V reúnen los filamentos y los conforman en un hilo -8- de múltiples filamentos reunidos y adheridos. Fácilmente, se comprenderá que los filamentos del hilo estarán más estrechamente adheridos entre sí cuanto más fuertemente sean comprimidos hacia el vértice de las ranuras en forma de V, mientras el hilo está bajo tensión.

10

15

El hilo multifilamento -8- se pasa seguidamente por encima de un rodillo -9- y por debajo de un rodillo -10- por las ranuras en forma de V de cada rodillo, -11- y -12-, respectivamente. El rodillo -10- está dispuesto debajo y paralelamente al rodillo -9-. Los rodillos -9- y -10- están desplazados lateralmente respecto a los rodillos -4- y -5- de forma que cuando se tira del hilo multifilamento hacia las ranuras en forma de V de los rodillo -9- y -10-, tiene una tendencia a descender rodando por los lados de las ranuras, adquiriendo una falsa torsión, dando lugar al hilo torcido -13-. Esta acción de torsión da lugar a una adherencia prácticamente completa entre los filamentos del hilo, redondeándolo. Los rodillos -9- y -10- están desplazados lateralmente a una distancia que puede regularse fácilmente por ensayos corrientes para determinar la distancia de separación más conveniente. Puede utilizarse una separación lateral que dé lugar a

20

25

30



que el hilo multifilamento abandone el rodillo -5- formando un ángulo que no sobrepase los 75° (según el ángulo de la ranura -11-) con el eje de rotación del rodillo -5-.

5 Si se desea, los lados de las ranuras en forma de V pueden ser, evidentemente, cóncavos ó convexos, y el ángulo en el vértice de la V, así como la separación lateral, pueden regularse fácilmente uno con relación al otro, al objeto de obtener el grado de torsión deseado.

10 La figura 2, es una vista lateral del aparato representado en la figura 1.

La figura 3, es una vista más detallada del rodillo -5- en el que los filamentos se han reunido para formar el hilo -8- de filamentos múltiples adheridos entre sí.

15 La figura 4, es una vista por encima de un aparato de hilatura en el que los rodillos -9- y -10-, en lugar de estar desplazados lateral y paralelamente a los rodillos -4- y -5-, se disponen de manera que formen un cierto ángulo con los rodillos -4- y -5-. Este ángulo, determinado por los ejes de los rodillos, puede ser de unos 15° (según el ángulo de la ranura -11-) ó cualquier otro ángulo conveniente, el cual puede determinarse fácilmente por ensayos corrientes, de manera que se someta al hilo a una torsión mientras pasa por
20 las ranuras -11- y -12-, en forma de V, de los rodillos -9- y -10-.

25 La figura 5, es una vista más detallada del rodillo -9-, en el que el hilo tiende a descender rodando por el lado de la ranura -11- en forma de V, con lo que al abandonar el rodillo -10-, posee una cierta torsión (hilo torcido -13-).

30 La figura 6 es una sección transversal del hilo -13- de filamentos múltiples torcidos, en la que puede verse que el hilo es redondo y que entre sus filamentos individuales existen pocos intersticios.

Estos hilos son utilizables ventajosamente para constituir



1965

materias que deban coserse, y a que, si el hilo es pinchado por una aguja rompiéndose relativamente pocos filamentos, el hilo conserva aún en un grado notable las propiedades del hilo inicial.

5 Los hilos obtenidos según el procedimiento de la presente patente poseen muchas ventajas, tanto los hilos monofilamentos como los hilos de múltiples filamentos. Además de que estos hilos son resistentes, los filamentos individuales apenas tienen tendencia a separarse del hilo y a enredarse con los guíahilos del aparato que los manipule.

10

N O T A
=====

Se reivindica como objeto de la presente patente de introducción :

15 1. - Procedimiento para la hilatura por vía húmeda de polímeros elastoméricos dihidroxilados modificados por isocianatos, disueltos en un disolvente, para la obtención de un hilo de filamentos múltiples de sección prácticamente circular, caracterizado por: expulsar la solución del polímero, a través de varios orificios en el seno de un baño de coagulación líquido, de manera que se formen otros
20 tantos filamentos; reunir los filamentos y ejercer sobre ellos una presión suficiente, mientras están en contacto con el líquido del baño de coagulación y en estado de fluidez semiplástica, para dar lugar a un hilo de múltiples filamentos adheridos entre sí; y seguidamente, comunicar una torsión a este hilo de múltiples filamentos,
25 mientras aún está en contacto con el líquido del baño de coagulación y en estado de fluidez semiplástica.

30 2. - Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado en que la torsión se comunica haciendo rodar el hilo de múltiples filamentos sobre una ó varias superficies lisas, de modo que la sección transversal del hilo resulte sensiblemente circular.



3. - Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado en que la rotación mencionada se consigue haciendo pasar sucesivamente el hilo multifilamento recién hilado por, al menos, dos gargantas periféricas en forma de V, desplazadas lateral ó angularmente entre sí y practicadas, respectivamente, sobre otros tantos rodillos ó poleas de avance, sumergidos en el baño.

4. - Procedimiento para la hilatura por vía húmeda de polímeros elastoméricos.

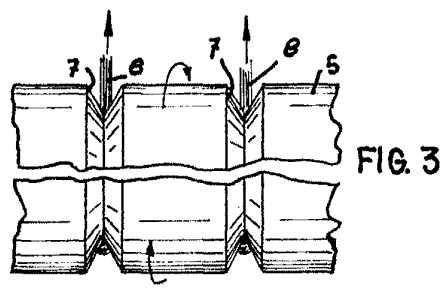
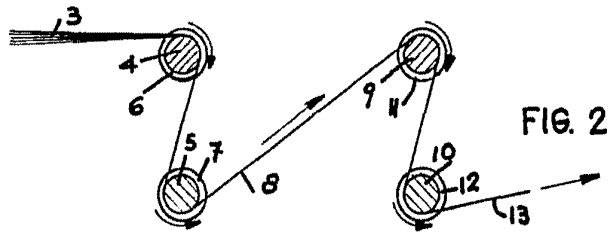
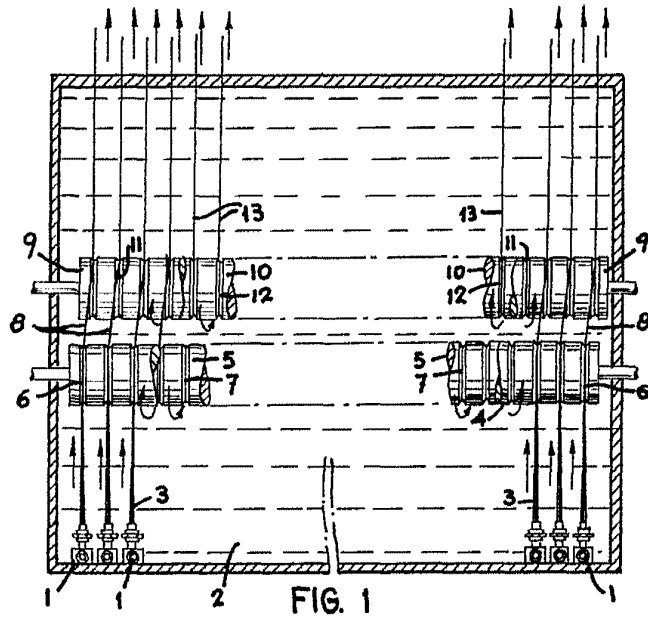
Esta memoria consta de doce páginas escritas por una sola cara.

BARCELONA, 16 NOV. 1905

P. A.

319895

SN 206



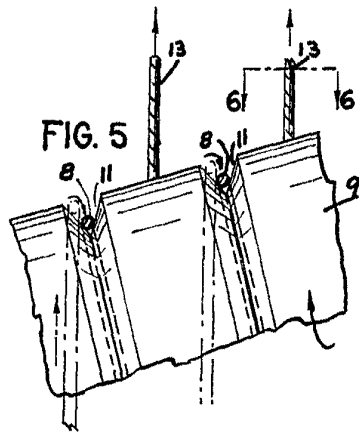
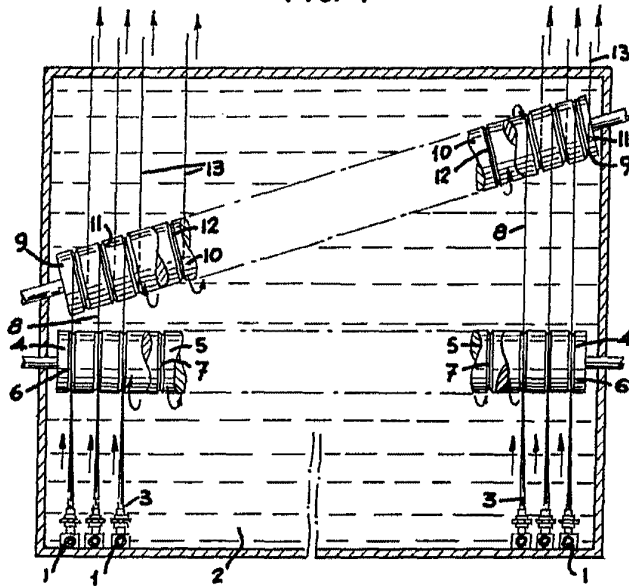
Handwritten scribbles and illegible text in the bottom right corner of the page.

319895

SN 206



FIG. 4



[Handwritten scribbles or notes in the bottom right corner of the page.]