

336.432

P.- 34.167

AKU 1049



336432

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 4 de febrero de 1967, con el nº 336.432

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 HILAR EN MASA FUNDIDA HEBRAS O FIBRAS
DE POLIMERO "

La presente invención se refiere a un procedimiento para hilar en masa fundida hebras y fibras de polímero, usando hileras metálicas que, en su cara exterior, están provistas de un revestimiento aceitoso.

5 En la preparación, por el procedimiento de hilado en masa fundida, de hebras y fibras a partir de polímeros termoplásticos tales como poliamidas, poliésteres, poliuretanos, poliolefinas, etc, siempre existe el problema del ensuciamiento de la hilera, que está hecha usualmente de níquel, 10 acero al níquel, o algún otro acero inoxidable.



Ya al cabo de unas pocas horas, dicho ensuciamiento, que es debido principalmente al hecho de que se depositan restos de polímero alrededor de los orificios de hilar, conduce generalmente a dificultades en el hilado, tal como variaciones del denier de los filamentos producidos, obturación parcial o total de los orificios de hilar, y formación de gotas de polímero en vez de hebras continuas.

Para evitar tales dificultades en el hilado, el procedimiento de hilado en masa fundida se ha de interrumpir periódicamente, para limpiar las hileras, y cualquier interrupción del procedimiento de hilado significa pérdida de producción, y obtención de producto de desecho.

Para que se pueda reducir el número de interrupciones con fines de limpieza, ya se ha propuesto la aplicación, a la cara exterior de la hilera y/o a los orificios de hilar, de un revestimiento de un agente lubricante antiadhesivo y repelente de la suciedad. Los agentes que hasta ahora han resultado ser los más adecuados con los aceites de polialcilsiloxanos o silanos aromáticos, tal como tri-(p-difenilil)-fenilsilano, que son líquidos a la temperatura del hilado en masa fundida.

Es cierto que si se hace uso de los siloxanos o silanos antes mencionados se puede reducir la frecuencia con que se ha de limpiar la hilera, pero en la práctica real esta limpieza se ha de hacer aún, por término medio, al cabo de cada 10 a 12 horas de hilado.

También es importante que el aceite usado tenga una estabilidad térmica suficientemente alta, y no debe presentar apenas, o en absoluto, tendencia a solidificar o descomponerse bajo la influencia del oxígeno atmosférico y de la



alta temperatura de hilado en masa fundida, que usualmente está comprendida entre 150 y 300°C, y entre 250 y 280°C en el caso de los polímeros que tienen un punto de fusión relativamente alto, tal como las poliamidas y poliésteres.

5 También en este respecto, los agentes propuestos hasta ahora han resultado no ser satisfactorios.

Se ha hallado ahora un agente que, sorprendentemente, presenta un considerable perfeccionamiento sobre la técnica anterior, antes indicada.

10 La invención consiste en que el revestimiento de aceite, proporcionado sobre la hilera, se forma sustancialmente con uno o más poliésteres arilénicos lineales que tienen, por término medio, de 5 a 9 restos fenílicos por molécula, y que son líquidos a la temperatura de hilado en masa fundida.

15 A las temperaturas usuales de hilado, estos poliésteres arilénicos tienen muy buena estabilidad térmica, y la velocidad de evaporación es generalmente muy baja. Además, bajo las condiciones de hilado en masa fundida, los aceites de la composición apenas presentan, o no presentan en absoluto, tendencia a solidificar o descomponerse. Tienen buen efecto de lubricación sobre los polímeros formadores de hebra, y usualmente son inmiscibles con los polímeros fundidos, más en particular con poliolefinas y poliamidas fundidas.

25 Por ejemplo, se ha hallado que los aceites consistentes en los poliésteres arilénicos antes mencionados se pueden exponer a aire a 285°C, durante 100 horas, sin mostrar tendencia a solidificar ni descomponerse. La descomposición se inicia no antes de aplicar temperaturas de 400°C o mayores.

30 Sin duda, estas propiedades, y otras similares, juegan



un papel importante en el procedimiento según la invención. En cualquier caso, se ha demostrado claramente que si el revestimiento de aceite sobre la hilera consiste en dichos poliéteres arilénicos, el hilado en masa fundida se puede
5 mantener durante un tiempo sorprendentemente largo, sin ninguna interrupción para limpiar la hilera. Ahora se pueden conseguir generalmente tiempos de tres o más días de hilado en masa fundida sin interrupción, e incluso al cabo de unos periodos de hilado tan largos, la hilera no muestra
10 un ensuciamiento considerable.

En general, es recomendable que el pequeño depósito que se acumula gradualmente sea eliminado de cuando en cuando, por ejemplo cada 3 o 4 días. Sin embargo, en comparación con lo que sucedía antes, cuando las hileras ha-
15 bían de ser limpiadas cada 10 a 12 horas, será evidente la ventaja del método según la invención.

En la practica real, la hilera se puede limpiar rápidamente, por ejemplo frotando la cara exterior de la hilera con una varilla metálica, tras lo cual se aplica un
20 nuevo revestimiento de aceite.

En principio, un revestimiento nuevo de poliéter arilénico se puede aplicar de varias maneras, por ejemplo por frotamiento o pulverización. La aplicación es particularmente sencilla si se hace uso de un aerosol del poliéter
25 arilénico, que se puede aplicar rápidamente a la cara exterior de la hilera, con ayuda de un pulverizador. También se puede pulverizar sobre la cara de la hilera una solución del poliéter arilénico en un disolvente que se evapore rápidamente a la temperatura de hilado en masa fundida.

30 Según su punto de fusión, el poliéter arilénico puede



ser aún sólido cuando se está aplicando. El único requisito es que su punto de fusión sea menor que la temperatura de hilado en masa fundida, de forma que el compuesto se haga líquido rápidamente cuando entra en contacto con la hilera caliente.

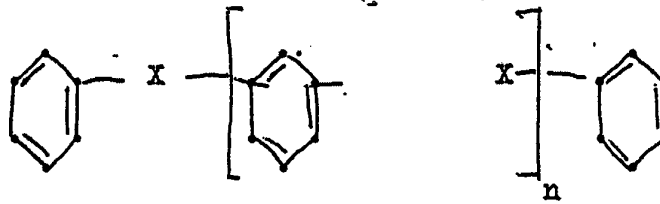
Como se ha mencionado antes, según la invención se puede hacer uso, en general, de los poliéteres arilénicos que tienen de 5 a 9 restos fenílicos por molécula. No presenta dificultades el uso de éteres isómeros y/u homólogos.

No está totalmente desprovista de importancia la forma en que los restos fenílicos de la molécula de poliéter arilénico estén unidos entre sí, para formar una cadena lineal, especialmente en relación con la viscosidad del compuesto a las temperaturas usuales de hilado en masa fundida, y también con su tendencia a adherirse a las superficies metálicas.

Se ha hallado que se han de preferir los poliéteres arilénicos en los que al menos la mitad del número de enlaces entre los restos fenílicos son puentes de oxígeno etéreos. El enlace o enlaces restantes pueden ser ventajosamente enlaces directos fenilo-fenilo, y/o puentes de isopropilideno, en parte debido a que los poliéteres arilénicos que contienen unos pocos restos fenílicos así unidos se pueden preparar satisfactoriamente por la síntesis de Ullmann para éteres.

Los poliéteres arilénicos a que aquí se alude pueden ser representados por la fórmula general:

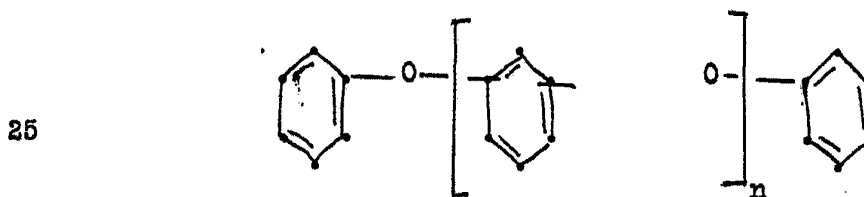
336432



5 donde n es un entero de 3 a 7, al menos la mitad de los
 símbolos X representa oxígeno, y el símbolo o símbolos X
 restantes están ausentes y/o representan grupos isopropi-
 lideno. Se prefiere usar aquellos poliéteres arilénicos
 en los que los enlaces entre los restos fenilo están en
 10 posición meta y/o para.

Son ejemplos de poliéteres arilénicos adecuados el
 m-(m-fenilfenoxi)-(m-fenoxifenoxi)-benceno, éter di- \sqrt{m} -(m-
 fenilfenoxi)-fenílico, bis- \sqrt{p} -(p-fenoxifenoxi)-fenilo, \sqrt{m} ,
 2,2-di- \sqrt{m} -(m-fenoxifenoxi)-fenil-propano, p-di- \sqrt{p} -(m-
 15 fenilfenoxi)-fenoxi-benceno y penta-p-fenilénoxido de ome-
 ga, omega-di-(2-fenilisopropilo).

Se ha hallado además que los poliéteres arilénicos
 en los que todos los enlaces entre los restos fenilo con-
 sisten en puentes de oxígeno etéreo, es decir, los polié-
 20 teres fenílicos, son particularmente adecuados para su apli-
 cación según la invención. Estos poliéteres fenílicos se
 pueden representar por la fórmula general:



30 donde n es un entero de 3 a 7. También se prefiere para es-
 tos compuestos que los enlaces de éter fenílico estén en
 posición meta y/o para. Los poliéteres que tienen la fór-



mula general antes mencionada, en los que n es 4 o 5, son particularmente adecuados para su aplicación por el método según la invención.

Se prefiere especialmente el uso de mezclas de poliéteres meta-fenílicos y poliéteres para-fenílicos, más en particular aquellas mezclas que contienen al menos 10% en peso de éter meta-fenílico, ya que se ha hallado que mezclando poliéteres para-fenílicos con poliéteres meta-fenílicos se puede elevar hasta un valor deseable la viscosidad de los poliéteres para-fenílicos, relativamente baja, y que asimismo se hacen menos sensibles a la temperatura.

Son ejemplos de poliéteres fenílicos adecuados el m-di-(m-fenoxifenoxi)-benceno, éter di- \overline{m} -(m-fenoxifenoxi)-fenílico, éter di- \overline{p} -(p-fenoxifenoxi)-fenílico, p-di- \overline{p} -(p-fenoxifenoxi)-fenoxi-benceno, m-di- \overline{m} -(p-fenoxifenoxi)-fenoxi-benceno, y similares.

Se debe observar que la mayor parte de los poliéteres arilénicos que, como se ha descrito antes, se pueden usar por el método según la invención, son conocidos por sí mismos. Se usan a menudo, en composiciones específicas, como lubricantes de motores. Si los poliéteres arilénicos se usan, como se propone ahora, como aceite de hilera en el hilado de polímeros en masa fundida, ya no juegan un papel tan importante varios requisitos rígidos, tal como un bajo punto de solidificación y alto índice de viscosidad, que han de ser satisfechos en el caso de las aplicaciones conocidas.

Ello significa que se ensancha mucho el campo de aplicación de los poliéteres arilénicos.



Se puede considerar que los métodos para preparar estos poliésteres arilénicos son generalmente conocidos por las personas versadas en la materia, por lo que no es necesario discutirlos aquí. Solo se debe añadir que se preparan principalmente por la síntesis de Ullmann para éteres, del tipo en que, por ejemplo, se hacen reaccionar fenóxidos de metal alcalino con haluros aromáticos, en presencia de un catalizador que contiene cobre.

A continuación se aclarará más el método según la invención, mediante los siguientes ejemplos, a los que no se limita la invención, desde luego.

Ejemplo 1

Un politereftalato de etileno que tenía una viscosidad relativa de 1,64 (medida en solución al 1 % en peso en meta-cresol, a 25° C), se hila continuamente formando filamentos sin fin durante 4 días, con una temperatura de hilado en masa fundida igual a 285° C. Los filamentos obtenidos se estiran y tuercen formando un hilo de poliéster de 90 denier, compuesto por 36 filamentos.

Como comparación, se hace uso de una hilera metálica cuya cara exterior está provista de un revestimiento de aceite de polimetilsiloxano (del que se dispone en el comercio con el nombre registrado Luborsil, vendido por Rhone-Poulenc).

Para evitar dificultades durante el hilado en masa fundida, la hilera se limpia cada 8 a 10 horas, como es usual y también necesario. Para ello se desvían rápidamente los filamentos extruídos, y se recogen como desecho, y al mismo tiempo se frota la hilera con una varilla metá-



lica, tras lo cual se aplica un nuevo revestimiento de aceite, y se pueden devolver los filamentos a su trayectoria normal.

Ejemplo 2

5

Se repite el experimento descrito en el Ejemplo 1, usando una hilera metálica cuya cara, exterior está provista de un revestimiento de aceite de éter di- \sqrt{m} -(m-fenoxifenoxi)-fenílico.

10

Durante todo el experimento de hilado en masa fundida no se limpia la hilera, y no se encuentran defectos en la formación de filamentos ni en su tratamiento posterior.

15 Al final del experimento, la hilera solo está ligeramente sucia, pudiéndose eliminar fácilmente el depósito de la forma usual.

20 Un experimento independiente, en el que el aceite se calienta al aire a 285° C, demuestra que el aceite Luborsil antes mencionado empieza ya a solidificarse al cabo de aproximadamente 4 horas. El poliéter fenílico usado en este ejemplo permanece líquido durante al menos 100 horas.

Ejemplo 3

25 Se repite el experimento descrito en el Ejemplo 1, en tres experiencias independientes, y estando la cara exterior de la hilera provista de un revestimiento que consiste, sucesivamente, en los siguientes compuestos:

éter bis- \sqrt{p} -(p-fenoxifenoxi)-fenílico

éter 2,2-di- \sqrt{m} -(m-fenoxifenoxi)-fenílico-propano

30

éter di- \sqrt{p} -(p-fenoxifenoxi)-fenílico



En todos los casos, el hilado en masa fundida tiene lugar durante la duración de cada experiencia, sin encontrarse defectos y sin que resultase necesario hacer interrupciones para limpiar la hilera.

5 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda el 5 de febrero de 1.966 con el número 66.01497 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

N O T A

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

1ª.- Procedimiento para hilar en masa fundida hebras y fibras de polímero, usando hileras metálicas que están provistas de un revestimiento de aceite en su cara exterior, caracterizado porque el revestimiento de aceite consiste
20 sustancialmente en uno o más poliéteres arilénicos lineales que tienen, por término medio, de 5 a 9 restos fenílicos por molécula, y que son líquidos a la temperatura del hilado en masa fundida.

25 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque al menos la mitad del número de enlaces entre los restos fenilo de la molécula de poliéter arilénico consisten en puentes de oxígeno etéreo, y el enlace o enlaces restantes son enlaces directos fenilo-fenilo, y/o puentes de isopropilideno.

30 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-



terizado porque se hace uso de uno o más poliésteres fenílicos.

5 4^a.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque se hace uso de una mezcla que consiste principalmente en poliésteres meta-fenílicos y poliésteres para fenílicos.

5^a.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la mezcla contiene al menos 10% en peso de poliéster meta-fenílico.

10 6^a.- Procedimiento según la reivindicación 3, 4 o 5, caracterizado porque se hace uso de poliésteres fenílicos que tienen 6 o 7 restos fenilo por molécula.

15 7^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el poliéster arilénico se aplica a la hilera en forma de aerosol.

8^a.- Un procedimiento para hilar en masa fundida hebras o fibras de polímero.

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

20 Esta memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

7 MAR 1967

Madrid,

F. A.

Alberto de Elizabete
Por Poder

336432