

356919

P-39.051

P 1639 Sp

Memoria descriptiva



10 SEP. 1968

para solicitar **PATENTE DE INVENCION** por 20 años

a nombre de **SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ**
N.V.

entidad / ~~nacionalidad~~ holandesa

con domicilio en **Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda**

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA ESTIRAR UN HILO DE POLIPIVALO-
LACTONA" (Clase Internacional DOLF).

7.9.1968

- 1 -



Este invento se refiere a un procedimiento para estirar un hilo de polipivalolactona que da como resultado propiedades mejoradas de tenacidad y alargamiento. Los hilos producidos de esta manera tienen en general una tenacidad de al menos 5 g/den (gramos/denier) y un alargamiento no superior a 70%, en particular no superior a 20%. Se cree que dichos hilos son nuevos productos a los que se refiere adicionalmente el invento, tal como se refiere a los hilos producidos por el procedimiento de acuerdo con el invento. Estas valiosas propiedades hacen a los hilos y cordoncillos y telas que los contienen, entre otros, excepcionalmente apropiados para el refuerzo de estructuras elastómeras y en cables, cuerdas y cordelerías por ejemplo para utilización marina, en que se requiere máxima resistencia mecánica combinada con mínimo alargamiento.

De acuerdo con la terminología actual, el término "hilo" indica una reunión de fibras o filamentos, retorcidos o extendidos conjuntamente para formar un cordón o hebra. Cuando se utiliza aquí el término "alargamiento", se entiende el alargamiento en la rotura.

Ya se ha descrito un hilo de polipivalolactona que tiene una tenacidad de 6,2 g/den. Este hilo particular sin embargo, poseía un alargamiento de 80% que es superior a los alargamientos requeridos por ejemplo, para reforzar materiales textiles. En la práctica se ha encontrado imposible obtener las deseadas características de tenacidad y alargamiento siguiendo las técnicas de estiramiento usuales. Desde luego, el método usual de reducir el alargamiento de un hilo consiste en aumentar la relación de estirado. Sin embargo, cuando se intenta trabajar de esta manera,



en particular a las altas velocidades requeridas para una producción rentable, las mayores relaciones de estirado están acompañadas por un aumento de filamentos rotos y de roturas de la línea de hilo, con una disminución resultante de calidad y productividad del hilo.

5

Ahora, el presente invento crea un procedimiento práctico que puede producir un hilo con las propiedades deseadas y evita las dificultades indicadas. Este procedimiento para estirar un hilo de polipivalolactona comprende estirar el hilo en una primera etapa inicial a una temperatura entre 20 y 220°C con una relación de estirado tal que deja un alargamiento de 10 a 200% en el hilo, seguido por una relajación térmica a una temperatura entre 110 y 220°C sin aplicar estiramiento y, en una tercera etapa, volver a estirar el hilo a una temperatura entre 100 y 220°C con una relación de estirado tal que deja 5 a 70% de alargamiento en el hilo.

10

15

20

25

30

Hilos de polipivalolactona útiles son los preparados a partir de una polipivalolactona que tiene una viscosidad intrínseca mínima de 0,75, preferiblemente entre 2 y 4 (medida en ácido trifluoroacético a 25°C). Tal como se utiliza aquí, "polipivalolactona" se refiere a un poliéster lineal que consiste esencialmente en unidades estructurales de éster repetidas de la fórmula:

$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{C}(\text{O})\text{O} -$. Preferiblemente, el único constituyente formador de fibras polimérico de la polipivalolactona es un homopolímero de pivalolactona. Sin embargo, la polipivalolactona puede consistir también en copolímeros o mezclas de polímeros que contienen al menos 75% en moles de las unidades estructurales de éster derivadas de

10 SEP



pivalolactona. Componentes copoliméricos apropiados son los derivados de beta-propiolactona, alfa-etil-alfa-metil-beta-propiolactona y alfa, alfa-dietil-beta-propiolactona. Mezclas de poli-pivalolactona con hasta 25% en moles de otros polímeros, en particular de poliamidas, tales como nylon 6.6 y nylon 12, son también apropiadas en la preparación del hilo de polipivalolactona. Evidentemente, pueden estar presentes en el hilo aditivo convencionales tales como colorantes, pigmentos, auxiliares de tinción, estabilizadores y similares.

El hilo de polipivalolactona de partida puede ser obtenido convenientemente reduciendo la sección de filamentos de polipivalolactona extruídos por fusión a través de una hilera, en una zona situada inmediatamente después de la hilera y calentada hasta una temperatura entre 175 y 305°C, en particular entre 250 y 300°C, hasta un diámetro entre 1/2 a 1/40 del diámetro con el que la fibra fué extruída y después de ésto enfriar rápidamente los filamentos hasta una temperatura por debajo de la temperatura de recristalización (que está entre aproximadamente 120 y 220°C). Es deseable tener una placa de desviación o dispositivo similar que separe la zona calentada de la zona de enfriamiento para proporcionar una diferencia nítida y amplia de temperaturas entre estas zonas. Las temperaturas en la zona de enfriamiento están preferiblemente por debajo de aproximadamente 35°C. El enfriamiento puede ser proporcionado insuflando una corriente de aire frío, por ejemplo aire a la temperatura ambiente, sobre las fibras templadas o atemperadas. Alternativamente, las fibras pueden ser enfriadas súbitamente en un medio líquido, en par-



10

5 ticular en un baño de agua que contiene agua por ejemplo a 15-35°C. Se obtiene una lenta velocidad de enfriamiento simplemente pasando las fibras a través del aire ambiente, efectuándose el enfriamiento del hilo durante su paso desde la hilera o tubo de atemperado hasta el primer rodillo de recogida.

10 El hilo de polipivalolactona de partida es estirado en la primera etapa a una temperatura entre 20 y 220°C preferiblemente entre 100 y 200°C, y en particular a una temperatura de al menos 125°C. La relación de estirado aplicada es tal que deja en el hilo un alargamiento de 10 a 200%, preferiblemente al menos de 20%, especialmente de 40 a 80%.

15 El estiramiento del hilo puede llevarse a cabo utilizando rodillos calentados hasta la temperatura deseada, o utilizando rodillos fríos en combinación con espigas de estirado, calentadas, placas calientes o cámaras caldeadas, los cuáles métodos son bien conocidos en el ramo. El estiramiento resulta de que la velocidad de superficie del rodillo de recogida es superior a la velocidad de superficie del rodillo de alimentación del aparato de estiramiento.

20 La relación de estirado en la primera etapa es usualmente al menos de 1:1,2, y está preferiblemente entre 1:1,5 y 1:7, es decir, el hilo es estirado 1,5 a 7 veces su longitud original.

25 La relación de estirado real que ha de ser aplicada para obtener un hilo que tenga un alargamiento de 10 a 200% se puede encontrar de manera empírica de acuerdo con métodos bien conocidos en el ramo.



Esta relación dependerá de un cierto número de factores relacionados principalmente con la fabricación del hilo de partida, tales como la temperatura de hilatura, el diámetro de los orificios de hilatura, la velocidad y el método de enfriamiento y la relación de reducción de sección. La relación de reducción de sección es la relación de las velocidades del hilo en el rodillo de recogida del aparato de hilatura, y de la polipivalolactona en el orificio de hilatura. Tal como se desprende de la figura, existe una correlación entre las relaciones de estirado y las relaciones de reducción de sección óptimas, aplicadas durante la fabricación del hilo de partida. En la figura, estas correlaciones están mostradas para dos casos: A y B. En ambos casos el hilo fue hilado a través de una hilera que tenía un diámetro de orificios de 0,7 mm. En el caso A el hilo fue (a) conducido a través de un tubo de atemperado de 10 a 20 cm de longitud, calentado a una temperatura de 270 a 290°C y (b) fue enfriado en aire a la temperatura ambiente. En el caso B, el hilo fue conducido también a través del tubo de atemperado pero subsiguientemente fue enfriado súbitamente en un baño de agua situado 25 cm por debajo del tubo de atemperado. En general, las relaciones de estirado óptimas serán menores según el hilo sea enfriado más intensamente en la región entre 220 y 100°C y sea menor el diámetro de orificios de hilatura. Cuando se aumenta la relación de estirado por encima del valor óptimo, habrá también un mayor riesgo de filamentos rotos o incluso de rotura en la línea de hilo.

En la primera etapa, el hilo estirado es subsiguientemente relajado térmicamente a una temperatura entre



110 y 220°C - preferiblemente entre 150 y 200°C - sin aplicar estiramiento. El hilo puede ser dejado encogerse o contraerse libremente o hasta un cierto grado, pero es mantenido convenientemente bajo longitud constante durante la relajación. La relajación térmica puede realizarse por medios utilizados comunmente, tales como conduciendo el hilo sobre una superficie calentada o a través de un horno, o calentando el hilo, enrollado sobre una bobina, por ejemplo en un autoclave. El tiempo de relajación variará en general desde una fracción de un segundo hasta 30 minutos, dependiendo de la temperatura empleada, por ejemplo será de 5 a 10 minutos a 180°C.

En la tercera etapa, el hilo relajado térmicamente es estirado de nuevo a una temperatura entre 100 y 220°C con una relación de estirado tal que deja en el hilo un alargamiento de 5 a 70%. Se observará que la temperatura de estiramiento es generalmente mayor en la tercera etapa que en la primera etapa. Relaciones de estirado apropiadas están dentro del margen de 1:1,1 a 1:1,8, y preferiblemente son de 1:1,2 a 1:1,6.

Si se desean hilos con un alargamiento final muy bajo, el procedimiento de acuerdo con el invento puede llevarse a cabo de la siguiente manera: el hilo es estirado en una primera etapa a una temperatura entre 20 y 200°C con una relación de estirado tal que deja en el hilo un alargamiento de 10 a 50%, seguido por una relajación térmica a una temperatura entre 120 y 220°C sin aplicar estiramiento y, en una tercera etapa, volver a estirar el hilo a una temperatura entre 180 y 220°C con una relación de estirado tal que deja en el hilo un alargamiento de 5 a 20%.



Las diversas etapas del procedimiento de acuerdo con el invento pueden llevarse a cabo separadamente, de manera escalonada, aunque es conveniente, desde luego, conducir el hilo de manera continua a través de las etapas una después de otra.

Ejemplo I.-

(a) Una polipivalolactona que tiene una viscosidad intrínseca de 3,0 (medida en ácido trifluoroacético a 25°C) y que contiene 0,2% en peso de fosfito de tris(nonilfenilo) y 0,05% en peso de disulfuro de tetrametil-tiuram fué extruída en fusión a una temperatura de masa de 260°C. La hilera contenía 12 orificios de 0,7 mm de diámetro, la hilera tenía una temperatura de 275°C. Los filamentos, extruídos a una velocidad de 1,56 m/minuto fueron hechos pasar a través de un tubo de atemperado cilíndrico situado inmediatamente por debajo de la hilera y que tenía una longitud de 17 cm. Esta zona fué calentada eléctricamente hasta una temperatura de 285°C. Acto seguido los filamentos fueron hechos pasar a través de un baño de enfriamiento rápido con agua a 25°C situado 42 cm por debajo de la hilera. Los filamentos fueron hechos pasar a través de una guía de convergencia y el hilo así formado fué recogido por un rodillo, situado a 4 metros por debajo de la hilera, a 637 m/minuto (relación de reducción de sección 408). El hilo de 90 denier obtenido tenía una tenacidad de 2,6 g/den, un alargamiento de 75% y un denier por monofilamento de 7,5.

(b) Este hilo fué estirado con la máxima relación practicable de 1:1,6 y a 190°C. Con un alargamiento de 11% la tenacidad era de 4,0 g/den. Con una relación de



estirado de 1:1,5 la tenacidad era de 3,7 con un alargamiento de 19%.

5 (c) El hilo estirado con una relación de 1:1,6 fué atemperado mientras estaba libre de tensión a 200°C durante 30 minutos. El hilo de 71 denier tenía una tenacidad de 3,5 g/den y un alargamiento de 67%.

10 (d) El hilo del Ejemplo I (c) fué estirado con una relación de 1:1,5 y a una temperatura de 190°C. El hilo de 48 denier tenía una tenacidad de 5,5 g/den. y un alargamiento de 12%.

Ejemplo II.

15 (a) Por un procedimiento sustancialmente tal como se describe en el Ejemplo I(a) - pero omitiendo el tubo de atemperado y el baño de enfriamiento rápido - un hilo de polipivalolactona fué hilado bajo las siguientes condiciones específicas: temperatura de la hilera 268°C; hilera: 12 orificios de 1,0 mm; velocidad de hilatura: 0,77 m(minuto; rodillo de recogida: 595 m/minutos; relación de reducción de sección: 770.

20 Propiedades del hilo: título: 90 denier; tenacidad: 1,6 g/den; alargamiento: 370%.

25 (b) El hilo fué estirado con una relación de 1:3,4 y a una temperatura de 180°C. El hilo resultante tenía un título de 25 denier, una tenacidad de 4,7 g/den y un alargamiento de 14%. Con una relación de estirado de 1:3,3 a 190°C el título era de 28 denier, la tenacidad era de 3,8 g/den y el alargamiento era de 33%.

30 (c) El hilo estirado con la relación de 1:3,3 fué atemperado mientras estaba libre de tensión a 200°C durante 30 minutos. La tenacidad y alargamiento resultantes



fueron respectivamente de 3,5 g/den y

(d) Este hilo fué estirado nuevamente a 180°C y con una relación de estirado de 1:1,4, dando un hilo que tenía una tenacidad de 5,9 g/den y un alargamiento de 13%. A una temperatura de estirado de 210°C y con una relación de estirado de 1:1,45, la tenacidad era 6,2 y el alargamiento de 8%.

Ejemplo III.

(a) Por un procedimiento sustancialmente tal como se describe en el Ejemplo I(a), hilos de polipivalolactona fueron hilados a partir de un homopolímero de pivalolactona que tenía una viscosidad intrínseca de 2,4, bajo las siguientes condiciones específicas:

Hilo	III.1	III.2	III.3.	III.4
Orificios de la hilera:				
Número	4	4	8	8
Diámetro (mm)	1,2	1,2	0,4	0,8
Temperatura de la hilera, °C	286	286	282	285
Tubo de atemperado				
Temperatura, °C	280	280	282	285
Longitud, cm	17	17	17	17
Inmediatamente debajo de la hilera				
Baño de enfriamiento rápido con agua				
Distancia por debajo del tubo de atemperado, cm	45	45	30	30
Temperatura, °C	16	16	12	12
Velocidad de hilatura, m/minuto	1,5	1,5	3	2,4
Rodillo de recogida, m/minuto	255	170	300	640
Relación de reducción de sección	170	113	100	265
Título: denier	217	332	86	123
Tenacidad, g/den	4,1	2,4	1,4	2,4
Alargamiento, %	90	95	378	95



(b) Los hilos así obtenidos fueron sometidos a varios tratamientos de estirado y atemperado tal como se desprende de la tabla. Con fines comparativos, un cien-
to número de los hilos de partida fué estirado también
5 con altas relaciones (sin atemperar ni, volver a estirar como tercera etapa), para llegar a altas tenacidades. Las ventajas del procedimiento de acuerdo con el inven-
to se desprenden claramente de la tabla.

Hilo nº	1ª etapa/estiramiento				2ª etapa/atemperado				3ª etapa/esti tiramiento				Roturas por kg de fibras
	T	Re	Ten	Al	T	Tiempo	Ten	Al	T	Re	Ten	Al	
III,1	125	1,3	5,1	46	175	30	5,2	68	150	1,5	6,0	10	2
	150	1,6	6,5	15-18									
III,2	120	1,4	3,5	40	185	10	3,6	62	200	1,5	5,7	8-10	2
	195	1,7	4,2	15									
III,3	150	3,27	4,8	75	170	30	5,2	70	150	1,5	7,7	8	1-2
	130	2,55	3,0	96	175	30	3,6	97	130	1,66	6,2	26	0
	130	1,67	2,5	171	175	30	2,3	151	130	2,4	5,9	22	0
III,4	195	1,66	4,0	25								25 #	
	150	1,45	3,6	45	170	45	3,7	63	150	1,27	4,4	34	0
	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1,37	4,5	26	0
	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1,45	5,3	16	0

10 T = Temperatura, °C; Re = relación de estiramiento; Tien-
po = minutos; Ten = tenacidad; g/den; Al - Alargamiento,

(#) Ejemplos comparativos:

15 La presente solicitud que corresponde a la pre-
sentada en Gran Bretaña, con fecha 7 de Agosto de 1967,
bajo el nº 36.078/67, se acoge a los beneficios del artí-
culo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



N O T A

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

5 1.- Un procedimiento para estirar un hilo de polipivalolactona que comprende estirar el hilo en una primera etapa a una temperatura entre 20 y 220°C con una relación de estirado tal que deja un alargamiento de 10 a 200% en el hilo, seguido por una relajación térmica a una
10 temperatura entre 110 y 220°C sin aplicar estiramiento y, en una tercera etapa, volver a estirar el hilo a una temperatura entre 100 y 220°C con una relación de estirado tal que deja en el hilo un alargamiento de 5 a 70%.

 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1,
15 en que después del estiramiento de tercera etapa se deja en el hilo un alargamiento de 5 a 40%.

 3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, que comprende estirar el hilo en una primera etapa a una temperatura entre 20 y 200°C con una relación de estirado tal que deja en el hilo un alargamiento de 10 a 50%
20 seguido por una relajación térmica a una temperatura entre 120 y 220°C sin aplicar estiramiento y, en una tercera etapa, volver a estirar el hilo a una temperatura entre 180 y 220°C con una relación de estirado tal que deja en el hilo
25 un alargamiento de 5 a 20%.

 4.- Un procedimiento según una cualquiera de las



reivindicaciones 1 a 3, en que el hilo es estirado en la primera etapa a una temperatura entre 100 y 200°C.

5 5.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en que el estiramiento de primera etapa se efectúa a una temperatura de al menos 125°C.

10 6.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en que el hilo es estirado en la primera etapa con una relación de estirado tal que deja en el hilo al menos 20% de alargamiento.

7.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en que el hilo es estirado en la primera etapa con una relación tal que deja en el hilo un alargamiento de 40 a 80%.

15 8.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en que el hilo estirado en la primera etapa es relajado térmicamente a una temperatura entre 150 y 200°C.

20 9.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en que durante la relajación térmica el hilo es mantenido a longitud constante.

25 10.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en que en la tercera etapa el hilo relajado térmicamente es estirado de nuevo con una relación de estirado entre 1:1,1 y 1:1,8.

11.- Un procedimiento según la reivindicación 10, en que la relación de estirado de tercera etapa está entre 1:1,2 y 1:1,6.

30 12.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en que el hilo fué preparado



a partir de una polipivalolactona que tenía una viscosidad intrínseca entre 2, y 4 (medida en ácido trifluoroacético a 25°C).

5 13.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en que la polipivalolactona es un homopolímero de pivalolactona.

10 14.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en que el hilo de polipivalolactona de partida se obtuvo reduciendo la sección de filamentos de polipivalolactona, extruídos en fusión a través de una hilera, en una zona situada inmediatamente después de la hilera y calentada a una temperatura entre 175 y 305°C, hasta un diámetro entre 1/2 y 1/40 del diámetro con el que la fibra fué extruída y después de esto
15 enfriando rápidamente los filamentos hasta una temperatura por debajo de 120°C.

15.- Un procedimiento para estirar un hilo de polipivalolactona.

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

La presente Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

10 SEP. 1968

Madrid,

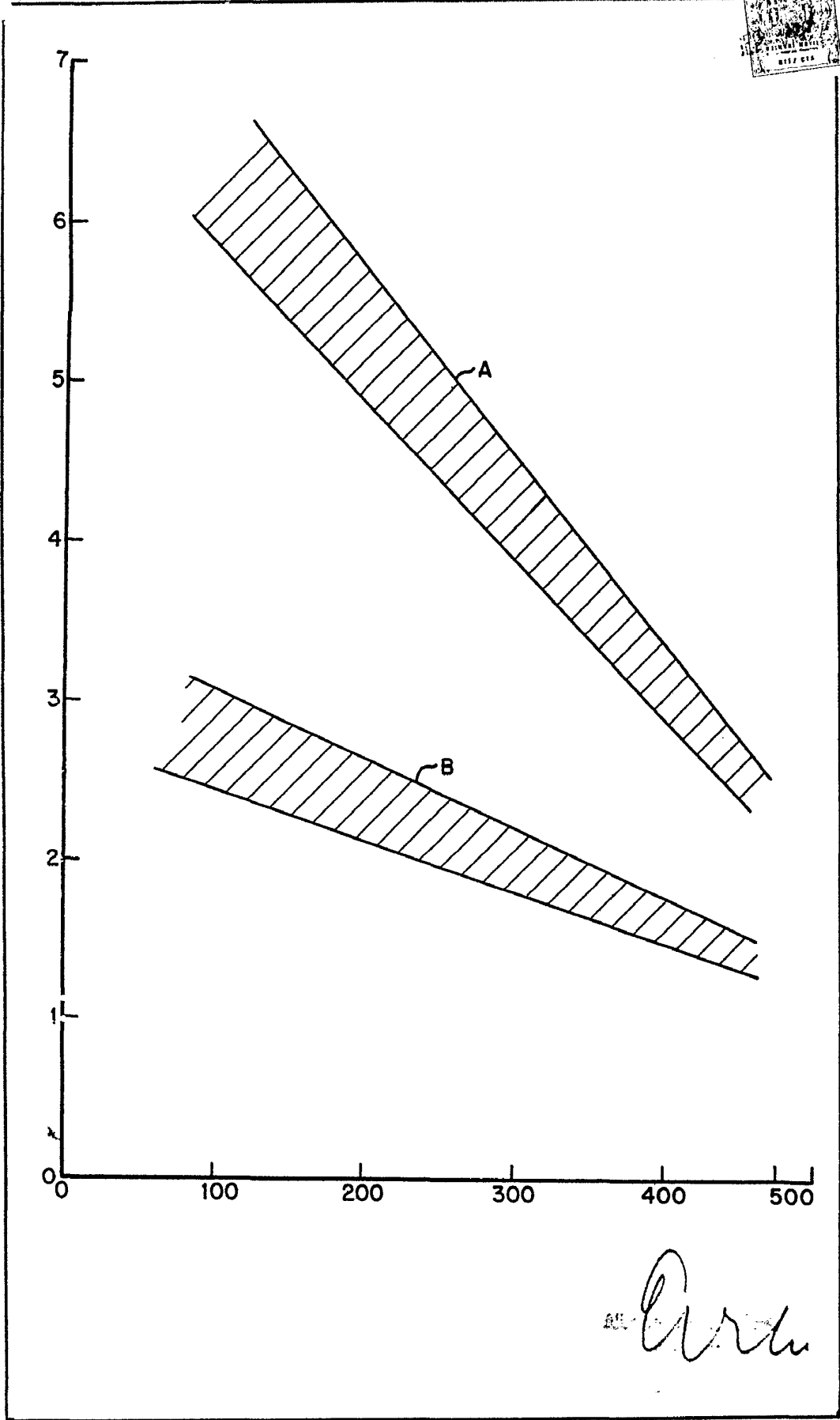
P.A.

Alfredo de Elizaburu
Por Poder

RE

7.9.1968

- 14 -



Arth