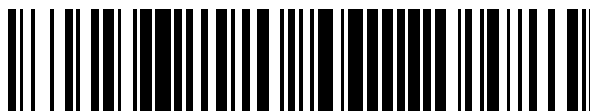


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 456 817**

51 Int. Cl.:

C03C 25/24 (2006.01)

D06M 15/227 (2006.01)

G02B 6/44 (2006.01)

D06M 13/02 (2006.01)

D06M 15/263 (2006.01)

D06M 15/285 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.03.2008 E 08734730 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2014 EP 2132375**

54 Título: **Método para prevenir la formación de depósitos sobre los rodillos guía**

30 Prioridad:

27.03.2007 EP 07006201

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

23.04.2014

73 Titular/es:

**TEIJIN ARAMID B.V. (100.0%)
Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL**

72 Inventor/es:

**JANSEN, HANS y
WILLEMSSEN, STEPHANUS**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 456 817 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para prevenir la formación de depósitos sobre los rodillos guía

La invención se refiere a un método para prevenir o reducir la formación de depósitos de material superabsorbente y/o aceite sobre los rodillos guía, durante el proceso de aplicar una emulsión de agua en aceite superabsorbente sobre un hilo, donde el aceite es una mezcla que comprende hidrocarburos alifáticos saturados.

La aplicación de materiales superabsorbentes se divulgó en el documento de patente europea con el número EP 779389 para los hilos de aramida y en el documento de patente europea con el número EP 0784116 para otros hilos multifilamento. El método descrito en la presente comprende aplicar a la superficie del hilo, una capa de una emulsión de agua en aceite que contiene el material superabsorbente en su fase acuosa. Este método demostró ser el método por elección para la producción comercial del hilo superabsorbente. Sin embargo, este método tiene como desventaja los altos costes, debido al hecho de que la emulsión de agua en aceite contiene grandes cantidades de agua, normalmente del orden del 25 al 40 % en peso, lo cual requiere un paso de secado tras la aplicación del material superabsorbente. Si intentó usar otras emulsiones, que contuvieran mucha menos agua, pero sin éxito, pues pareció imposible aplicar estas emulsiones sobre el hilo de una manera controlada y/o porque los rodillos guía que se emplean para guiar el hilo a través del proceso se llenaron rápidamente con depósitos que requirieron la detención inmediata del proceso y la limpieza de los mismos.

De acuerdo con otro proceso para la aplicación de materiales superabsorbentes, en el documento de patente con el número WO 9910591, se aplicó una solución acuosa de un material presuperabsorbente soluble en agua sobre el hilo, seguido por secado y calentamiento del hilo, para entrecruzar o polimerizar el material presuperabsorbente soluble en agua, a fin de obtener un hilo provisto con el material superabsorbente. Este método también presenta la desventaja de que se usa un paso de secado después de aplicar el material superabsorbente, y además, hace falta un paso de calentamiento para obtener el entrecruzamiento del material.

En el documento de patente con el número WO 00/31752, se ha descrito una fibra que está recubierta con un material que bloquea el agua, el cual incluye una dispersión esencialmente libre de agua, que comprende un polímero superabsorbente y un medio dispersante. Este método no utiliza una emulsión de agua en aceite, sino un material superabsorbente disperso en un aceite. Los aceites empleados no son hidrocarburos saturados sino lubricantes de esteroil, compuestos por un alcohol y un ácido carboxílico, en general, que tengan menos de 20 átomos de carbono. Este método fue desarrollado de manera tal de obtener una aplicación más simple al hilo que mediante el uso de materiales bloqueantes del agua basados en agua en aceite. Sin embargo, este método parece desfavorable por la mala estabilidad de estas dispersiones y por los riesgos que implica para la salud el hecho de trabajar con partículas finas superabsorbentes respirables de los depósitos que se forman sobre los rodillos guía y similares.

Por tanto, constituye un objeto de la presente invención proveer un método para aplicar material superabsorbente sobre un hilo, sin la necesidad de tener que llevar a cabo pasos de procesamiento adicionales tras la aplicación del material superabsorbente sobre el hilo y sin que se formen depósitos o al menos, reduciendo sensiblemente la formación de depósitos sobre los rodillos guía u otras partes de la línea de producción.

La frase "rodillo guía", tal como se emplea en toda esta descripción, incluye los rodillos guía, los rodillos de suspensión [*bail rollers*], los rodillos de presión, los rodillos direccionadores, las clavijas, los bobinadores y similares.

Con este fin, la invención se refiere a un método para evitar o reducir la formación de depósitos del material superabsorbente y/o de aceite sobre los rodillos guía durante el proceso de aplicar una emulsión de agua en aceite superabsorbente sobre un hilo, donde el aceite es una mezcla que comprende hidrocarburos saturados, caracterizada porque al menos el 70 % en peso de los hidrocarburos tienen de 20 a 32 átomos de carbono. Se prefiere usar un aceite en el cual al menos el 75 % en peso de los hidrocarburos tengan de 20 a 32 átomos de carbono, y por excelencia, al menos 79 % en peso represente dichos hidrocarburos.

El método de la invención permite el uso en línea de esta emulsión de agua en aceite directamente sobre un hilo. De esta manera, el hilo obtenido a partir de un proceso de bobinado puede tratarse directamente mediante esta emulsión de agua en aceite, sin tener que enrollar primero el hilo en una bobina. No se requieren pasos de secado o de calentamiento tras la aplicación de la emulsión que contiene el superabsorbente, y el hilo se enrolla en una bobina al finalizar el proceso. Antes de la aplicación de la emulsión de agua en aceite, el hilo puede secarse total o parcialmente. La expresión "en línea" significa que el hilo se emplea como un material hilado sin que se lo enrolle en una bobina, en un riel, carretel o similares. El método permite, asimismo, utilizar altas velocidades de procesamiento.

La velocidad del hilo puede ser de al menos 220 m/min, aunque también son posibles velocidades mucho mayores, tales como de 600 m/min. El método puede usarse para cualquier hilo multifilamento y es particularmente apropiado para hilo de aramida y vidrio.

Los materiales superabsorbentes se han descrito en el documento de patente europea con el número EP 779389. Estos materiales tienen propiedades hidrofílicas y son capaces de absorber y retener una cantidad comparativamente grande de agua, opcionalmente, bajo presión. De este modo, los materiales a aplicar de acuerdo

con la presente invención incluyen —además de los superabsorbentes insolubles mencionados en la página 198 de P. K. Chatterjee, ed's Absorbency, Elsevier, Ámsterdam (1985) y en la solicitud de patente europea 035 150 100— materiales superabsorbentes que son entera o parcialmente hidrosolubles. Pese a que el hilo de aramida de acuerdo con la invención puede estar provisto de cualquier material que tenga propiedades superabsorbentes, se da preferencia a aquellos superabsorbentes que se puedan procesar en emulsiones de agua en aceite estables. Particularmente adecuados para usar son los derivados de superabsorbentes de ácido poliacrílico. Estos incluyen los homopolímeros y copolímeros derivados de acrilamida, de acrilamida y acrilato de sodio y de acrilamida y dialquilaminoetil-metacrilato. Estos compuestos se seleccionan de los grupos de (co)polímeros no iónicos, aniónicos y catiónicos, respectivamente. Por lo general, se preparan uniendo las unidades monoméricas para formar polímero hidrosoluble. Luego se lo puede hacer insoluble por medio de entrecruzamiento iónico y/o covalente. Los ejemplos de superabsorbentes que se pueden usar en la fabricación de los hilos de acuerdo con la invención incluyen: ácido poliacrílico entrecruzado, parcialmente neutralizado en la sal sódica, acrilato polipotásico, copolímeros de acrilato de sodio y acrilamida, terpolímeros de acrilamida y grupos carboxilo y monómeros que contengan un grupo sulfo (sal sódica), y copolímeros de poliacrilamida. Preferiblemente, se utiliza un terpolímero de acrilamida y monómeros que contengan un grupo carboxilo y un grupo sulfo (sal sódica) o de un copolímero de acrilamida y ácido acrílico o sal (sódica o potásica) del mismo. Los hilos de la invención se preparan usando un proceso en el cual sobre la superficie del hilo de aramida se provee una capa de una emulsión de agua en aceite que contiene, en su fase acuosa, un material que tiene propiedades superabsorbentes, y que no hace falta un tratamiento adicional de secado. La emulsión de agua en aceite que contiene el superabsorbente sigue sin cambios sobre el hilo. Cuando esta emulsión se pone en contacto con el agua, se invierte para convertirse en una emulsión de aceite en agua, formando de esta manera un gel altamente viscoso. Este gel evita que el agua penetre en un hilo o cable dañado.

La preparación de una emulsión de esta naturaleza es la siguiente: utilizando un emulsionante, un monómero hidrosoluble en mezcla con una cantidad de agua se dispersa en un solvente no polar inmisible con agua y el monómero, y luego se polimeriza para formar una emulsión de agua en aceite. El polímero formado está en la fase acuosa de la emulsión. El contenido de agua de la emulsión se puede reducir mediante un tratamiento al vacío de la emulsión preparada. De esta manera, se obtiene un producto líquido, el cual contiene superabsorbente altamente concentrado, en tanto que la viscosidad del líquido se mantiene baja y la cantidad de componentes volátiles presentes en la emulsión se puede reducir. Como una fase de aceite continua de la emulsión, se pueden usar hidrocarburos lineales y ramificados, que son inmiscibles o escasamente miscibles con agua. Preferiblemente, se emplean hidrocarburos alifáticos lineales o ramificados saturados. Los hidrocarburos constituyen principalmente moléculas que tienen de 20 a 32 átomos de carbono. Puede haber hidrocarburos menores presentes, en una proporción de hasta 30 % en peso, preferiblemente inferior al 20 % en peso. Se halló que se obtuvieron los mejores resultados usando mezclas que contenían la menor cantidad posible de hidrocarburos que tuvieran menos de 20 átomos de carbono, más preferiblemente la menor cantidad posible de hidrocarburos que tuvieran menos de 23 átomos de carbono. Los hidrocarburos, en su gran mayoría, que contenían 20 a 32 átomos de carbono, pueden ser hidrocarburos puros ramificados o no ramificados, aunque normalmente se trata de mezclas de hidrocarburos ramificados y no ramificados de extensiones diversas. Los hidrocarburos adecuados están disponibles en plaza con diversos nombres comerciales, de fabricantes tales como Shell Lubricants, Ineos, Dow, Exxon Mobile, Chevron Phillips, Total, British Petrol y LubLine. Estos hidrocarburos también se pueden emplear como un diluyente para reducir la viscosidad de la emulsión agua en aceite. Un ejemplo de un hidrocarburo ramificado y saturado adecuado es el isoeicosano de Ineos. Las emulsiones listas para usar están disponibles por medio de diversos fabricantes, tales como Ashland, Cytec, Defotec, Bozzetto, Nalco, y Drew Chemical.

Los emulsionantes empleados se seleccionan de manera tal que dicha mezcla se pueda convertir en una emulsión de agua en aceite. Esto implica que el emulsionante debe tener un valor de equilibrio hidrofílico-lipofílico, HLB (*hydrophile-lipophile balance*) de 3-12. La concentración de material superabsorbente en la emulsión empleada de acuerdo con la invención es del 1-90 %, preferiblemente, del 25-65 % calculada sobre el peso total de la emulsión. Se pueden agregar a la emulsión otros aditivos, tales como lubricantes, estabilizadores, emulsionantes y/o diluyentes.

La cantidad de emulsión que contiene superabsorbente de agua en aceite sobre el hilo se selecciona de manera tal que se obtengan propiedades favorables de bloqueo del agua cuando el hilo se emplea en cables. Los resultados favorables normalmente se obtienen si el hilo contiene 0,3-10 % en peso, preferiblemente, 0,5-8 % en peso, y más particularmente, 1,0-5,0 % en peso de la emulsión.

En el proceso para obtener hilos de acuerdo con la invención, la emulsión de agua en aceite puede aplicarse usando un método conocido en sí mismo, por ejemplo, mediante revestimiento por rodillos [*kiss roll coating*], un aplicador de líquido o un baño para acabado.

La invención se ilustra mediante el siguiente ejemplo no limitativo.

Ejemplo

Se preparó una masa de aramida para hilar, mezclando ácido sulfúrico helado concentrado (99,8 % en peso) con poli-p-fenilen-tereftalamida en polvo. La masa para hilar se desaireó, se calentó a 85-90 °C en una amasadora-mezcladora-fundidora y se introdujo en un hilador mediante un filtro y una bomba para hilar. El hilador tenía 1000

5 orificios de 59 micrómetros de diámetro. La masa para hilar se bombeó por los orificios de hilo y posteriormente se hizo pasar sucesivamente a través de una zona de aire de 6 mm de largo y un baño de coagulación de una solución diluida de ácido sulfúrico en agua (aproximadamente 18 % en peso) a una temperatura de 10 °C. El manajo de filamentos formado de esta manera se hizo pasar sucesivamente a través de un baño de neutralización, que
 10 contenía una solución de hidróxido de sodio diluida y un baño de lavado, en el cual los filamentos se lavaron a fondo con agua, de aproximadamente 70 °C. El excedente de agua adherida se eliminó con la ayuda de un par de rodillos escurridores. Luego, al manajo de filamentos que no se había secado se les proveyó un acabado no iónico para hilos al 0,8 % (de una solución acuosa de 15 % en peso), con la ayuda de un aplicador líquido y una bomba dosificadora. Luego el hilo se hizo pasar por una serie de 3 tambores de secado (6 envolturas de 160 °C, 6
 15 envolturas de 200 °C, 4 envolturas de 230 °C). El tiempo de contacto del hilo con la superficie de los tambores fue de 6-7 segundos en total. Posteriormente, el hilo se hizo pasar por un tambor de transporte (4 envolturas de aproximadamente 25 °C). Directamente después del tambor de transporte, se aplicó una emulsión de agua en aceite que contenía un superabsorbente (ver la tabla) sobre el hilo, con la ayuda de un aplicador líquido y una bomba dosificadora. Finalmente, el hilo tratado se bobinó formando un paquete a una velocidad de 340 m/min. El hilo Twaron® obtenido tenía una densidad lineal de 1610 dtex.

Los resultados se proporcionan en la tabla:

	Emulsiones de agua en aceite que contienen superabsorbente			
	Invención		Comparativa	
	1	2	A	B
Cantidad dosificada en el hilo Twaron® (%)	3	3	3	3
Velocidad de bobinado/hilo (m/min)	340	340	340	340
Máximo tiempo de productividad (h)	> 19	> 21	< 2,5	< 0,5
Formación de depósitos sobre los rodillos guía y/o el rodillo de suspensión	Casi nada	Casi nada	Intensa	Intensa
% en peso de los hidrocarburos alifáticos C ₂₀ -C ₃₂ lineales y ramificados	79	81	8	1
% en peso del agua en la emulsión	3	3	27	41

20 La tabla demuestra que los hidrocarburos que tenían predominantemente hidrocarburos C₂₀ -C₃₂ (Isoeicosano, de Ineos) no forman nada (o casi nada) de depósitos sobre los rodillos guía, lo cual permite tiempos de productividad superiores a las 19 horas. Las emulsiones de hidrocarburos convencionales (ejemplos A y B; Drewfloc 2585, de Ashland Specialty Chemical Company, Barendrecht, Países Bajos, y Estesol AFW, de Bozzetto GmbH, Krefeld, Alemania, respectivamente), que contienen hidrocarburos de bajo peso molecular, muestran una intensa formación de depósitos sobre los rodillos guía, imposibilitando extender los tiempos de productividad más que unas pocas horas. Fue necesario realizar limpiezas frecuentes para continuar con el proceso. Los hidrocarburos de la invención
 25 de alto peso molecular (ejemplos 1 y 2) podrían hacerse con muy bajos contenidos de agua (contenidos inferiores al 10 % en peso, preferiblemente menores que el 8 % en peso, óptimamente, menores que 5 % en peso en lo posible). Así, ya no hace falta secar después de la aplicación.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para prevenir o reducir la formación de depósitos de material superabsorbente y/o de aceite sobre los rodillos guía durante el proceso de aplicar una emulsión de agua en aceite superabsorbente sobre un hilo, en el cual el aceite es una mezcla que comprende hidrocarburos saturados, caracterizado porque al menos el 70 % en peso de los hidrocarburos tienen de 20 a 32 átomos de carbono.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual al menos 75 % en peso de los hidrocarburos tienen de 20 a 32 átomos de carbono.
- 10 3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual al menos 79 % en peso de los hidrocarburos tienen de 20 a 32 átomos de carbono.
4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual el método se aplica, además, en línea, a un hilo que se obtiene directamente mediante un proceso de hilatura.
5. El método de acuerdo con la reivindicación 4, en el cual la velocidad del hilo es de al menos 220 m/min.
- 15 6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual el hilo es hilo de aramida o vidrio.