

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 526 168**

51 Int. Cl.:

D06M 23/00 (2006.01)

D06M 15/285 (2006.01)

H01B 7/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.08.1998 E 98945227 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.10.2014 EP 1005585**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de hilo revestido con un material superabsorbente**

30 Prioridad:

22.08.1997 EP 97202583

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

07.01.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

WILLEMSSEN, STEPHANUS

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 526 168 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

Procedimiento para la fabricación de hilo revestido con un material superabsorbente

La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de un hilo multifilamento, sin fin, de aramida o de vidrio, provisto de un material superabsorbente.

5 Dicho hilo se puede utilizar en cables, más concretamente en cables ópticos de comunicación que, de esta forma, funcionan simultáneamente como miembro de refuerzo y como agente que bloquea el agua.

10 A partir de las Solicitudes de Patentes Europeas 482.703 y 351.100, de la Patente de EE.UU. 5.635.569, y de la solicitud PCT WO 93/18223, se conoce un hilo provisto de un material superabsorbente y la fabricación de semejante hilo. Según estas publicaciones, los hilos se impregnan con un material superabsorbente en una emulsión de agua-aceite. Después de ser impregnado, el hilo tratado se seca, de manera que se forma una película en, y alrededor de, los intersticios de los hilos. El producto resultante se usa como material de refuerzo para la fabricación de cables de comunicación con propiedades bloqueadoras del agua.

15 El documento EP 351.100 está dirigido a un cable de comunicaciones que comprende un sistema miembro de refuerzo, cuyo miembro de refuerzo está provisto de un agente acuoso que bloque el agua. Estos agentes que bloquean el agua no tienen un valor de hinchamiento de al menos 60.

El documento EP 784.116 describe hilos tratados con un material superabsorbente. El material superabsorbente está contenido en la fase acuosa de una emulsión de agua en aceite.

También el documento EP 482.703 describe un hilo revestido con un material superabsorbente que se obtiene tratando el hilo con una emulsión de agua en aceite que comprende el material superabsorbente en la fase acuosa.

20 El documento US 4.888.238 está relacionado con los polvos o fibras sintéticas cortas superabsorbentes y con un procedimiento para preparar tales fibras. El material superabsorbente se aplica como una solución precursora y curada sobre el hilo.

25 Sin embargo, hay inconvenientes en los métodos anteriormente mencionados para la aplicación de un material superabsorbente sobre la superficie de un cable o de un hilo. Un inconveniente muy importante es la liberación de materiales orgánicos, en particular el isohexadecano, durante el procedimiento de secado del hilo. Tales materiales orgánicos forman un lastre medioambiental inaceptable, y el isohexadecano debe ser eliminado mediante combustión o mediante tratamiento en una unidad para gases residuales. Semejante paso requiere un equipo caro y usa cantidades sustanciales de energía. Es, por lo tanto, una ventaja eliminar el uso de emulsiones de agua en aceite, y aplicar materiales que sean solubles en agua.

30 El inconveniente de impregnar un hilo de aramida con un material superabsorbente disperso en un sistema acuoso es que, debido a la acción potenciadora de la alta viscosidad del material superabsorbente, la alimentación uniforme del material es extremadamente difícil, si no imposible. Además, debido a la concentración limitada del material superabsorbente en el líquido de impregnación, únicamente se puede aplicar al hilo una pequeña cantidad por tratamiento. Otro inconveniente de este método es que la cantidad comparativamente grande de líquido de impregnación que se aplica al hilo con el material superabsorbente tiene que ser retirado de nuevo por evaporación.

35 La presente invención obvia los inconvenientes anteriormente citados. Además, la invención proporciona un hilo multifilamento de aramida, de excelente capacidad para absorber el agua sin usar disolventes orgánicos o excesiva cantidad de agua.

40 La invención consiste en un procedimiento para la fabricación de un hilo multifilamento, sin fin, de aramida o de vidrio, provisto de un material superabsorbente que tiene un valor de hinchamiento de al menos 60 (como se especifica en la descripción) y que tiene propiedades hidrófilas, hilo que es capaz de absorber y retener cantidades de agua y que es adecuado para cables ópticos de comunicación, en el que se aplica sobre el hilo una solución acuosa que comprende un material pre-superabsorbente seleccionado de polímeros provenientes de acrilamida, de acrilamida y acrilamida de sodio, y de acrilamida y metacrilato de dialquilaminoetilo, después de lo cual el hilo se seca y se calienta entre 100 y 300°C con el fin de reticular el material pre-superabsorbente soluble en agua con el material superabsorbente.

45 Por eso, ya no se usa un material superabsorbente como tal, sino un precursor soluble en agua que se polimeriza después con un tratamiento térmico o se reticula con el material superabsorbente. Este procedimiento puede ser seguido de un paso en el que se aplica un acabado sobre el hilo. Como alternativa, la solución acuosa comprende ya el acabado.

50 El hilo obtenido debe tener un valor de hinchamiento superior a 60. El valor del hinchamiento es una medida de la cantidad de agua absorbida por el hilo cuando está en contacto con agua en forma líquida. El método para determinar experimentalmente el valor del hinchamiento se ilustrará con mayor detalle más adelante. Se descubrió que el hilo según la invención tiene valores de hinchamiento comparables a los hilos de la técnica anterior

previamente mencionada. Preferiblemente, el valor del hinchamiento del hilo según la invención es de al menos 80, más concretamente al menos 100, y más concretamente todavía al menos 150.

5 El término hilo multifilamento tiene el significado que habitualmente tiene en la técnica, es decir, las fibras de las que está hecho son filamento sin fin. En Textile Terms and Definitions (1988), páginas 289 – 290, se hace referencia en este sentido. Dentro del marco de la invención, las fibras usadas al elaborar los hilos según la invención son filamentos que pueden tener cualquier densidad común en la práctica real, y los hilos se pueden preparar con cualquier número de filamentos sin fin. Generalmente, los filamentos de los hilos compuestos por ellos tendrán una densidad lineal de 0,01 a 20000 dtex, mientras que los hilos de filamentos sin fin estarán compuestos por 1 a 20000 filamentos.

10 En Encyclopedia of Chemical Technology, de Kirk-Othmer, 3ª edición, volumen 10 (1980), páginas 148 – 197, hay descritos tipos de fibras.

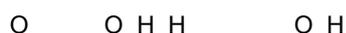
La invención está relacionada con fibras compuestas de aramida, o de vidrio.

15 También son muy adecuadas como sustrato las fibras compuestas de dos o más de los materiales anteriormente mencionados, por ejemplo fibras bicomponentes. Pueden ser del tipo núcleo-vaina o del tipo uno al lado del otro, o algún otro tipo bien conocido.

Otros tipos adecuados de fibras son las fibras satélites y las fibras hendidas.

Las fibras pueden ser tanto macizas como huecas. Pueden ser redondas o planas, o de cualquier otra forma de corte transversal deseada, por ejemplo elíptica, triangular, en forma de estrella, en forma arriñonada, etc.

20 Por hilos de aramida se entiende, según la invención, hilos compuestos de polímeros construidos completamente o sustancialmente a partir de unidades recurrentes de la fórmula general: -C-A₁-C-, -N-A₂-N- y/o -C-A₃-N-



25 Aquí, A₁, A₂, y A₃ representan radicales divalentes rígidos iguales o diferentes, que contienen uno o más anillos aromáticos, que también pueden contener un anillo heterocíclico, cuyos enlaces de los radicales que prolongan la cadena están en posición para con respecto a cada una de las otras, o son paralelas o dirigidas en direcciones opuestas.

30 Ejemplos de tales radicales incluyen 1,4-fenileno, 4,4'-bifenileno, 1,5-naftileno, y 2,6-neftileno. Pueden contener o no sustituyentes, por ejemplo átomos de halógeno o grupos alquilo. Además de los grupos amido y los anteriormente mencionados radicales aromáticos, las moléculas de la cadena de poliamidas aromáticas pueden contener opcionalmente hasta un 35% en moles de otros grupos, por ejemplo grupos m-fenileno, grupos no rígidos tales como grupos alquilo, u otros grupos, grupos urea o grupos éster. Preferiblemente, el hilo de aramida está construido completamente o en parte, más concretamente en más del 90% en peso, de poli-(p-fenileno-tereftalamida).

Por un material pre-superabsorbente se entiende, según la invención, un material que después de calentar polimeriza o se reticula con un material superabsorbente que tiene propiedades hidrófilas que es capaz de absorber y retener una cantidad comparativamente grande de agua, opcionalmente bajo presión.

35 Para aplicar simplemente la solución sobre el hilo, se requiere que el material pre-superabsorbente disuelto en una solución acuosa tenga una viscosidad inferior a 1000 mm²/s. Preferiblemente, la viscosidad es inferior a 500 mm²/s, y muy preferiblemente entre 10 y 200 mm²/s. Los derivados de polímeros que provienen de acrilamida, de acrilamida y acrilato de sodio, y de acrilamida y metacrilato de dialquilaminoetilo son adecuados para usarlos como materiales pre-superabsorbentes. Estos compuestos se seleccionan de los grupos monómeros no iónicos, aniónicos, y catiónicos, oligómeros y polímeros, solubles en agua, respectivamente. Ejemplos de pre-superabsorbentes que se pueden usar en la fabricación de los hilos según la invención incluyen: ácido acrílico reticulable, parcialmente neutralizado en la sal de sodio, poli(acrilato de potasio), cooligo- o copolímeros de acrilato de sodio y acrilamida, derivados de copolímeros de ácido acrílico y acrilamida, teroligo- o terpolímeros de acrilamida y monómeros que contienen grupos carboxilo y grupos sulfo (sal de sodio), oligo- o polímeros de poli(acrilamida). Preferiblemente, como material pre-superabsorbente se usa un derivado de poli(ácido acrílico) o un derivado de un copolímero de acrilamida y ácido acrílico.

El término derivados significa que parte de los grupos carboxílicos están en forma de sal, preferiblemente una sal de sodio o de potasio.

50 Los hilos de la invención se hacen usando un procedimiento en el que se proporciona sobre la superficie del hilo una solución acuosa que comprende un material pre-superabsorbente, y que luego el agua se retira completamente o parcialmente del hilo por evaporación, y después de eso, o simultáneamente, se calienta para reticular el material pre-superabsorbente.

Opcionalmente, se puede añadir un agente reticulante a la solución acuosa del material pre-superabsorbente.

El procedimiento para hacer los hilos según la invención hace posible producir de una forma económica hilos de aramida de alta calidad que tienen propiedades superabsorbentes, sin usar equipos caros para la posterior combustión de los disolventes orgánicos.

5 La cantidad de superabsorbente sobre el hilo se selecciona de manera que se obtengan propiedades favorables de bloqueo del agua cuando el hilo se usa en cables. Habitualmente se obtienen resultados favorables si el hilo contiene 0,3 – 10% en peso, preferiblemente el 0,5 – 5% en peso, y más concretamente el 0,6 – 2% en peso de material superabsorbente.

10 La solución acuosa que se ha aplicado al hilo se seca. En este procedimiento, el agua se retira del hilo completamente, o en su mayor parte, por evaporación, de manera que sobre la superficie del hilo queda una capa uniforme de material superabsorbente.

15 El secado tiene lugar según los métodos convencionales, en los que se puede hacer uso de medios tales como tambores calientes, láminas calientes, rodillos calientes, gases calientes, hornos tubulares, cámaras de distribución de vapor, radiadores de infrarrojos, y similares. La temperatura de secado es de 50 a 300°C. El calentamiento se realiza entre 100 y 300°C. Preferiblemente el secado y el calentamiento se realizan simultáneamente entre 100 y 250°C.

El procedimiento para obtener los hilos según la invención se puede llevar a cabo de varias maneras.

20 En la manera completamente en continuo, que está conectada directamente con el procedimiento del hilado de hilos, la solución acuosa que contiene el pre-superabsorbente se puede aplicar al hilo lavado, después de lo cual el hilo así tratado se seca y se calienta. Según otra realización, el tratamiento del hilo con el pre-superabsorbente presente en una solución acuosa, tiene lugar en un procedimiento por separado no integrado con el procedimiento del hilado.

El procedimiento para obtener los hilos según la invención es particularmente adecuado para ser usado para combinar en un único, y en el mismo, paso del procedimiento, un tratamiento térmico para reticular o polimerizar el material pre-absorbente, tal como se emplea en la producción de hilos de aramida con un módulo elevado.

25 En la Encyclopedia of Chemical Technology, de Kirk-Othmer, 3ª edición, volumen 3 (1978), páginas 213 – 242, se proporciona un resumen de la preparación e hilado de una poliamida aromática. En la memoria descriptiva de la Patente de EE.UU. 4.320.081 se describe una técnica preeminentemente adecuada para hilar en húmedo poli(p-fenileno-tereftalamida).

30 Los hilos de aramida según la invención pueden tener en la práctica real cualquier densidad lineal y cualquier número de filamentos sin fin. Generalmente, el hilo tendrá una densidad lineal de 10 a 20000 dtex y estarán compuestos de 10 a 20000 filamentos.

El material superabsorbente aplicado al hilo según la invención no tiene un efecto negativo sobre las propiedades mecánicas principales de los filamentos.

35 La tenacidad de los hilos de aramida según la invención es de 1,0 – 3,5 N/tex o superior, preferiblemente 1,5 – 2,5 N/tex. La elongación a rotura es de 0,5 – 10%, preferiblemente 1 – 8%. El módulo inicial es de 20 – 130 N/tex o superior, preferiblemente 30 – 90 N/tex.

40 Al igual que el correspondiente hilo no tratado con un superabsorbente, el hilo según la invención tiene después del secado un contenido de agua relativamente bajo, incluso después de haber estado expuesto al aire durante un periodo más largo de tiempo. Después de que el hilo de aramida seco se haya acondicionado a 20°C y a una humedad relativa del 65% durante 4 semanas, tiene un contenido de agua que no excede el 10% en peso, más concretamente que no excede el 7% en peso.

El procedimiento para determinar el valor del hinchamiento del hilo según la invención es como sigue.

Se cortan aproximadamente 10 g del hilo que se va a examinar en fibras no entrelazadas de unos 12 cm de longitud.

45 La muestra de fibras se sumerge completamente, sin agitar, en 600 ml de agua desmineralizada a 20 – 22°C en un vaso de precipitados de 800 ml. La muestra de fibras permanece sumergida en el agua durante 60 segundos (medido con un cronómetro) en un estado de reposo completo, es decir sin ser agitada, sin estar sometida a sacudidas, o sometida a alguna otra forma de movimiento. Inmediatamente después, el contenido total del vaso de precipitados, es decir las fibras y el agua, se transfiere a una bolsa (dimensiones: aproximadamente 10 cm x 15 cm) hecha de red de poliéster (tamaño de malla 1,5 mm x 1 mm). En este procedimiento, el agua en su mayoría corre a través de los huecos de malla de la red, mientras que las fibras quedan en la bolsa. A continuación, la bolsa y su contenido se transfieren inmediatamente a una centrifugadora y se centrifuga luego durante 120 segundos (medido con un cronómetro), retirando de ese modo el agua que todavía está adherida a la muestra de fibras impregnadas.

La centrifugadora usada es una AEG del tipo SV 4528 (de AEG Aktiengesellschaft, D-8500 Nuremberg), que opera a una velocidad de 2800 revoluciones por minuto, y tiene un tambor de centrifugación con un diámetro interior

aproximadamente de 24 cm. Inmediatamente después de que se haya centrifugado, la muestra de fibras es transferida desde la bolsa a una balanza con unas pinzas y se pesa con una precisión de 0,0001 g (peso de las fibras: a gramos). La muestra de fibras de la balanza es, acto seguido, secada en una estufa hasta peso constante, a 105°C.

- 5 Normalmente será suficiente un tiempo de secado de 24 horas. Después de eso, se determina en la balanza el peso de la muestra de fibras, secada con una precisión de 0,0001 g (peso de las fibras: b gramos).

Se calcula el valor del hinchamiento del hilo por medio de la fórmula siguiente:

$$\text{valor del hinchamiento} = \frac{(a - b) \cdot 100}{b}$$

Cada determinación se lleva a cabo por duplicado y los resultados se promedian.

- 10 Debido a las propiedades anteriormente mencionadas en la presente memoria descriptiva, el hilo obtenido según la invención está muy bien adecuado para ser usado como hilo de refuerzo de alta capacidad bloqueadora del agua. Por consiguiente, está preeminentemente adecuado para su uso en cables, más concretamente en cables ópticos de comunicación.

La invención se ilustrará más haciendo referencia e los siguientes ejemplos.

15 Ejemplo I

- Una solución de poli(acrilato de sodio) al 19% en agua (Mirox 60336, de Stockhausen GmbH, Krefeld, Alemania, con una viscosidad de 122 mm²/s, determinada con un medidor Ubbelohde) se disolvió más en agua desmineralizada. La solución se aplicó sobre un hilo de Twaron(E) sin acabado (1680 dtex/f 1000) con una bomba de dosificación y un aplicador. Después de secar en una cámara de distribución de vapor (10 m de longitud, 200 – 220°C, 15 – 60 s) se determinaron los valores del hinchamiento. Se determinó que el contenido de Mirox sobre el hilo era del 2% en peso. Los resultados están descritos en la Tabla I:

% en peso de solución Mirox	42,1	42,1	42,1	42,1	42,1	42,1	79,0	79,0	79,0
% en peso de agua desmineralizada	57,9	57,9	57,9	57,9	57,9	57,9	21,0	21,0	21,0
Concentración de Mirox en la solución (%)	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	15,0	15,0	15,0
Calentamiento (s)*	30	40	50	60	15	20	30	40	50
Calentamiento (°C)	200	200	200	200	220	220	200	200	200
Velocidad del hilo (m/minuto)	20	15	12	10	40	30	20	15	12
Valor del hinchamiento	210	139	78	60	192	81	178	107	66

*en cámara de distribución de vapor

En tiempos de calentamiento más cortos no se produce la reticulación o la polimerización, y por consiguiente los valores del hinchamiento son inferiores a 60.

- 25 Como alternativa, las muestras se pueden secar y calentar en un horno tubular (67 cm de longitud, 200°C), o sobre una placa caliente (42 cm de longitud, 150°C).

Ejemplo II

- Una solución de copolímero de acrilato de sodio/acrilamida al 15% en agua (Produkt W 63194, de Stockhausen GmbH, Krefeld, Alemania, con una viscosidad de 191 mm²/s, determinada con un medidor Ubbelohde) se disolvió más en agua desmineralizada, y opcionalmente se añadió Glyoxal (solución acuosa del dialdehído glioxal; de Sigma-Aldrich Chemie bv, Zwijndrecht, Países Bajos), Sarpifan MKV (solución en agua de resina de melanina modificada; de Stockhausen GmbH, Krefeld, Alemania), Breox 50A50 (butanol etoxilado y propoxilado; de INSPEC, Southampton, Reino Unido), y/o Leomin AN (sal de potasio de fosfonato etoxilado; de Clariant, Frankfurt, Alemania) (véase la Tabla II). Se aplicó la solución sobre el hilo de TwaronB sin acabado (1680 dtex/f 1000) con una bomba de dosificación y un aplicador. Después de secar en una cámara de distribución de vapor (10 m de longitud) se determinaron los valores del hinchamiento. Las tablas muestran la influencia de la cantidad de acabado sobre el hilo, y el efecto del tiempo de residencia y la temperatura.

ES 2 526 168 T3

Tabla II: composiciones

	A	B	C	D	E	F	G	H
% en peso de solución de Produkt	75,0	50,0	25,0	12,5	75,0	50,0	50,0	50,0
Concentración de Produkt en solución (%)	11,25	7,5	3,75	1,875	11,25	7,5	7,5	7,5
% en peso de Glyoxal (50%)	1,5	1,0	0,5	0,25			1,0	1,0
% en peso de Sarpifan (50%)					1,5	1,0		
% en peso de Breox							4,0	
% en peso de Leomin								4,0
% en peso de agua desmineralizada	23,5	49,0	74,5	87,25	23,5	49,0	45,0	45,0

Tabla III: valores del hinchamiento como resultado del tiempo de residencia

Composición 2,0%*	Cámara de distribución de vapor			Valor del hinchamiento (%)
	m/minuto	s	°C	
B	75	8	200	263
B	40	15	200	233
B	30	20	200	242
B	20	30	200	239
B	15	40	200	301
B	12	50	200	316
B	10	60	200	306

*cantidad de la composición de acabado sobre el hilo

5

Tabla IV: valores del hinchamiento como resultado de la cantidad de acabado

Composición (%)*	Cámara de distribución de vapor			Valor del hinchamiento (%)
	m/minuto	s	°C	
Sin acabado	15	40	200	25
D (0,5)	15	40	200	74
C (1,0)	15	40	200	134
B (2,0)	15	40	200	304
A (3,0)	15	40	200	343
F (2,0)	15	40	200	63
E (3,0)	15	40	200	72

*cantidad de la composición de acabado sobre el hilo

10

Tabla V: valores del hinchamiento como resultado de la temperatura

ES 2 526 168 T3

Composición 2,0%*	Cámara de distribución de vapor			Valor del hinchariento (%)
	m/minuto	s	°C	
B	15	40	160	165
B	15	40	198	198
B	15	40	220	91
B	15	40	240	68
F	15	40	160	214
F	15	40	198	94

*cantidad de la composición de acabado sobre el hilo

Tabla VI: valores del hinchariento como resultado del tiempo de residencia

Composición 2,0%*	Cámara de distribución de vapor			Valor del hinchariento (%)
	m/minuto	s	°C	
F	75	8	200	219
F	40	15	200	85
F	20	30	200	71
F	10	60	200	61

*cantidad de la composición de acabado sobre el hilo

5

Tabla VII: valores del hinchariento como resultado del agente tensioactivo y el tiempo de residencia

Composición 3,0%*	Cámara de distribución de vapor			Valor del hinchariento (%)
	m/minuto	s	°C	
G	75	8	200	265
H	75	8	200	32
G	75	8	240	164
H	75	8	240	26
H	40	15	240	353

*cantidad de la composición de acabado sobre el hilo

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para la fabricación de un hilo multifilamento, sin fin, de aramida o de vidrio, provisto de un material superabsorbente que tiene un valor de hinchamiento de al menos 60 (como se especifica en la descripción) y que tiene propiedades hidrófilas, hilo que es capaz de absorber y retener cantidades de agua y que es adecuado para cables ópticos de comunicación, en el que se aplica sobre el hilo una solución acuosa que comprende un material pre-superabsorbente soluble en agua, seleccionado de polímeros derivados de acrilamida, de acrilamida y acrilato de sodio, y de acrilamida y metacrilato de dialquilaminoetilo, después de lo cual el hilo se seca y se calienta entre 100 y 300°C con el fin de reticular el material pre-superabsorbente soluble en agua al material superabsorbente.
10
2. El procedimiento según la reivindicación 1, seguido de un paso en el que se aplica un acabado sobre el hilo.
3. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la solución acuosa comprende además un acabado.