870118

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE GUADALAJARA

Incorporada a la Universidad Nacional Autónoma de México

ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

FABRICACION DE PIELES SINTETICAS POROMERICAS A PARTIR DE LA COAGULACION DE SOLUCIONES DE POLIURETANO

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

PRESENTA

DANIEL PEREZ MUÑOZ

ASESOR: I.Q. MARIA DOLORES ORTIZ

GUADALAJARA, JAL. ABRIL DE 1987

UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

"Í N D I C E "

CONTENIDO

		Pag.
	INTRODUCCIÓN.	1
CAP. 1.	GENERALIDADES.	2
CAP. 2.	LA COAGULACIÓN.	4
2.1.	Principios.	4
2.2.	Tipos de pieles sintéticas obtenidas por el proceso de coagulación.	5
2.3.	Características principales de las pieles - sintéticas poroméricas.	6
CAP. 3	MAQUINARIA PARA COAGULACIÓN.	9
3.1.	Preparación del soporte textil.	9
3.2.	Impregnación.	13
3.3.	Cabeza de aplicación.	13
3.4.	Coagulación.	15
3.5.	Lavado.	17
3.6.	Secado.	19
3.7.	Acabados.	19
3.8.	Formulaciones.	22
3.9.	Recuperación de DMF.	22
CAP. 4	ANÁLISIS EXPERIMENTAL SOBRE VARIABLES QUE - AFECTAN EL PROCESO.	24
4.1.	Cálculo de las variables empleadas en los - experimentos.	25
4.2.	Presentación de resultados experimentales.	26
4.2.1.	Efecto de la DMF residual en el recubrimiento, sobre la permeabilidad al vapor de agua.	26
4.2.2.	Efecto de la temperatura sobre la extracción de DMF.	30
4.2.3.	Efecto de la agitación sobre la extracción- de DMF.	34
4.2.4.	Efecto de la concentración de DMF en los baños de extracción, sobre la extracción de - DMF del recubrimiento.	39
4.2.5.	Concentración de precipitación de una solución de poliuretano en DMF, con respecto a- la humedad y la temperatura.	42
4.2.6.	Curva de extracción de DMF durante la coagulación y el lavado del recubrimiento de poliuretano.	45

		Pag.
CAP. 5	CONDICIONES ÓPTIMAS DE OPERACIÓN.	49
5.1.	Contenido de agua en la solución de resina de poliuretano usada en el recubrimiento.	49
5.2.	Temperatura de la solución de resina de poliuretano usada en el recubrimiento.	50
5.3.	Tipo de aditivos agregados a la resina de-poliuretano.	51
5.4.	Porcentaje de DMF en baños de coagulación-y lavado (BALANCE DE MATERIA).	51
5.5.	Temperatura en los baños de coagulación y-lavado (BALANCE DE CALOR).	57
	RESUMEN.	68
	CONCLUSIONES.	70
	APÉNDICES.	71
	BIBLIOGRAFÍA.	78

INTRODUCCIÓN

Para que una piel sintética sea una buena imitación de una piel natural, hay ciertás características que deben tratar de alcanzarse: vista, tacto, cuerpo, permeabilidad al vapor de agua, son sólo algunas de ellas. A través del tiempo se ha llegado a la conclusión de que el poliuretano - es el mejor material para llenar estos requisitos, a partir de él, pode - mos obtener excelentes propiedades que nos permiten crear una piel sintética de gran calidad, mediante un proceso de coagulación.

El presente estudio se orientará principalmente a la obtención de - piel sintética para la fabricación de calzado, ya que se considera que es la que tiene una gama más amplia de aplicación y, sobretodo, un mayor futuro en nuestro país.

En los diferentes capítulos de este estudio se explicarán las generalidades del poliuretano como base para la fabricación de piel sintética, el proceso físico y químico de la coagulación, tipos de productos coagulados de poliuretano y, lo que es más importante, la maquinaria a emplear - para este proceso.

Existe en el mercado maquinaria para efectuar operaciones de coagulación en general: acrílico, látex, poliuretano, etc; por lo que debemos- hacer una adaptación de esta maquinaria a nuestro proceso especial de fabricación a partir de poliuretano.

El objetivo principal de este estudio consiste en la determinación- de las condiciones de operación para adaptar esta maquinaria utilizada en procesos de coagulación y así fabricar pieles sintéticas poroméricas, partiendo de poliuretano en solución.

C A P Í T U L O 1

G E N E R A L I D A D E S .

Los primeros intentos realizados para la simulación de una piel natural fueron hechos durante la Primera Guerra Mundial, ya que se registró una escasez muy grave de ésta; a partir de entonces, se ha mantenido un - esfuerzo continuo en la investigación de este campo.

El primer acontecimiento realmente importante vino con la introducción en el mercado de los recubrimientos de policloruro de vinilo (PVC),- sin embargo, éstos sólo simulaban una piel natural en apariencia exterior, pero carecían de otras propiedades muy importantes, como lo es la permeabilidad al vapor de agua; por lo que restaba al calzado hecho con estos - materiales, la comodidad que da una piel natural.

Años después, se pudieron llenar muchas carencias que tenían los recubrimientos de PVC, con la introducción del poliuretano (PU) al mercado; sin embargo, no fue sino hasta la aparición del proceso de coagulación, - aunado a los conocimientos ya adquiridos en PU, que una piel sintética pudo realmente asemejar a una piel natural.

Para dar una idea más clara de lo anterior, aquí se presenta una - sencilla tabla donde se compara el recubrimiento empleado en la fabrica - ción de piel sintética, con su respectiva permeabilidad al vapor de agua.

RECUBRIMIENTO	PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA (gr/m^2 en 24 horas)
PVC	0
PU	50-120
PU (coagulado)	200-500
PIEL NATURAL	450-600

La permeabilidad al vapor de agua, da la característica de comodi - dad a la piel natural, punto muy importante al hablar de materiales para- la fabricación de calzado.

En los últimos años, el proceso de coagulación ha acaparado la -- atención de los principales fabricantes de piel sintética en el mundo, - sin embargo, no hay aún en México ninguna empresa fabricante en este ramo, lo que hace aún más interesante este estudio. En nuestro país existen varias fábricas de piel sintética, sin embargo, todas usan los procesos convencionales de fabricación; si se quieren materiales de mejor calidad, como las pieles sintéticas europeas, es indispensable el proceso de coagulación, el cual permitiría tener un avance grande en este campo.

Actualmente existen algunas compañías en México que importan las - pieles sintéticas fabricadas por el proceso de coagulación de Europa, sin embargo, su costo es tan alto, que hace casi imposible la introducción al mercado de este material; se deben pagar altos fletes e impuestos de im - portación, que nos encarecen mucho el material ya puesto en México.

Viendo lo anterior, parece bastante rentable la fabricación de piel sintética por este procedimiento en el país, aún considerando la inver -- sión que sería necesario hacer en maquinaria. Por experiencias obtenidas- en fábricas que utilizan este proceso, la maquinaria italiana es la más - eficiente y de mejor calidad; cabe mencionar que en Italia se fabrican - también las mejores pieles del mundo.

C A P Í T U L O II

L A C O A G U L A C I Ó N

2.1. PRINCIPIOS.

El P.U. a utilizar en un proceso de coagulación debe estar disuelto en un solvente muy afín a él. El mejor solvente para este propósito es la dimetilformamida (DMF), llamado el solvente universal del poliuretano; además, la DMF es soluble en agua, no así la resina de P.U.

La coagulación es un proceso por el cual una solución coloidal es separada en forma de capas o glomérulos adheridos entre sí, que retienen -- siempre algo de líquido. Hay tres formas principales para llevar a cabo - una coagulación:

1.- Aumentando la temperatura.
2.- Añadiendo enzimas.
3.- Añadiendo a la solución a coagular una solución elec-- trolítica.

Esta última forma de coagulación es la que más nos interesa.

Las soluciones coloidales sólo son estables entre ciertos límites de temperatura y concentración, fuera de estos límites ocurre la coagulación.

La coagulación está frecuentemente condicionada por el hecho de que- las partículas en suspensión presentan cargas eléctricas iguales, por lo- que tienden a repelerse permaneciendo suspendidas.

Las cargas eléctricas se hallan en la interfase resina-solvente por- la presencia de una carga eléctrica difusa; por lo tanto, si añadimos a - nuestra solución de resina un electrolito disociado, los iones de éste - constituyen los núcleos de coagulación donde se descargan las partículas-

coloidales. Cuando se anula la diferencia de potencial en la interfase resina-solvente, la resina coagula.

Se concluye que para efectuar la coagulación se necesitan dos componentes principales: la solución coloidal resina de PU-DMF y el agente coagulante, que en este caso será agua. Durante el proceso de la coagulación tenemos un flujo de agua entrando en el recubrimiento de resina y otro de DMF saliendo de ésta, dicha operación se realiza por medio de unos canales a través de la resina, éstos vienen a crear en el material una estructura poromérica microcelular al coagularse la resina; esta característica es muy importante en la piel sintética ya terminada, por que es la esencia de la permeabilidad y absorción de agua a través de ella. En adelante, cuando se hable de pieles sintéticas poroméricas, se hace referencia a pieles sintéticas obtenidas por coagulación.

2.2. TIPOS DE PIELES SINTÉTICAS OBTENIDAS POR EL PROCESO DE COAGULACIÓN.

A.- POLIURETANO 100% POROMÉRICO.

Este material consiste en una hoja de PU de 1 a 2 mm de espesor, con una buena permeabilidad al vapor de agua, que es similar a la de una piel natural; sin embargo,carece del cuerpo y tacto característicos de estas pieles. Es posible,mejorar estas propiedades en el producto, mediante un acabado posterior. Estos procesos serán descritos más adelante.

La piel sintética obtenida es 100% termoplástica, y por lo tanto, termomoldeable; debido a esto muchas técnicas muy eficientes en la fabricación de calzado pueden ser empleadas.

B.- RECUBRIMIENTO DE POLIURETANO POROMÉRICO SOBRE UNA TELA.

Este tipo de material es el que interesa más en las pieles sintéticas para la fabricación de calzado. Consiste en un recubrimiento de PU de 0.2 a 0.3 mm de espesor, adherido o coagulado sobre un soporte; es posi--

ble obtener así, materiales para corte en calzado, con el mismo confort - de una piel natural.

Se pueden usar como soporte: textiles de algodón, mallas o telas - sintéticas no tejidas. Dependiendo de el soporte utilizado, se tendrán en el producto final ciertas propiedades características, como son la elongación o la resistencia a la tensión.

C.- POLIURETANO POROMÉRICO SUAVE.

Este producto consiste también en un recubrimiento de PU, que es coagulado sobre un soporte; sin embargo, el espesor de la capa de resina es de sólo 0,05 mm aproximadamente. El resultado es una piel sintética muy - suave y delgada propia para la manufactura de ropa o para forros en la industria del calzado.

2.3. CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DE LAS PIELES SINTÉTICAS POROMÉRICAS.

Existen algunas propiedades básicas que el material poromérico terminado debe tener,para así lograr un buen material para la fabricación de calzado. Los factores que determinan las características de el producto - son varios: la resina de PU empleada, las condiciones de operación en el- proceso de fabricación y el soporte utilizado, son los principales.

A.- PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA.

Anteriormente, ya se ha resaltado su importancia; se considera como estándar, cuando menos un valor de 200 g/m^2 en 24 horas. Esta propiedad - depende principalmente de las condiciones de proceso utilizadas, como se- verá más adelante.

B.- RESISTENCIA A LA TENSIÓN.

Dependiendo de el tipo de calzado a fabricar, se requerirá de cierta resistencia en el material para la tensión; el proceso de la fabrica-- ción de calzado somete a la piel utilizada a muchos esfuerzos, por lo que

una piel baja en resistencia traería muchas complicaciones graves. Se debe considerar que la zapatilla cerrada requerirá de valores más altos de- resistencia que la sandalia, el calzado de caballero requerirá más que el de dama, etc..

Se considera como valor mínimo 30 kilos de fuerza para calzado de - caballero y 25 kilos para calzado de dama, tanto a lo largo como a lo ancho del material. Esta propiedad depende enormemente del soporte usado.

C.- RESISTENCIA AL DESGARRE.

Propiedad que también depende mucho del soporte utilizado, teniendo como mínimo de 5 a 6 k de fuerza tanto a lo largo como a lo ancho de el - material. Esta resistencia consiste en la máxima fuerza necesaria para - desgarrar la piel; existen métodos estándar para realizar estas pruebas,- determinados por la IUP/8 (Unión Internacional de la Sociedad de Químicos Curtidores).

D.- ELONGACIÓN.

Propiedad muy importante a tomarse en cuenta en la fabricación de - calzado; ésta es dependiente, tanto de el soporte utilizado, como de la - elasticidad de la resina de PU empleada. Tenemos como estándar una elongación de 45% a 100%, tanto a lo largo, como a lo ancho de el material.

E.- RESISTENCIA A LA ABRASIÓN.

Consiste en la resistencia de la superficie de el material para que la película de PU no se desgaste con el forte. Esta propiedad depende de- la resina de PU empleada y de el anclaje que haya tenido ésta en el soporte.

F.- PESO Y ESPESOR.

El peso (g/m^2) y espesor (mm) en nuestro producto es factor muy importante; sin embargo, es muy variable dependiendo de el uso final que se

le dé al material; en el caso del calzado, depende mucho de el tipo de modelo a fabricar.

G.- RESISTENCIA A LA TEMPERATURA.

La película de PU en el material debe resistir hasta temperaturas - de 150ºC sin mostrar daño físico alguno, ni decoloración.

Las anteriores son las principales características que se deberán - considerar para obtener una buena piel sintética poromérica,para la fabricación de calzado. El optimizar el proceso de fabricación de la piel sintética, permitirá tener un control más amplio sobre las propiedades anteriormente estudiadas, ya que muchas de ellas dependen directamente del - proceso empleado.

C A P Í T U L O III

M A Q U I N A R I A P A R A C O A G U L A C I Ó N

3.1.- PREPARACIÓN DEL SOPORTE TEXTIL.

Como se ha visto el soporte empleado es muy importante, ya que determina la mayoría de las propiedades mecánicas del producto final.

Se utilizan dos clases principales de soporte:

A.- TEXTILES.

Se utilizan telas de algodón y mallas como soporte para el producto coagulado; además, son de gran importancia en el presente estudio, debido a la facilidad de encontrarse en el mercado mexicano.

Las telas de algodón crudo deberán llevar un proceso previo de acabado antes de pasar al proceso de coagulación.

* Descrudado. Consiste en la eliminación de la grasa y almidón que se encuentra en la fibra de algodón.
* Teñido. Sólo en los casos que sea necesario.
* Afelpado o perchado. En algunos materiales, si se requiere tener mayor suavidad y mejor cuerpo, el afelpado de la tela podría ser una buena solución. Es importante considerar que una felpa muy grande podría traer como consecuencia una baja adhesión entre la película de PU y la tela.
* Rasurado o tundido. El rasurar la felpa a determinado espesor, ayuda a tener mayor uniformidad en la superficie de el textil.

Estos procesos de acondicionamiento del textil, ayudan a obtener un soporte más adecuado a las necesidades en la fabricación de la piel sintética.

B.- SOPORTES NO TEJIDOS.

Este tipo de soporte es ampliamente usado por muchos fabricantes de piel sintética en el mundo, sin embargo, no se centrará mucho la atención en ellos, ya que en México no se encuentran fácilmente en el mercado.

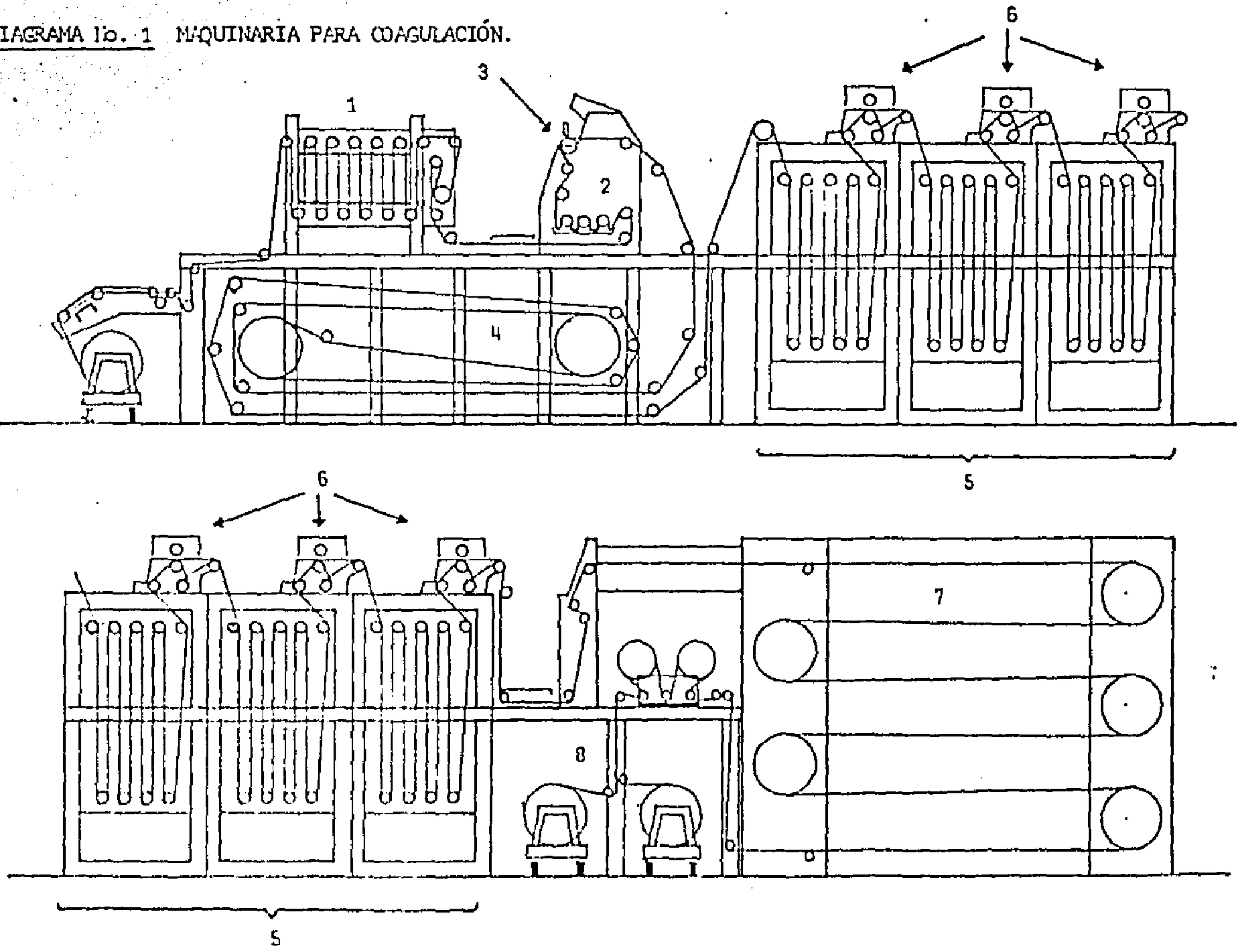
El soporte no tejido está formado principalmente de fibras sintéticas: generalmente poliéster, nylon y viscosa; todas ellas, de diferente diámetro y longitud, que son mezclados entre sí en diferentes proporciones, dependiendo de las propiedades a obtener en el soporte terminado.

Como el soporte empleado determinará, en su mayoría, las propiedades mecánicas de el producto coagulado final, se deberá tener cuidado de realizar las pruebas de resistencia al desgarre y resistencia a la tensión, como ya se ha visto anteriormente.

De gran importancia también, es el estudio de las fibras usadas en la hechura del soporte; principalmente el diámetro de ésta, que debe estar entre 1 y 3 dTex (1 dTex es el peso en gramos de 10000 metros de fibra). La longitud de la fibra debe escogerse de acuerdo con el proceso usado en la fabricación de el textil; una fibra muy corta dará menor resistencia al material, a su vez, una fibra muy larga dificultará el afelpado del mismo; es recomendable una longitud entre 40 mm y 80 mm.

El proceso tradicional para la fabricación de la piel sintética consiste en emplear como soporte un textil (como los tratados en este capítulo), sobre el cual se aplican uno o varios recubrimientos de resina de PU por varios procedimientos, siendo el más importante el proceso de transferencia. Las ventajas que representa utilizar un soporte poromérico (textil recubierto con PU por el proceso de coagulación), en vez de un textil normal, son muchas: la impregnación con la resina de PU llena los espacios entre las fibras con un material elástico ya que estos huecos pudieran convertirse en puntos débiles, si una tensión muy fuerte se llegara a producir. El material obtenido es más homogéneo, y sobre todo mejora grandemente sus propiedades elásticas.

DIAGRAMA No. 1 MAQUINARIA PARA COAGULACIÓN.



DESCRIPCIÓN DEL DIAGRAMA Nº 1

MAQUINARIA PARA COAGULACIÓN

1.- Acumulador de tela (soporte)

2.- Baño de impregnación.

3.- Cabeza de aplicación.

4.- Baño de coagulación.

5.- Baños de lavado.

6.- Rodillos exprimidores.

7.- Hornos de secado.

8.- Enrolladores finales de material.

En las sección antèrior se analizaron los soportes a emplear para - obtener el material poromérico, a continuación se analizarán por separado cada uno de los pasos más importantes del proceso de coagulación, haciendo referencia al diagrama Nº 1.

3.2. IMPREGNACIÓN.

El baño de impregnación consiste en sumergir el soporte a emplear- en una tina llena de resina de PU disuelta en DMF. Dentro de la tina se - tienen una serie de rodillos con tracción, que transportan el soporte a - través del baño, manteniéndolo sumergido al mismo tiempo.

El principal factor a controlar en esta etapa del proceso es el - - tiempo de residencia del soporte en la tina; debe ser el suficiente para- asegurar la completa saturación del soporte en la solución de PU. Otro -- factor importante a controlar es la penetración de aire a la resina, ya - que si es muy alta nos traería consigo la formación de burbujas que, como veremos más adelante, nos pueden traer complicaciones, mermando las pro-- piedades de nuestro producto terminado. El control de este factor cobra - aún más importancia, ya que es posible la absorción de agua del aire por- la DMF, especialmente en lugares con alta humedad en el aire; el contenido de agua en la solución de PU es, por lo tanto, otra variable a considerar en el proceso.

Después del baño de impregnación, el soporte pasa a través de dos - rodillos estacionarios; la apertura entre los rodillos controla el espe-- sor del recubrimiento aplicado, el exceso de resina regresado al baño de- impregnación.

3.3. CABEZA DE APLICACIÓN

Una vez impregnado el soporte, se hace una segunda aplicación de resina mucho más uniforme, sobre una de las caras de éste. La finalidad de- este recubrimiento, es que el producto final conste de una cara más uni-- forme en la cantidad de resina aplicada, y una superficie más lisa, donde

se llevarán a cabo las operaciones de acabado del material: pintado, lijado, recubrimientos posteriores, etc..

La cabeza de aplicación consiste en una navaja o cuchilla, colocada con una cierta apertura sobre un rodillo de acero; esta apertura controla la aplicación de resina.

Se tiene una caja donde se encuentra la resina a aplicar, que está colocada contra la cuchilla, en tal posición, que la cuchilla también sirve como cara frontal de la caja, como se muestra en el diagrama Nº 2. Esta caja sirve para evitar el atrapamiento de aire en la capa de resina aplicada.

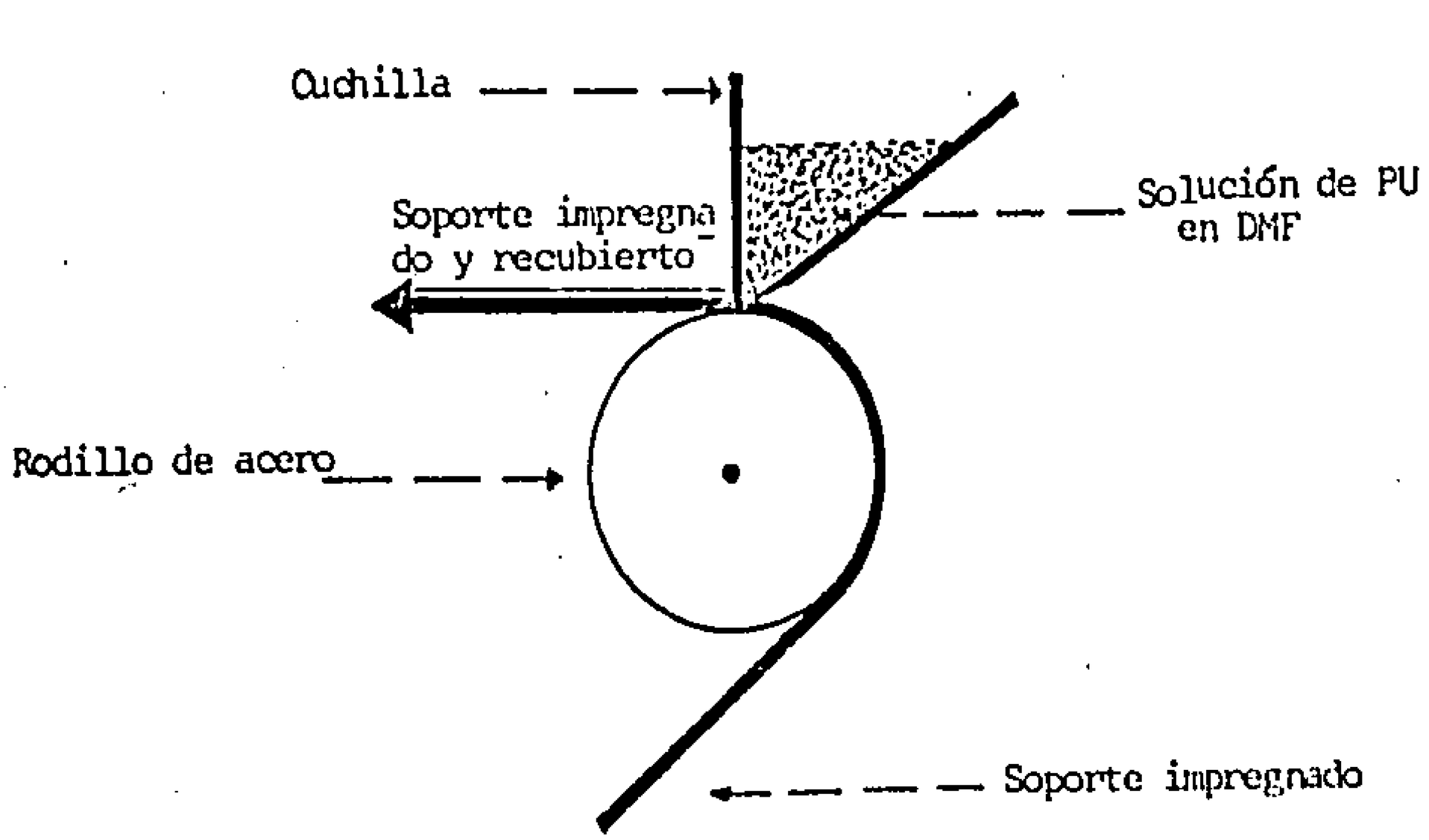


DIAGRAMA Nº 2. CABEZA DE APLICACIÓN

En la fabricación de algunos materiales, se requiere de la aplicación de dos recubrimientos de resina de diferente composición; este proce

dimiento se realiza aplicando un recubrimiento después del otro, en húmedo. Las cabezas de aplicación se colocan de tal modo, que la parte trasera de la primera caja es formada por la segunda cuchilla, como se muestra en el diagrama Nº 3.

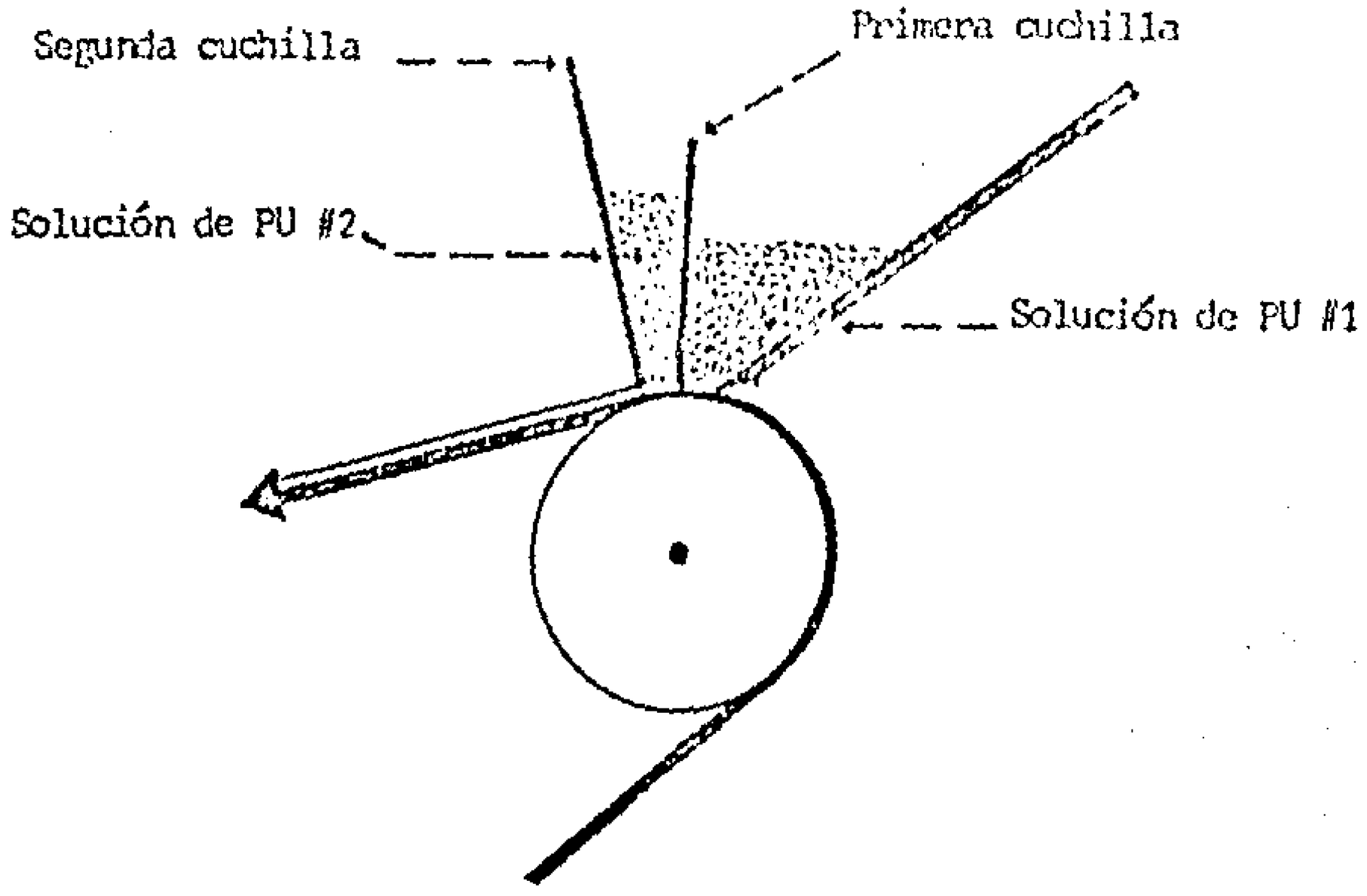


DIAGRAMA Nº 3. CABEZA DE APLICACIÓN DOBLE.

No es posible aplicar el segundo recubrimiento sobre el primero ya-coagulado, porque el sistema de solventes de la segunda aplicación, di--solvería la primera capa de resina ya coagulada.

Es recomendable utilizar cajas de aplicación con doble pared para - así poder tener un sistema eficiente de control de temperatura y así poder efectuar una aplicación de resina a temperatura constante. Otro factor que debemos tomar en consideración es la viscosidad de la resina; a-una mayor viscosidad, la aplicación de resina será mayor y viceversa.

3.4. COAGULACIÓN.

En esta parte de el proceso ocurre la coagulación de la resina, y -

así, la formación del recubrimiento termoplástico de PU.

El baño de coagulación es el primero de una serie de baños, en el - cual la capa poromérica de resina adquiere su estructura y propiedades finales.

Los factores a controlar en esta etapa del proceso son el principal objetivo de estudio de este trabajo; la temperatura del baño y la concentración de DMF del mismo, son los principales puntos a tomar en cuenta.

El lapso de tiempo en que el soporte recubierto, aún no completamente coagulado, alcanza el rodillo REVERSIBLE (ver diagrama Nº 4) es muy importante. Este rodillo, que está dentro del baño,hace contacto con la cara del producto; si ésta no está aún completamente coagulada, se podrá dañar su estructura. La anterior es la principal razón por la que el tiempo de residencia deberá determinarse muy bien de acuerdo al tipo de producto que se esté fabricando; el tiempo puede variar de 30 segundos hasta 5 minutos. La velocidad de producción y la geometría del diseño del baño de - coagulación se verán involucrados por este factor.

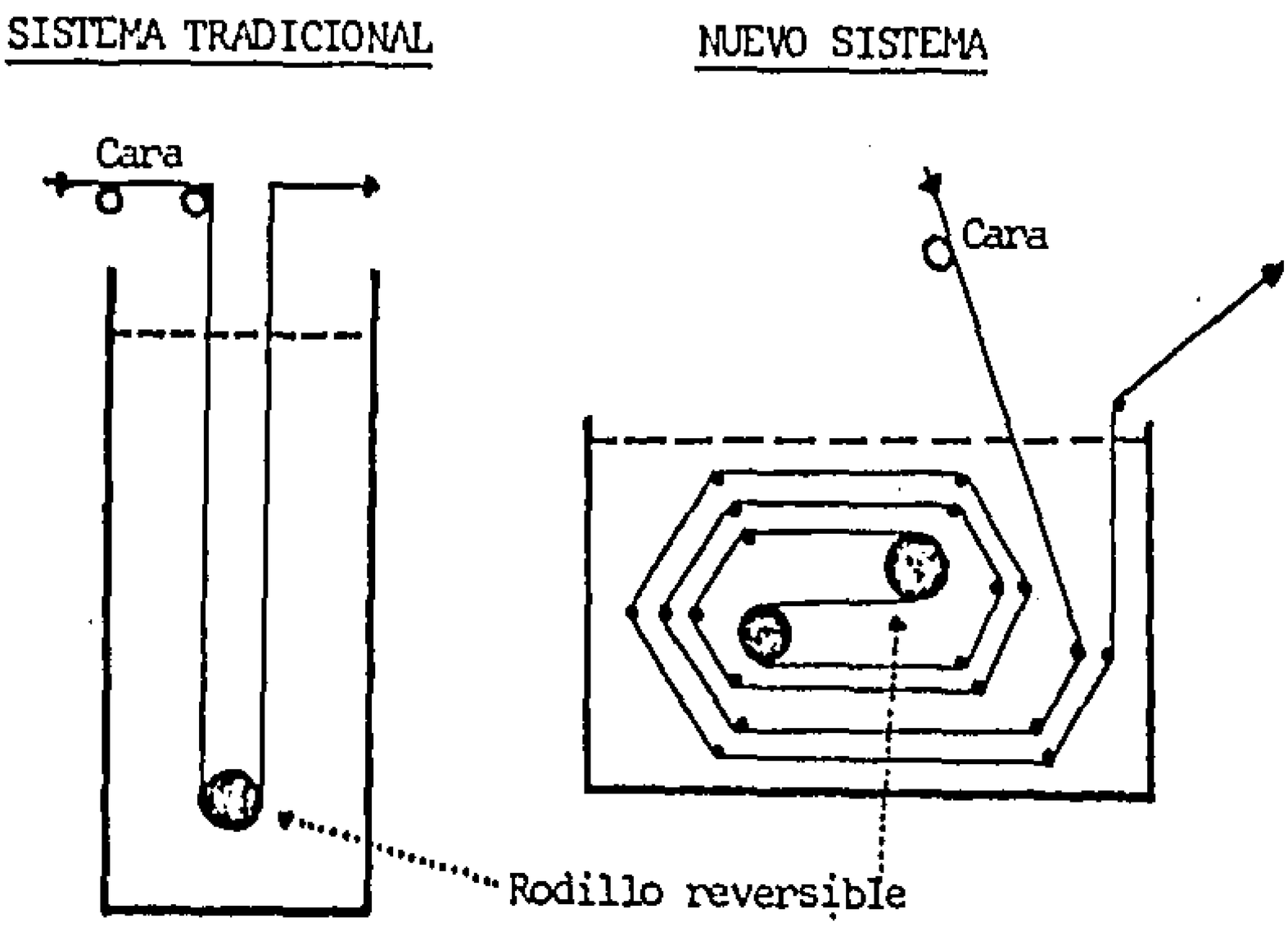


DIAGRAMA Nº 4. GEOMETRÍA DEL BAÑO DE COAGULACIÓN.

Con los diseños geométricos empleados actualmente en los baños de - coagulación, es posible obtener tiempos de residencia grandes en espacios más reducidos.

El diámetro del rodillo REVERSIBLE debe ser lo más grande posible,- para así minimizar la presión ejercida sobre el recubrimiento; así mismo, su superficie deberá ser suave, con el fin de evitar dañar la película de resina de PU coagulado recién formada.

Muchas veces ocurre la aparición del llamado EFECTO OLA; éste con-- siste en la formación de rayas con dirección transversal en el producto,- que aparece al sumergir el soporte recubierto en el baño de coagulación.

Para evitar la aparición de este problema se deberá considerar lo - siguiente:

* Introducir el soporte al baño de coagulación en dirección completamente vertical.

* Tratar de evitar turbulencias en la superficie del agua del baño.

* No tener velocidades de producción demasiado altas.

Un baño previo con un fino rociador de agua sobre el recubrimiento, ayuda a disminuir este problema.

Saliendo el material del baño de coagulación, es pasado por unos rodillos exprimidores para eliminar el exceso de agua; usualmente es un rodillo de goma sobre uno de acero, la apertura entre ambos es controlable.

3.5. LAVADO (EXTRACCIÓN DE DMF).

Una vez coagulada la resina de PU, el siguiente paso es la extrac-- ción de DMF, ésto se lleva a cabo en los baños de lavado.

En las operaciones de coagulación y lavado, se realiza un proceso - difusional, por lo que se requiere un periodo finito de tiempo para lle-- varlos a cabo; a mayor número o tamañó de los tanques, se logrará una velocidad de producción mayor.

A diferencia de la coagulación, el proceso de lavado se realiza sobre un recubrimiento ya sólido; los cuidados sobre el manejo del material ya no son tan extremosos como en el baño de coagulación.

El estudio sobre las condiciones de operación y los factores que - afectan la extracción de DMF del recubrimiento ya coagulado, serán tratados en el siguiente capítulo, uno a uno.

La cantidad y el tamaño de los tanques dependerá de las condiciones de operación, y de las propiedades finales que se deseen obtener en el -- producto. En cada tanque, son colocados rodillos exprimidores, que eliminan el exceso de líquido en el recubrimiento, dejando éste listo para el- siguiente baño.

Algunas veces se utilizan filtros de vacío para extraer el líquido- de la película, en vez de los rodillos antes mencionados; aunque son mu-- cho más eficientes que los rodillos, también su costo es mayor. El objetivo de la eliminación de líquido de la película es aumentar la velocidad - de extracción de DMF. Si se imagina la película coagulada como una esponja; primero se exprime ésta, eliminando así el líquido que se encontraba en sus cavidades, e inmediatamente después se sumerge en agua; la esponja absorberá más rápidamente el agua, aumentando así la velocidad de difu- - sión. Este mismo fenómeno sucede con el material.

La eficiencia de extracción es aumentada por el tiempo de residen-- cia del coagulado en el tanque con agua que se encuentra entre cada rodi-- llo exprimidor; es recomendable que este tiempo sea de cuando menos 6 segundos. La presión de exprimido de los rodillos deberá aumentarse gradualmente, conforme el recubrimiento coagulado se haga menos compresible.

3.6. SECADO.

El secado del material puede llevarse a cabo en hornos convencionales con circulación de aire caliente; no se recomienda utilizar luz infraroja, ya que el color del producto influiría sobre la absorción de calor, habría un gradiente de temperatura entre la capa superficial y las interiores, que no permitirían el secado uniforme del coagulado.

Una variable muy importante a controlar en la operación de secado, es la cantidad de DMF residual contenida en el producto húmedo; ésta deberá ser lo más pequeña posible (menor al 1% según los experimentos realizados, cuyos resultados se presentarán en el siguiente capítulo).

La temperatura de ebullición de la DMF es de 153ºC a 1 atmósfera de presión, por lo tanto, al estar secando el producto, la evaporación será principalmente agua; la concentración de DMF en el líquido que se evapora, por lo tanto, crecerá gradualmente. Si la cantidad de DMF residual es muy grande, se pueden llegar a tener concentraciones de ésta tan altas, que traería como consecuencia un ataque al material, ya que la DMF disolvería la película de PU.

El tipo de producto coagulado a fabricar, especialmente el soporte usado, deben ser considerados para la elección del tipo y las temperaturas de secado; se recomienda el uso de temperaturas entre 80ºC y 120ºC --(1), si se usan temperaturas más altas se pondría en peligro la estructura de la película poromérica de PU.

3.7. ACABADOS.

En las operaciones de acabado, se logra en el material la apariencia final, color, tacto y otras propiedades deseadas. Lo anterior significa mantener el producto terminado a la moda prevaleciente, factor primordial para la venta de pieles para la fabricación de calzado. Es posible también, mejorar algunas propiedades físicas en el producto, como son: resistencia a la abrasión, así como la resistencia al agua y los solventes.

(1) BRISPOL ITALIANA S.P.A.
Fabricante de pieles sintéticas poroméricas de PU en Italia.

Son cinco los principales procesos de acabados:

A.- PISTOLEADO.

Consiste en la aplicación de lacas por medio de pistolas-spray, dichos equipos son generalmente de acción rotativa, por lo que es posible - alcanzar altas velocidades de producción. Se logran efectos muy interesantes empleando este sistema, el más importante es el sombreado que es conseguido colocando las pistolas de aplicación en un determinado ángulo sobre el material (aproximadamente 45º), y así se logra dar apariencia de - cierta profundidad a la superficie; a menor ángulo de aplicación, el efecto sombra será más marcado.

B.- ESTAMPADO.

El estampado puede realizarse por diferentes métodos, siendo el más común el rotograbado. Esta técnica consiste en estampar el material con - un rodillo grabado que tenga el dibujo deseado; se logran alcanzar altas- velocidades de producción, sin embargo, se tiene el inconveniente de necesitar para cada patrón un rodillo separado, ésto hace del rotograbado un- sistema poco versátil en los dibujos.

C.- RECUBRIMIENTOS.

En la mayoría de los casos, el soporte poromérico fabricado es utilizado como base sobre el cual son aplicados uno o varios recubrimientos- plásticos; lo anterior es con el fin de mejorar algunas propiedades básicas, como la resistencia a la abrasión, la vista o el tacto.

El proceso de TRANSFERENCIA es el más comunmente empleado para lo - anterior, este proceso es típico en la fabricación de pieles sintéticas.- Su fundamento consiste en el recubrimiento, con una o varias capas de re-

sina de PU, de un papel especial de transferencia (generalmente grabado); cada capa de resina es secada en hornos antes de aplicar la siguiente. En seguida se pega con un adhesivo el soporte poromérico. Finalmente, el papel usado es separado, impartiendo así al material su dibujo y brillo. El material obtenido es ampliamente usado en la fabricación de calzado, ya - que reúne características muy importantes como una buena permeabilidad al vapor de agua, debido a su soporte poromérico.

D.- GOFRADO.

Sabiendo que la resina de PU es termoplástica, al aumentar la temperatura de la capa exterior del material hasta cierto nivel, que debe ser- suficiente para hacerla moldeable, se pueden efectuar grabados en ella - aplicando presión y temperatura, utilizando rodillos moldeados con dibu-- jos.

Se efectúa un precalentamiento del material antes de pasar por el - rodillo, con el fin de reducir lo más posible el tiempo de contacto entre ambos. El rodillo usado debe estar caliente y ser aplicado bajo presión,- para grabar el material. Debe tenerse cuidado de no utilizar temperaturas muy altas que dañen la estructura del producto, originando así una baja - considerable en la permeabilidad al vapor de agua y una vista muy mala.

E.- AGAMUZADO.

Una muy buena imitación de gamuza puede lograrse haciendo pasar el- material poromérico por una serie de rodillos lijadores, que dejan la superficie del producto con un acabado similar a la gamuza natural; un pa-- pel lija especial es utilizado para efectuar esta operación.

El punto más importante a considerar en este proceso, consiste en - tratar de mantener el área de contacto rodillo lijador-material poromérico, lo más amplia posible, para así tener producciones más eficientes.

3.8. FORMULACIONES.

La formulación de la resina de PU a emplear requiere también de una especial atención, ya que existen algunos factores que se deben tener bajo control.

Es recomendable utilizar un disolvedor de doble pared con temperatura controlada, en donde generalmente se usa agua como medio de calentamiento y enfriamiento. El agitador puede ser una turbina colocada en el fondo del recipiente.

Al final de la operación de disolución, debe efectuarse una deaereación de la resina, para eliminar burbujas de aire formadas; si estas burbujas permanecieran en el recubrimiento aplicado, causarían trastornos en la estructura del material, disminuyendo su resistencia.

La disolución de resina de PU en DMF es una reacción exotérmica, por lo que este calor generado deberá considerarse en las condiciones de operación del disolvedor. Es recomendable mantener temperaturas debajo de los 60ºC en toda la operación de disolución, puesto que muchos aditivos usados en la formulación de la resina tienen temperaturas de evaporación bajas.

3.9. RECUPERACIÓN DE DMF.

La cantidad de DMF extraída del recubrimiento poromérico de PU es bastante grande, por lo que se podría tener un ahorro considerable y además evitar la contaminación con DMF, si se recupera el solvente de la solución agua-DMF de las tinas de coagulación y lavado.

El consumo de DMF por metro cuadrado de producto terminado, oscila entre 0.8 y 1.6 kilogramos, y ésto depende mayormente del tipo de material al fabricar. Los problemas de contaminación son grandes, se necesitarían cantidades considerables de agua para diluir la DMF de los baños, de un 20-30% a un aceptable 0.1%, para poder tirar esta solución sin peligro

de contaminación.

Se puede apreciar claramente la necesidad de contar con el proceso de recuperación de DMF en el proceso de fabricación antes descrito, ya que resulta económicamente rentable y técnicamente sencillo, puesto que una separación de la mezcla agua-DMF se simplifica al tener ambos compo - rentes puntos de ebullición muy diferentes (la diferencia entre ambos es- de 53ºC).

Algunas impurezas suelen acompañar a la mezcla agua-DMF como son: - emulsificantes, pigmentos, polímeros de bajo peso molecular, etc.; los - efectos de estas impurezas en la recuperación de la DMF no pueden predecirse exactamente, ya que son diferentes en cada caso.

Los puntos más importantes a considerar durante el proceso de recuperación, y que deben ser sujetos a un estricto control son:

* Posibilidad de la hidrólisis de DMF excesiva o acelerada; la DMF- se hidroliza produciendo dimetilamina (DMA) y ácido fórmico.
  La presencia de estos productos químicos en la destilación para - la separación de la mezcla agua-DMF, nos ocasionaría problemas de contaminación.

* Formación excesiva de espuma en el proceso causada por la presencia de emulsificadores en la solución a separar.

* Cantidad de sólidos en la mezcla agua-DMF.

La pureza de la solución obtenida después del proceso de separación, deberá apegarse a las especificaciones de concentraciones máximas permitidas de DMF en agua; éstas variarán, dependiendo el uso final que se le de a esta agua. Así mismo, la DMF obtenida deberá apegarse a los límites de- pureza mínimos para poder volver a utilizarse en el proceso de coagula- - ción.

CAPÍTULO IV

ANÁLISIS EXPERIMENTAL SOBRE VARIABLES QUE AFECTAN EL PROCESO

En este capítulo se muestran los resultados experimentales obtenidos a nivel laboratorio, sobre las variables más importantes que afectan el - proceso, principalmente en la etapa de extracción de DMF del recubrimiento. Estos resultados deberán de tener un ajuste final al hacer pruebas a nivel piloto o industrial, debido a la variación entre las condiciones de operación logradas en el laboratorio y a escala industrial.

A partir de estos resultados se podrá concluir sobre las condiciones óptimas de operación en el proceso, dichas condiciones se tratarán en el - siguiente capítulo.

El trabajo experimental fué realizado con una formulación de resina - típica en la fabricación de pieles sintéticas poroméricas para su uso en - calzado; la formulación contenía 75% en peso de DMF y 25% de PU. En las - gráficas que se presentarán más adelante, este 75% de DMF inicial en la - formulación está referido como 100% DMF.

Los experimentos realizados fueron:

A.- Efecto que tiene la DMF residual en el recubrimiento, sobre la - permeabilidad al vapor de agua en el producto.
Como ya se explicó anteriormente, ésta es una de las propiedades más importantes a alcanzar en una piel sintética de buena cali-- dad.

B.- Efecto de la temperatura sobre la extracción de DMF.
A partir de los resultados experimentales obtenidos, se podrán - tener conclusiones sobre las temperaturas a utilizar en los ba-- ños de coagulación y lavado para la obtención del material poro-

mérico de buena calidad.

C.- Efecto de la agitación sobre la extracción de DMF.
Se podrá tomar la decisión, a partir del resultado de esta prueba, si es necesario implementar un sistema de agitación en los baños de coagulación y lavado.

D.- Efecto de la concentración de DMF en los baños, sobre la extracción de DMF del recubrimiento.
Es importante estudiar los límites de concentración máxima permitida de DMF en los baños donde se realiza su extracción.

E.- Concentración de precipitación de una solución de PU, en función de la humedad y la temperatura.
Este experimento nos muestra la solubilidad del PU en DMF, en función a dos factores muy importantes como son: la cantidad de agua en la formulación y la temperatura de ésta; este punto es muy importante en la preparación de las resinas a utilizar en el proceso.

F.- Gráfica de extracción de DMF durante la coagulación y el lavado del recubrimiento.
Se realizó una simulación, a nivel laboratorio, de un proceso típico en la elaboración de pieles sintéticas poroméricas para calzado; se fijaron las condiciones de operación y tomaron muestras del material a lo largo del proceso de extracción de DMF, para ir observando como se comporta ésta, paso a paso.

4.1. CÁLCULO DE LAS VARIABLES EMPLEADAS EN LOS EXPERIMENTOS.

En los experimentos mencionados anteriormente, existen algunas variables que son necesarias para obtener los datos con los que se elaboraron las gráficas; a continuación se explicará la forma de obtener cada una de ellas.

1.- PORCENTAJE DE DMF RESIDUAL EN EL RECUBRIMIENTO.

Ésta es la variable más empleada en los experimentos realizados, la- marcha a seguir para obtener esta medición se tuvo que idear, ya que no - se encontró bibliografía tan concreta al respecto.

Consultar procedimiento en el Apéndice 1.

2.- PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA.

La marcha experimental para la obtención de este dato, fué extraída- del manual "PRODUCTOS DEL POLIURETANO PARA EL REVESTIMIENTO Y LAMINADO DE TEXTILES", publicado por la compañía alemana Bayer.

Para efectuar esta medición es necesario un equipo sencillo, que consiste en una pequeña vasija redonda (especial para este experimento), con una tapa que contiene un anillo sellador.

Consultar procedimiento en el Apéndice 2.

3.- CONCENTRACIÓN DE PRECIPITACIÓN DE UNA SOLUCIÓN DE POLIURETANO.

Consultar procedimiento en el Apéndice 3.

4.2. PRESENTACIÓN DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Una vez estudiado el cálculo de las variables involucradas en los diferentes experimentos, se pasará a la presentación de los resultados experimentales obtenidos.

4.2.1. EFECTO DE LA DMF RESIDUAL EN EL RECUBRIMIENTO, SOBRE LA PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA.

Procedimiento experimental:

Se obtuvieron muestras del material coagulado con diferente porcentaje de DMF residual en ellas, para lograr ésto se realizó lo siguiente:

* Se impregnó el soporte con la resina de PU, y se efectuó el proce-

so de coagulación en una tina con agua a 25ºC durante 3 minutos.

* Se prepararon 2 tinas con agua a 60ºC para el lavado, y durante esta operación se utilizaron rodillos para exprimir la muestra cada 3 minutos.

* Para obtener en los productos diferente cantidad de DMF residual,- se varió el tiempo de residencia de las muestras en los baños de lavado.

* La muestra permaneció 15 minutos en el primer baño de lavado y 12- minutos en el segundo. Se tomaron 6 muestras con tiempos de residencia de- 7, 8, 9, 10, 11 y 12 minutos respectivamente en el segundo baño de lavado.

* Cada muestra se dividió en dos partes: la primera parte de la muestra sirvió para determinar el porcentaje de DMF residual en ella por los- procedimientos ya descritos.

* La segunda parte de la muestra se secó completamente a 120ºC durante media hora, y se determinó su permeabilidad al vapor de agua como también ya fue explicado.

* Se realizó una gráfica relacionando el porcentaje de DMF residual- de cada muestra, con su permeabilidad al vapor de agua.

Resultados experimentales:

Tiempo residencia (min)	% DMF residual	Permeabilidad al vapor de agua (gr/m^2 24 h)
7	5.1	230
8	4.6	238
9	3.5	246
10	2.4	267
11	1.2	311
12	0.7	355

Los resultados anteriores se ilustran en la GRÁFICA Nº 1.

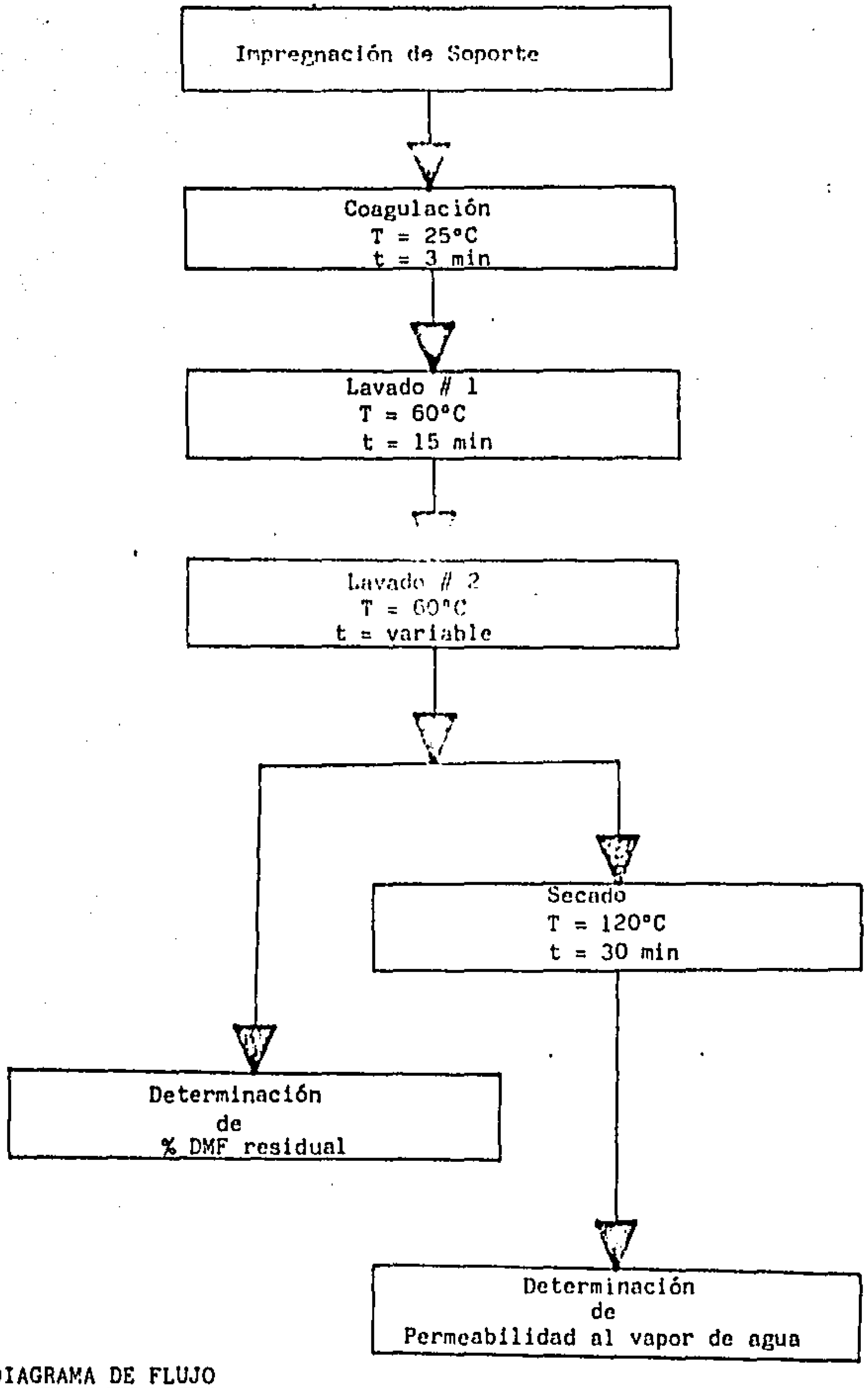
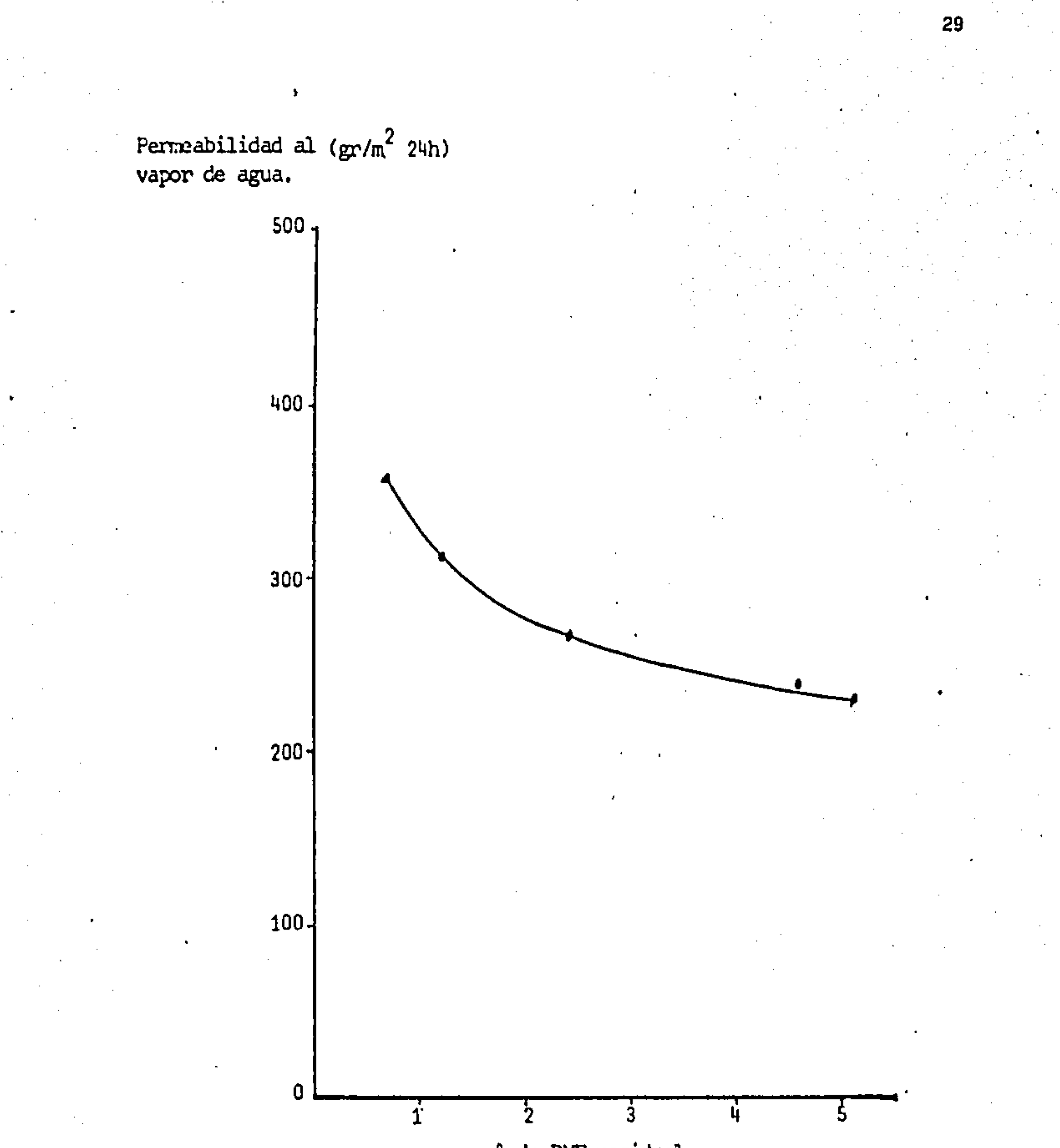


DIAGRAMA DE FLUJO

4.2.1. Efecto de la DMF residual en el recubrimiento, sobre la permeabilidad al vapor de agua.



GRÁFICA No. 1. EFECTO DE LA DMF RESIDUAL EN EL RECUERIMIENTO, SOBRE LA PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA.

Interpretación de resultados:

Se puede observar en la GRÁFICA Nº 1, que la máxima permeabilidad al vapor de agua se logra, cuando en el recubrimiento coagulado se tienen porcentajes de DMF residual menores a la unidad. A su vez este porcentaje se logra con tiempos de residencia altos en las tinas de extracción de DMF.

La temperatura de secado también tiene influencia sobre la permeabilidad al vapor de agua del material; a mayor concentración de DMF residual en el recubrimiento durante el secado, debe utilizarse una más baja temperatura de secado.

4.2.2. EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA EXTRACCIÓN DE DMF.

Procedimiento experimental:

* Se enfrió un baño con agua a una temperatura de 5ºC, la temperatura debió mantenerse constante durante el experimento.

* Se impregnó el soporte con la resina y se introdujo en el baño; se tuvo cuidado, de que en los siguientes pasos del experimento, se aplicara la misma cantidad de resina en la impregnación.

* La muestra permaneció en el baño durante 5 minutos; después de esto la muestra se analizó para determinar el porcentaje de DMF residual en ella.

* Se tomaron mediciones con muestras que tuvieron tiempos de residencia de 10, 20 y 25 minutos en el baño. Las muestras no fueron exprimidas durante la extracción de DMF.

* Se realizaron experimentos iguales al anterior, pero con temperaturas en el baño de 20ºC, 40ºC y 60ºC respectivamente.

* Se graficaron los resultados obtenidos de porcentaje de DMF residual en el recubrimiento, contra el tiempo de residencia de la muestra en el baño, a cada temperatura respectivamente.

Resultados Experimentales: *PORCENTAJE DE DMF RESIDUAL*

Tiempo de residencia (min)	T=5ºC	T=20ºC	T=40ºC	T=60ºC
5	75%	60%	56%	52%
10	65%	46%	43%	33%
20	49%	31%	28%	17%
25	30%	17%	12%	6%

Los resultados anteriores se ilustran en la GRÁFICA Nº 2.

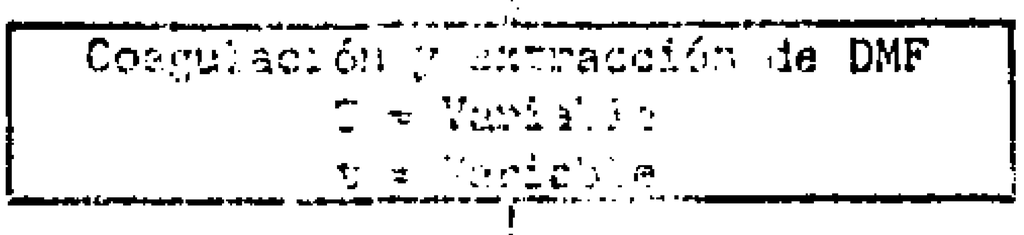
Interpretación de resultados:

En los resultados experimentales obtenidos se ve claramente la influencia de la temperatura sobre la extracción de DMF; al aumentar la temperatura se pueden extraer mayores cantidades de DMF con el mismo tiempo de residencia de la muestra en el baño; ésto significa que la velocidad de extracción de DMF aumenta considerablemente con la temperatura.

En la práctica, todo el proceso de extracción de DMF no se realiza a una misma temperatura, a pesar de que una temperatura alta estable daría una velocidad de extracción mayor.

Se debe tener especial cuidado en la coagulación de el material, ya que si la temperatura es demasiado alta (mayor a 30ºC) no se logrará la estructura óptima del recubrimiento de PU; la aparición de burbujas en el recubrimiento, al tener velocidades muy altas de extracción de DMF, causarían en el producto final una baja resistencia a la abrasión y al desgarre, así como una superficie demasiado irregular; por lo anterior, se debe tener un control sobre las temperaturas de operación en el proceso.

Se debe tener un balance entre velocidad de extracción y estructura deseada en el material poromérico. Ésta es una de las razones principales de separar los baños de extracción de DMF en baños de coagulación y baños-



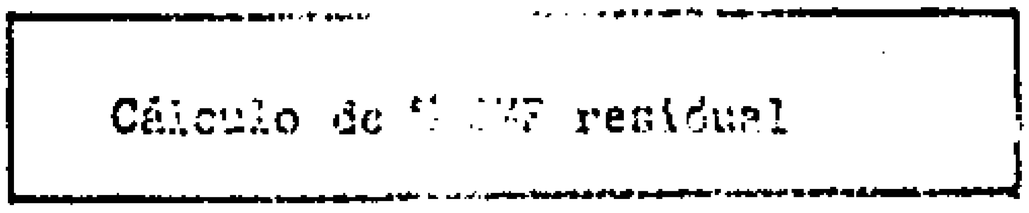
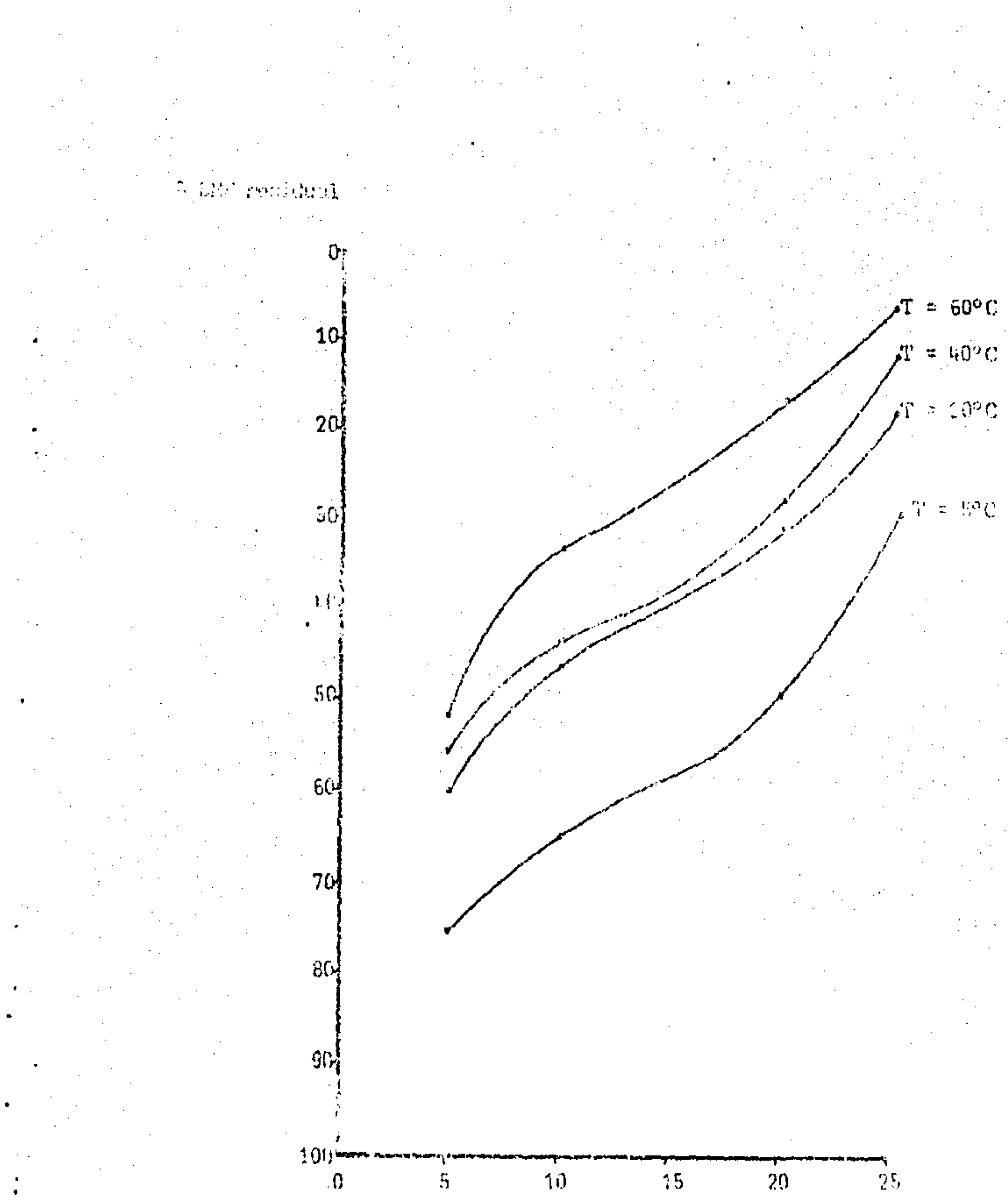


DIAGRAMA DE FLUJO

4.2.2. Efecto de la temperatura sobre la extracción de DMF



GRÁFICA No. 2. EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA EXTRACCIÓN DE DMF.

de lavado, ya que se usan condiciones de operación diferentes en cada uno.

En la práctica, los principales fabricantes de pieles sintéticas poroméricas utilizan temperaturas de 25ºC a 30ºC en la etapa de coagulación- y de 60ºC a 80ºC para la etapa de lavado (1).

A continuación se presenta otra manera de ilustrar los resultados experimentales obtenidos, a fin de apreciar más claramente la influencia de- la temperatura en la extracción de DMF. Los datos fueron los obtenidos con un tiempo de residencia de 25 minutos de la muestra en el baño.

Se graficó temperatura del baño de extracción contra el porcentaje - de DMF retenido en el recubrimiento.

Resultados experimentales:

Temperatura del baño. (ºC)	Porcentaje de DMF residual
5	30%
20	17%
40	12%
60	6%

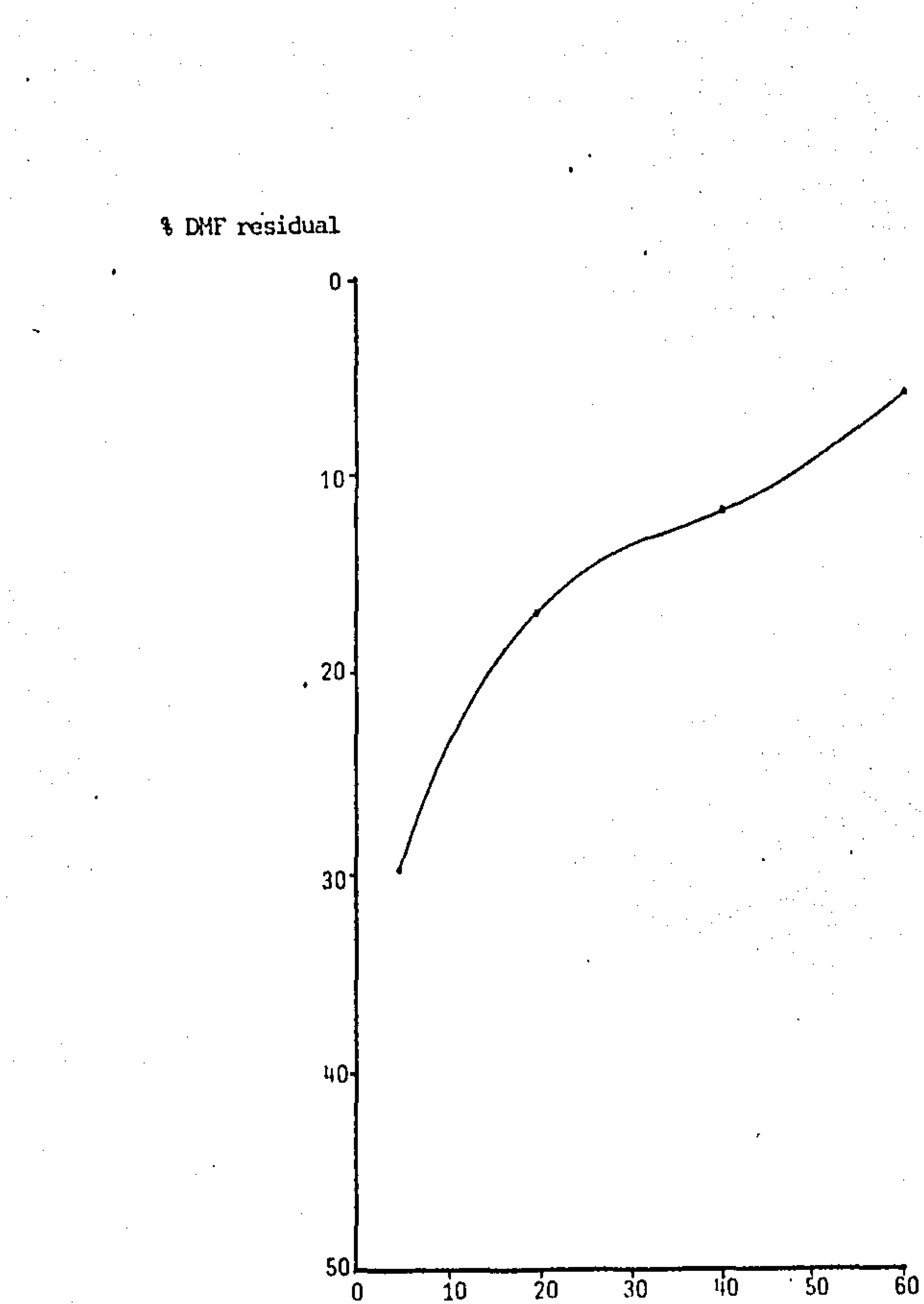
Los resultados anteriores se ilustran en la GRÁFICA Nº 3.

4.2.3. EFECTO DE LA AGITACIÓN SOBRE LA EXTRACCIÓN DE DMF.

Procedimiento experimental:

* Se preparó una tina con agua a 60ºC y en ella se introdujo un agitador eléctrico (adecuado al tamaño de la tina), y se ajustó su velicidad hasta tener una agitación vigorosa en el baño (1500 r.p.m).

(1) BRISPOL ITALIANA S.P.A.
Fabricante de pieles sintéticas poroméricas de PU en Italia.



GRÁFICA No. 3. TEMPERATURA DEL BAÑO DE EXTRACCIÓN, CONTRA PORCENTAJE DE DMF RESIDUAL EN EL RECUBRIMIENTO.

* Se impregnó el soporte con la resina de PU.
* Se introdujo la muestra impregnada de resina al baño con agua, y - se tomaron 3 muestras a los 3, 6 y 10 minutos respectivamente.
* A cada muestra se le determinó el porcentaje de DMF retenido en el recubrimiento.
* Se volvió a realizar el mismo procedimiento pero sin agitación en- el baño de extracción, tomando las muestras de igual manera y de-- terminando el porcentaje de DMF retenido en el recubrimiento.

Resultados experimentales:

SIN AGITACIÓN		AGITACIÓN VIGOROSA	
Tiempo (min)	%DMF residual	Tiempo (min)	%DMF residual
0	100%	0	100%
3	77%	3	70%
6	60%	6	52%
10	38%	10	32%

Los resultados anteriores se ilustran en la GRÁFICA Nº 4.

Interpretación de resultados:

La agitación vigorosa tiene un efecto pequeño sobre la velocidad de- extracción de DMF; la influencia de la temperatura, como se observó en el- experimento 4.2.2., es muy grande y enmascara cualquier influencia que ten ga la agitación sobre la extracción de DMF.

La adaptación de un sistema de agitación en las tinas de extracción, parece no justificarse por los resultados obtenidos en este experimento.

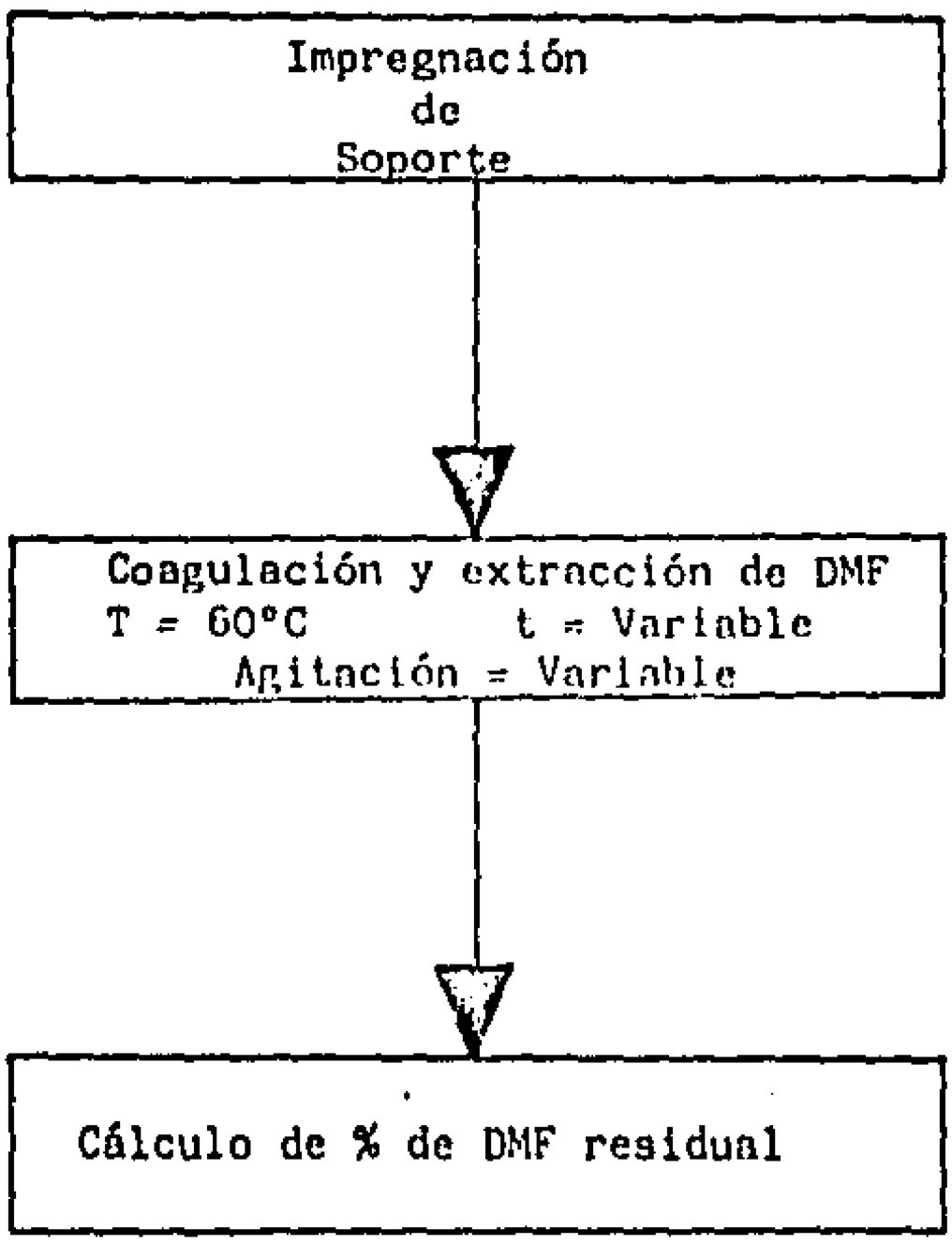
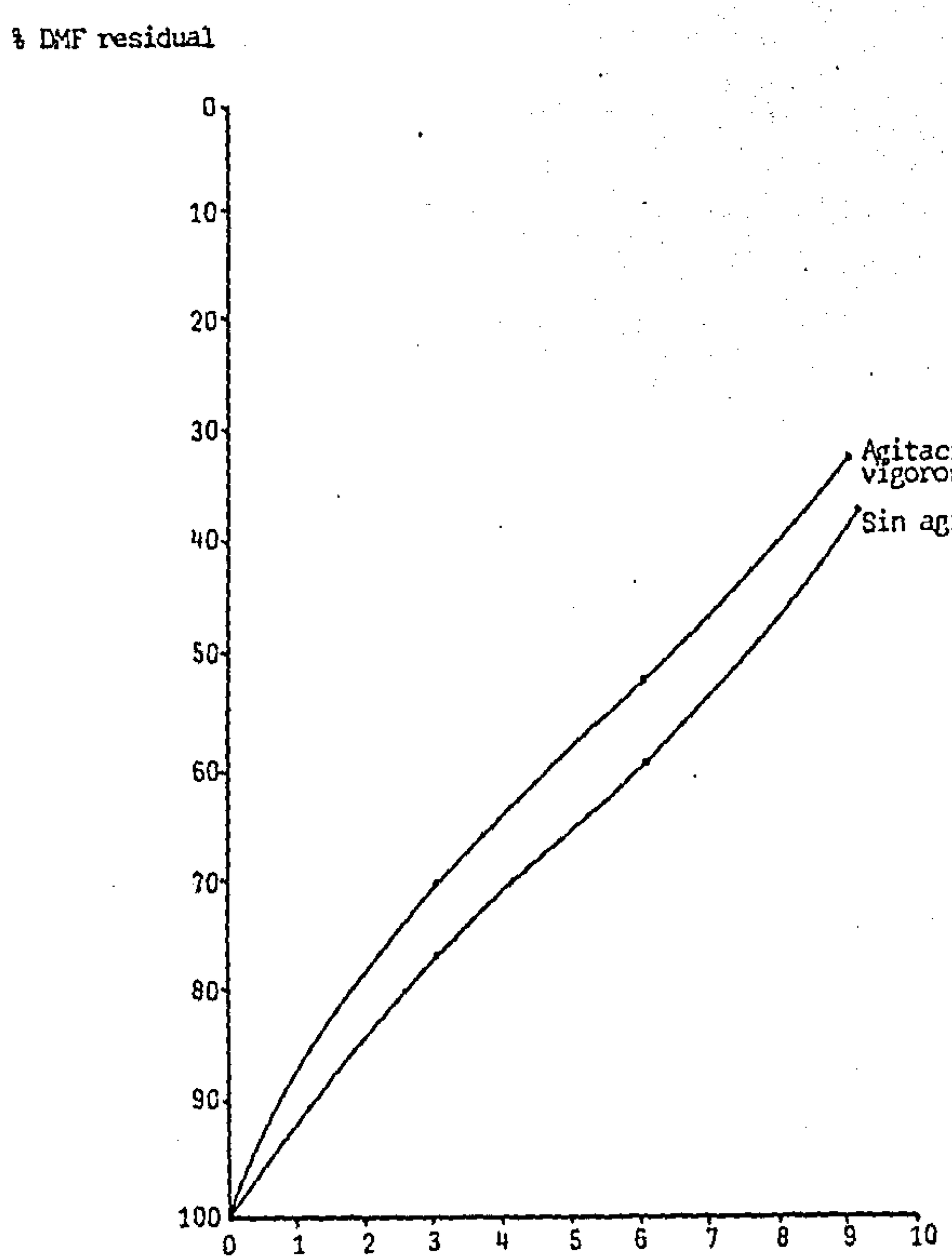


DIAGRAMA DE FLUJO

4.2.3. Efecto de la agitación sobre la extracción de DMF.



GRÁFICA No. 4. EFECTO DE LA AGITACIÓN SOBRE LA EXTRACCIÓN DE DMF.

4.2.4. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE DMF EN LOS BAÑOS DE EXTRACCIÓN, SOBRE LA EXTRACCIÓN DE DMF DEL RECUBRIMIENTO.

Procedimiento experimental:

* Se preparó un baño con agua a temperatura de 45ºC.
* El soporte se impregnó con la resina de PU.
* La muestra impregnada de resina se introdujo en el baño, permaneciendo allí durante 10 minutos; a esta muestra se le determinó el porcentaje de DMF residual.
* Se preparó otro baño a temperatura de 45ºC, pero ahora con una concentración de 10% de DMF en peso.
* Se repitió el mismo procedimiento que con la muestra anterior, cuidando de tener la misma cantidad de resina impregnada en el soporte.
* Se prepararon baños con 20%, 30% y 40% de concentración de DMF en peso respectivamente, y se repitieron los mismos pasos descritos anteriormente.
* Se graficó el porcentaje de DMF en el baño contra el porcentaje de DMF residual en el recubrimiento de las muestras analizadas.

Resultados experimentales:

% DMF en el baño	% DMF residual en el recubrimiento.
0%	43%
10%	47%
20%	51%
30%	57%
40%	68%

Los resultados anteriores se ilustran en la GRÁFICA Nº 5

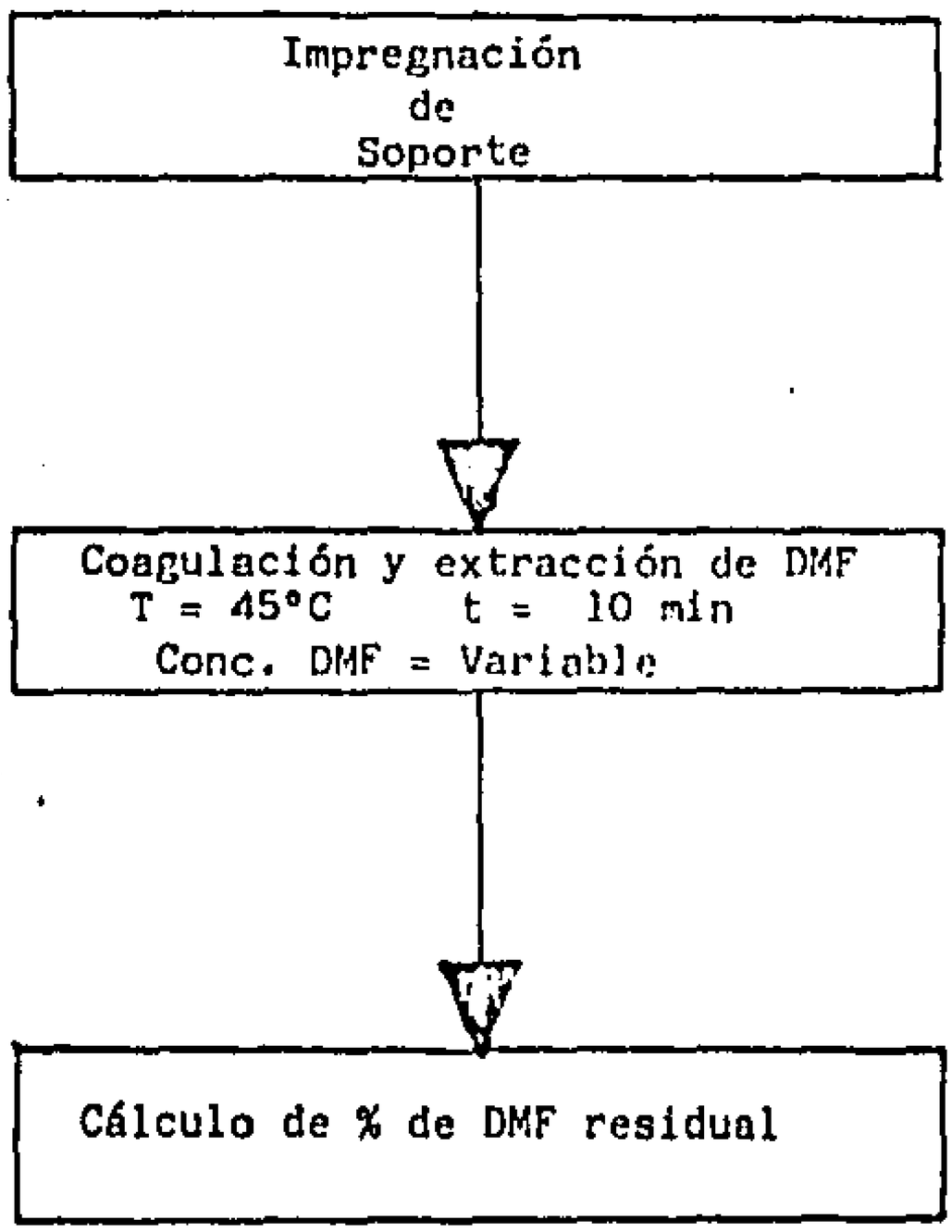
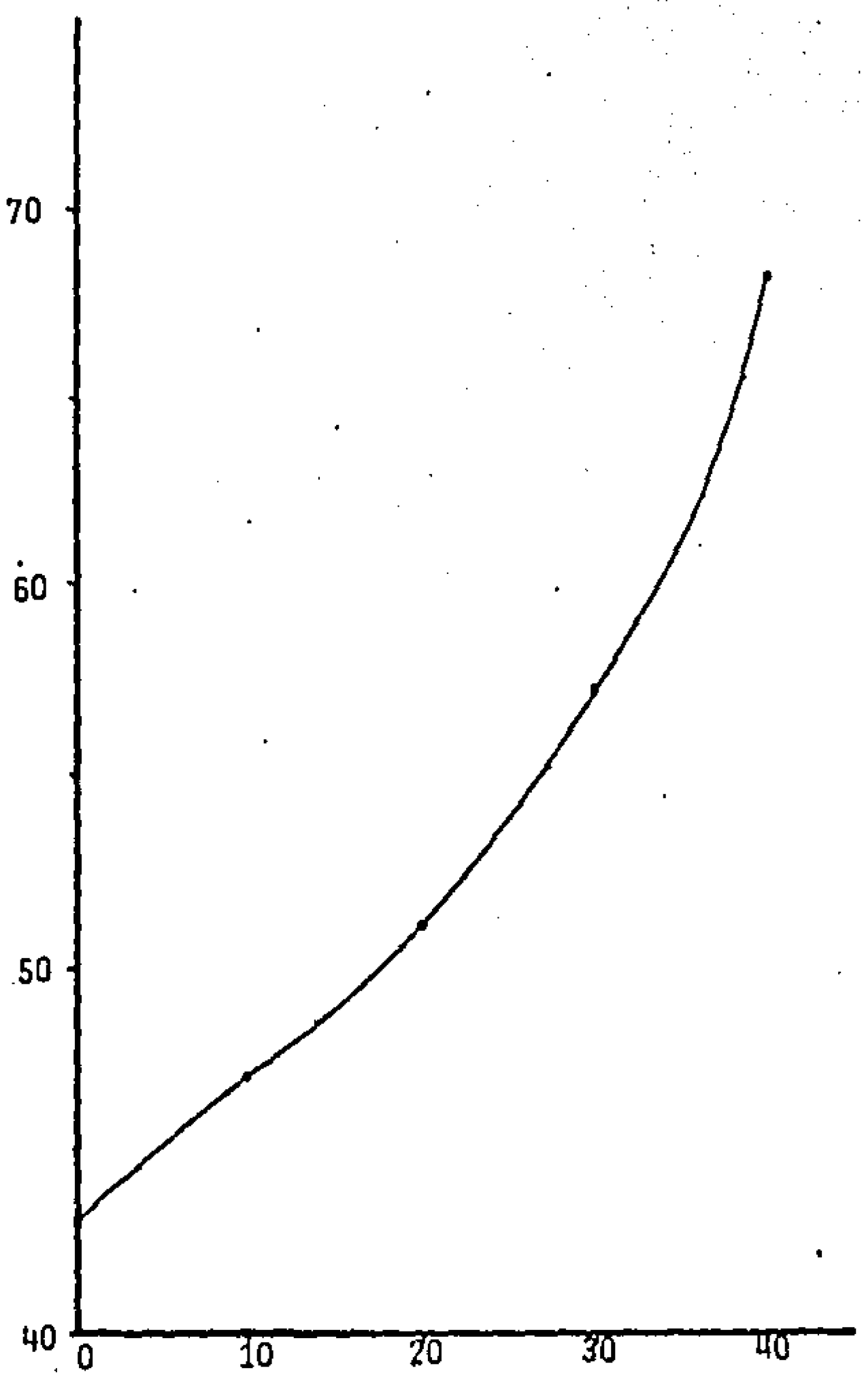


DIAGRAMA DE FLUJO

4.2.4. Efecto de la conc.de DMF en los baños de extracción, sobre la extracción de DMF del recubrimiento.



GRÁFICA No. 5. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE DMF EN LOS BAÑOS DE EXTRACCIÓN, SOBRE LA EXTRACCIÓN DE DMF DEL RECUBRIMIENTO.

Interpretación de resultados:

La concentración de DMF en los baños de extracción (coagulación y lavado), junto con la temperatura, son variables muy importantes que deben ser sujetas a control durante la extracción de solvente del recubrimiento de PU.

La diferencia de concentraciones de DMF entre el recubrimiento de PU y el baño de extracción, controla mayormente la velocidad de difusión. Manteniendo niveles muy bajos de concentración en el baño, se logran velocidades muy altas de extracción; sin embargo, estas velocidades no son recomendables para obtener una buena estructura del recubrimiento poromérico formado, como ya fué apuntado en la interpretación de resultados del experimento 4.2.2..

Con concentraciones de DMF altas en el baño, la velocidad de extracción baja considerablemente haciendo así improductivo el proceso. Se deberá lograr un balance entre ambos casos y determinar la concentración de DMF más apropiada analizando los factores antes mencionados, ésto se tratará en el capítulo siguiente de este trabajo.

4.2.5. CONCENTRACIÓN DE PRECIPITACIÓN DE UNA SOLUCIÓN DE POLIURETANO EN DMF, CON RESPECTO A LA HUMEDAD Y LA TEMPERATURA.

Procedimiento experimental:

* Se determinó la concentración de precipitación de la solución de PU, utilizando temperaturas de 30ºC, 40ºC, 50ºC y 60ºC en la solución.

* Se utilizó una mezcla de agua-DMF al 50% en peso, para ir agregando a la solución, con el fin de determinar la cantidad necesaria de ésta para precipitar la solución de PU; se utilizó una mezcla agua-DMF, en lugar de agua pura, con el fin de evitar una precipitación demasiado rápida que dificultaría la medición.

* La cantidad de agua-DMF que se necesitó para lograr la precipitación de la resina, se dividió entre el peso de la muestra de resina utilizada; para así obtener el dato de volumen agua-DMF, necesario para precipitar un gramo de solución de PU.

* Se graficó la temperatura de la solución de PU con el dato obtenido en el punto anterior.

Resultados experimentales:

Peso muestra (gr)	Temperatura (ºC)	Volumen (ml) agua-DMF 50%	Volumen/peso de muestra (ml/gr)
16.8	30	1.2	0.07
18.7	40	1.9	0.10
19.8	50	2.6	0.13
20.9	60	3.4	0.16

Los resultados anteriores se encuentran ilustrados en la GRÁFICA - Nº 6.

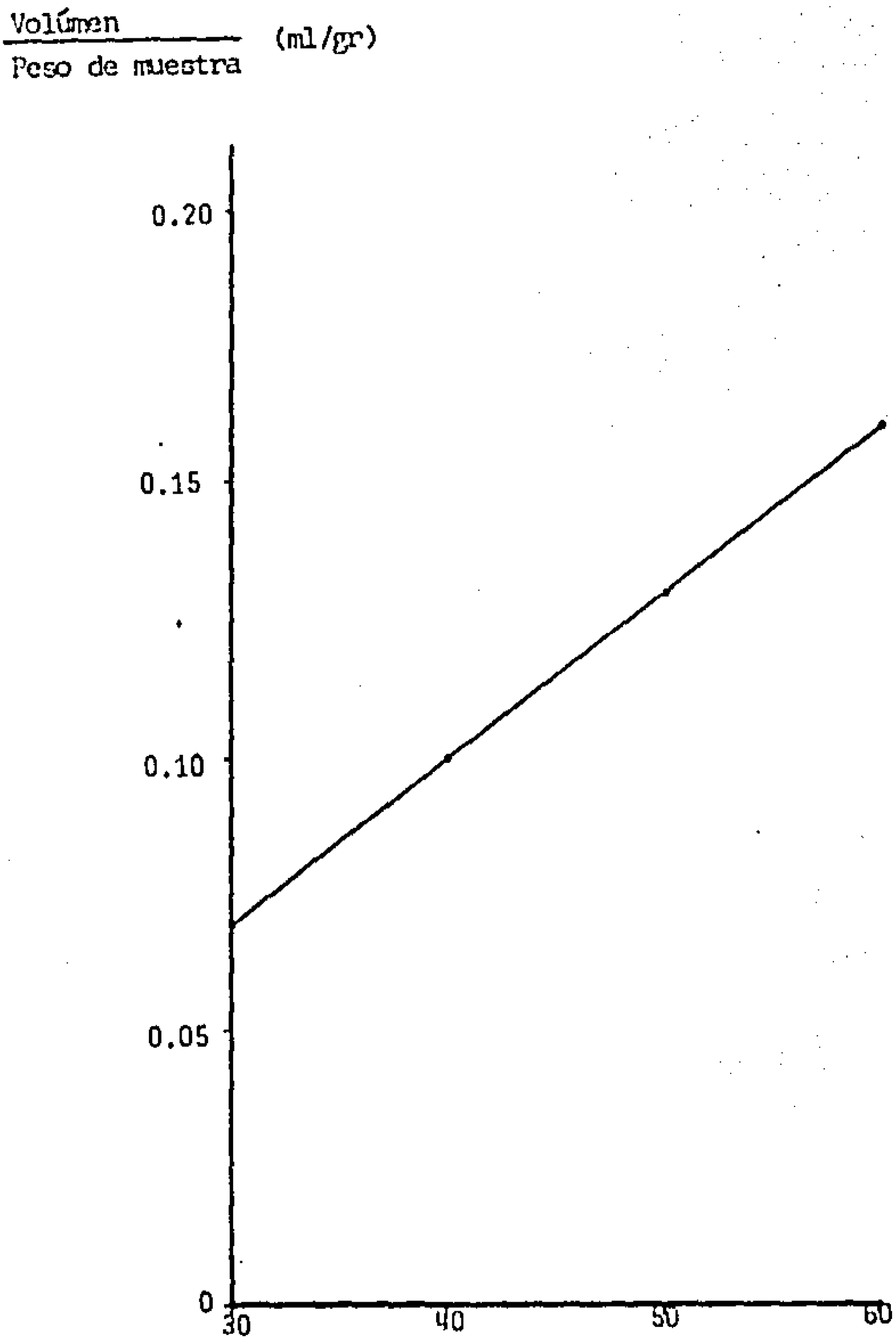
Interpretación de resultados:

Se observa claramente en la gráfica que, a mayor temperatura, la cantidad de agua necesaria para precipitar la solución de PU es mayor.

Estos resultados serán considerados ampliamente en el siguiente capítulo al discutir las condiciones óptimas de formulación de la resina de PU.

Fué muy importante repetir varias veces el experimento con el objeto de comprobar los resultados obtenidos; al manejar volúmenes tan pequeños - de la mezcla agua-DMF en el experimento, las posibilidades de error aumentan.

(VER DIAGRAMA DE FLUJO DE APÉNDICE 3)



GRÁFICA No. 6. CONCENTRACIÓN DE PRECIPITACIÓN DE UNA SOLUCIÓN DE PU EN DMF, CON RESPECTO A LA HUMEDAD Y TEMPERATURA.

4.2.6. CURVA DE EXTRACCIÓN DE DMF DURANTE LA COAGULACIÓN Y EL LAVADO DEL RECUBRIMIENTO DE POLIURETANO.

Se realizó a nivel laboratorio una simulación de un proceso típico - de coagulación de PU para la fabricación de pieles sintéticas usadas en - calzado.

Los datos de las condiciones de óperación fueron tomados de la si- - guiente referencia:

COAGULAZIONE DISOLUZIONI POLIURETANICHE
NOVOTEX ITALIANA S.P.A.
MILAN, ITALIA. 1983
Fabricante de resinas de PU para coagulación.

Procedimiento experimental:

- Se impregnó el soporte con la resina de PU.
- Se introdujo muestra impregnada a un baño con agua que contenía un 30% de DMF en peso y a una temperatura de 25ºC. Se dejó la muestra en el baño durante 3 minutos, exprimiendo ésta levemente al salir- del baño.
- La muestra se pasó después, a un baño con una temperatura de 40ºC- y sin DMF inicial; el tiempo de residencia en este baño fué de 12- minutos. Se exprimió la muestra cada minuto, tratando de poner más presión en los rodillos exprimidores a medida que la película de - PU se hacía más resistente.
- En seguida la muestra se introdujo en otro baño con temperatura de 60ºC y sin DMF inicial. En este baño el tiempo de residencia fué - de 15 minutos, y también se utilizaron rodillos con presión para - exprimir la muestra cada minuto.
- Durante todo el proceso se tomaron muestras de el material cada 3- minutos, y se le analizó el % de DMF remanente en el recubrimiento.

* Se graficó con relación al tiempo, el porcentaje de DMF residual - en el recubrimiento de PU.

Resultados experimentales:

Tiempo (min)	% DMF en el recubrimiento
0	100%
3	80%
6	76%
9	64%
12	52%
15	41%
18	29%
21	20%
24	11%
27	3%
30	0.8%

Los resultados anteriores se ilustran en la GRÁFICA Nº 7.

Interpretación de resultados:

La gráfica obtenida en este experimento da una idea clara de la forma en que se realiza la extracción de DMF del recubrimiento de PU en las - diferentes etapas del proceso.

Los resultados no coinciden del todo con los obtenidos en los experimentos anteriores, ya que en este último se consideran a las variables -- reunidas, que antes se trataron por separado en cada experimento, com son: la temperatura de los baños, la concentración de DMF en los mismos y la - agitación.

Las condiciones de operación empleadas, no son necesariamente las óptimas para todo tipo de materiales, es por eso que en el siguiente capítulo se analizarán estas condiciones de operación más a fondo.

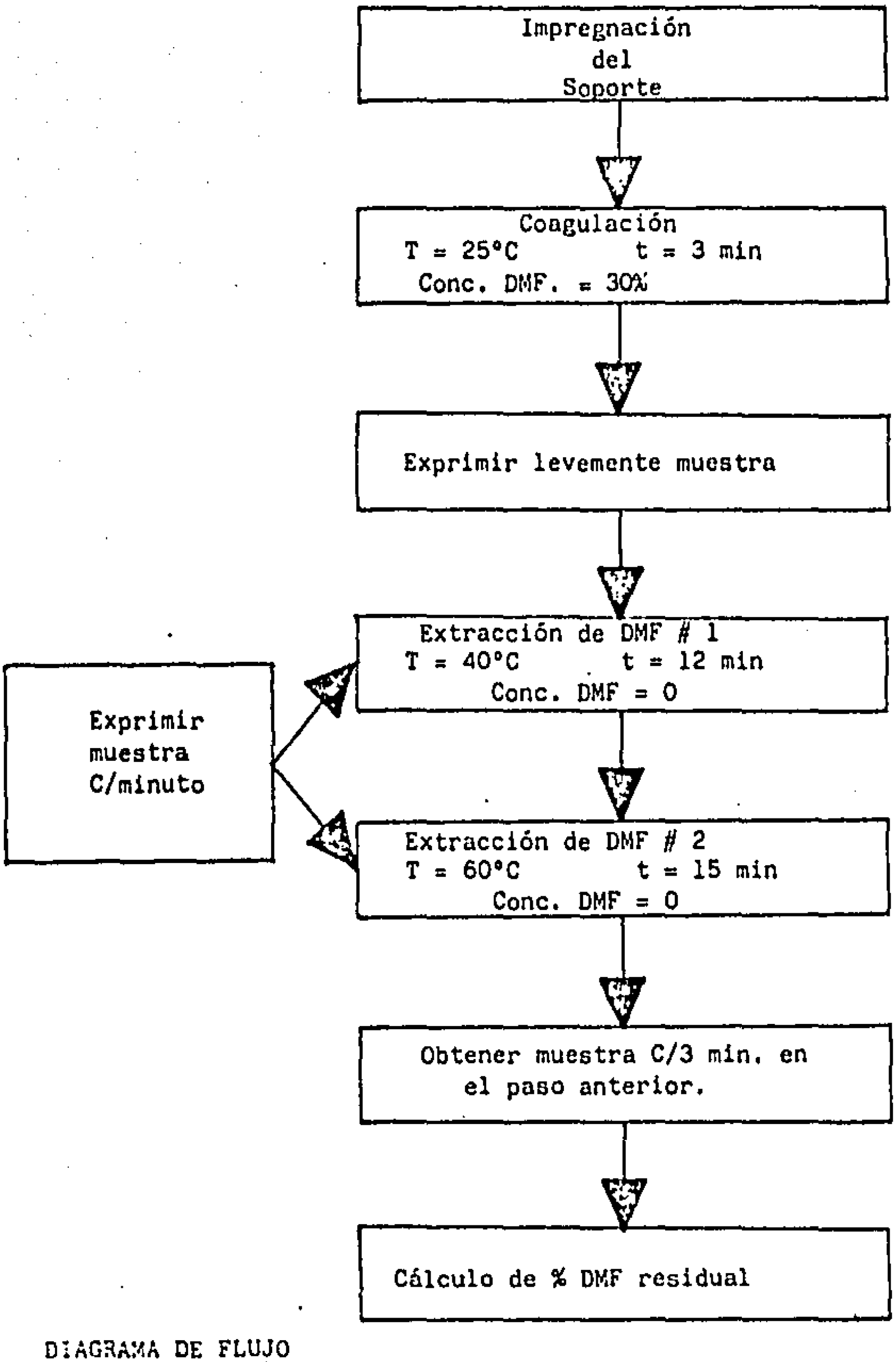
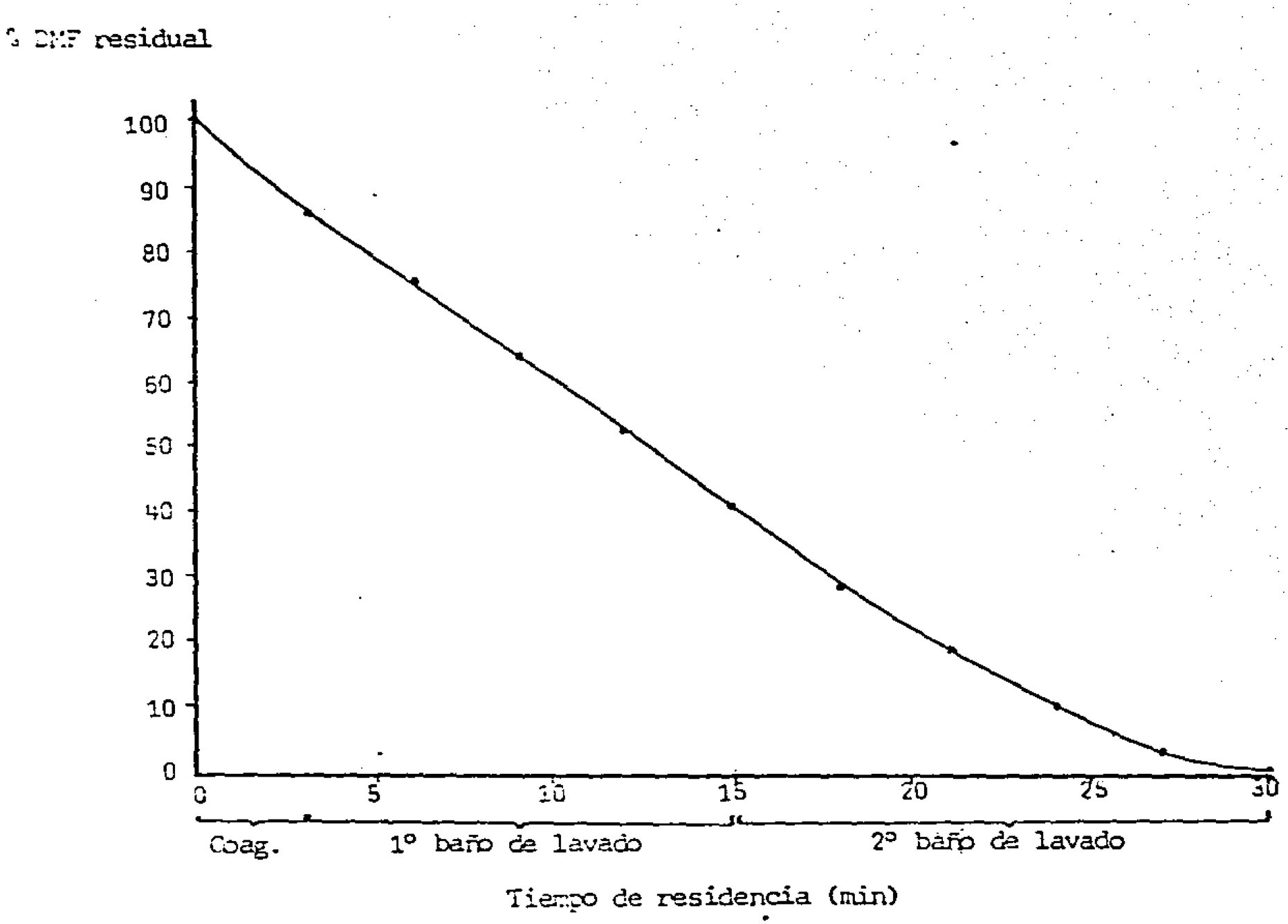


DIAGRAMA DE FLUJO

4.2.6. Curva de extracción de DMF durante la coagulación y el lavado del recubrimiento de DMF.



GRÁFICA No. 7. CURVA DE EXTRACCIÓN DE DMF DURANTE LA COAGULACIÓN Y EL LAVADO DEL RECUBRIMIENTO DE PU.

C A P Í T U L O V

C O N D I C I O N E S Ó P T I M A S D E O P E R A C I Ó N

Se presentará a continuación las conclusiones obtenidas a partir de-los experimentos realizados, los cuales determinan las condiciones óptimas de operación a mantener en la maquinaria.

Las variables a analizar son muchas en el proceso, sin embargo, se - pueden resumir en cinco las que requieren de mayor atención por su gran influencia en la calidad del producto terminado obtenido.

* En la etapa de formulación de la resina:

1.- Contenido de agua en la solución de resina de PU usada en el recubrimiento.

2.- Temperatura de la solución de resina de PU usada en el recubrimiento.

3.- Tipo de aditivos usados en la resina de PU.

* En la etapa de coagulación y lavado del recubrimiento de PU:

4.- Porcentaje de DMF en los baños de coagulación y lavado.

5.- Temperatura en los baños de coagulación y lavado.

Se analizarán por separado cada uno de los cinco puntos anteriores a lo largo del capítulo.

EN LA SECCIÓN DE FORMULACIÓN DE LA RESINA:

5.1. CONTENIDO DE AGUA EN LA SOLUCIÓN DE RESINA DE PU USADA EN EL - RECUBRIMIENTO.

La solución de resina de PU en DMF tolera, dependiendo de la tempera

tura usada, una cierta cantidad de agua antes de que ocurra la coagulación, como se vió anteriormente en el experimento 4.2.5.; a mayor temperatura de la solución, mayor cantidad de agua que tolera antes de coagularse.

Una de las posibilidades de incrementar la velocidad de coagulación- es el agregar agua a la solución de resina formulada. Se debe tener cuidado de no rebasar el límite de agua tolerable, ya que al agregar agua a la- resina, se baja la estabilidad de la solución.

El agua agregada es generalmente mezclada al 50% con DMF y luego incorporada a la solución de resina, utilizando el disolvedor empleado en la formulación de las resinas.

Cuando se efectúa el proceso de coagulación de la resina en los ba-- ños, existe un fenómeno de difusión, mediante el cual, por cada molécula - de DMF que se extrae del recubrimiento, hay una de agua que penetra en él; a medida que la cantidad de agua en el recubrimiento aumenta, la inestabilidad también aumenta, llegando al punto donde ocurre la coagulación.

En conclusión: el tiempo de coagulación disminuye si se inicia con - una solución de resina que contenga agua y que está cercana a su punto de- coagulación, comparando con una coagulación que parte de una solución anhidra.

5.2. TEMPERATURA DE LA SOLUCIÓN DE RESINA DE PU USADA EN EL RECUBRIMIENTO.

El agua, así como algunos otros aditivos agregados a la resina, tienen un punto de ebullición bajo. Se debe cuidar de no alcanzar temperatu-- ras muy altas en la etapa de formulación, a fin de evitar la evaporación - de estos materiales.

Comúnmente se usan temperaturas no mayores a 60ºC; será necesario - realizar un balance entre el utilizar temperaturas altas para favorecer la

disolución del PU en DMF, y temperaturas bajas para controlar la evapora-- ción de los aditivos. Otro factor importante a analizar con respecto a la- temperatura a usar, es la relación que guarda ésta con la cantidad de agua agregada a la resina, como se analizó en el punto anterior.

5.3. TIPO DE ADITIVOS AGREGADOS A LA RESINA DE PU.

Son varios los objetivos que se tienen al agregar diferentes tipos - de aditivos a la resina de PU. En general, el fin principal es el mejorar- algunas propiedades en el producto terminado obtenido, como son: suavidad, tacto y cuerpo, factores muy importantes en un sustituto de una piel natural.

Algunos de los aditivos más comúnmente usados son:

L-540; Silicón para mejorar el tacto, fabricado por UNION CARBIDE.

BAYSILON; Silicón para mejorar tacto y suavidad, fabricado por BAYER.

KS-100; Silicón para mejorar tacto, fabricado por STAHL.

NOPCO; Antiespumante para mejorar la estructura del recubrimiento, - fabricado por NOPCO INDUSTRIAL.

ACETATO BUTIRATO DE CELULOSA; mejora el tacto, es fabricado por - EASTMAN KODAK.

EN LA ETAPA DE COAGULACIÓN Y LAVADO DEL RECUBRIMIENTO DE PU:

5.4. PORCENTAJE DE DMF EN BAÑOS DE COAGULACIÓN Y LAVADO.

Como se vió anteriormente en el experimento 4.2.4., el porcentaje de DMF en los baños de extracción es un factor muy importante a controlar en- el proceso, con el objeto de obtener niveles altos de productividad y una- buena estructura del recubrimiento de PU formado.

La manera de controlar este factor es la siguiente:

Se alimenta agua pura en el último tanque de lavado, la cual fluye a contracorriente a través del sistema hacia el baño de coagulación, donde - la mezcla resultante agua-DMF es descargada como efluente y, posteriormente, llevada al proceso de recuperación de DMF.

La alimentación de agua es regulada de tal manera, que un estado de- equilibrio se alcanza en todo el sistema, asegurando así que la concentración de DMF en el baño de coagulación se mantenga constante (±2%). Dicha - concentración se encuentra en un 20% como mínimo y un 40% como máximo, se- maneja una cifra de 30% como ideal, que permite tener un balance entre la- velocidad de fabricación y la estructura óptima de la película de PU formada.

La recuperación de DMF por destilación no resulta económicamente rentable, si la concentración del efluente del baño de coagulación es menor a un 20% (1); así mismo, si esta concentración llega a ser mayor de un 40%,- entonces la velocidad de extracción se vuelve demasiado baja, y la coagulación del PU está casi en equilibrio con su redisolución (1).

La velocidad de alimentación de agua puede calcularse efectuando un- balance de materia en el sistema; a continuación se realizará la deducción de una ecuación para este cálculo, en función de algunas variables conocidas en el proceso.

Para un cálculo preciso, la cantidad de agua y la DMF residual que - abandona el sistema absorbida por el soporte, deben ser consideradas.

BALANCE DE MATERIA:

* DATOS NECESARIOS PARA EL CÁLCULO:

(1) COAGULAZIONE DISOLUZIONE POLIURETANICHE
NOVOTEX ITALIANA S.P.A.
Milán, Italia. 1983

R = Peso del recubrimiento húmedo de la solución de resina de impregna- - ción y cabeza de aplicación, antes del baño de coagulación. Sus unidades son: kg. de resina sobre metros cuadradados de aplicación (Kg/m^2).

T = Peso del soporte seco. Sus unidades son: kilogramos sobre metros cuadrados de soporte (Kg/m^2).

v = Velocidad de fabricación. Sus unidades son metros sobre segundo - - - (m/s).

a = Ancho del material. Sus unidades son metros (m).

C_1 = Concentración de poliuretano en la solución de resina de impregnación y cabeza de aplicación. Está representada en fracción (%/100).

C_2 = Concentración de DMF residual en el material después de los baños de- lavado. Está representada en fracción (%/100).

C_3 = Concentración de agua en el material después de los baños de lavado.- Está representada en fracción (%/100).

C_4 = Concentración de DMF en el efluente del baño de coagulación, dicho - efluente pasa a la sección de recuperación de DMF. Está representada- en fracción (%/100).

C_5 = Concentración de agua en la solución de resina de impregnación y cabe za de aplicación. Está representada en fracción (%/100).

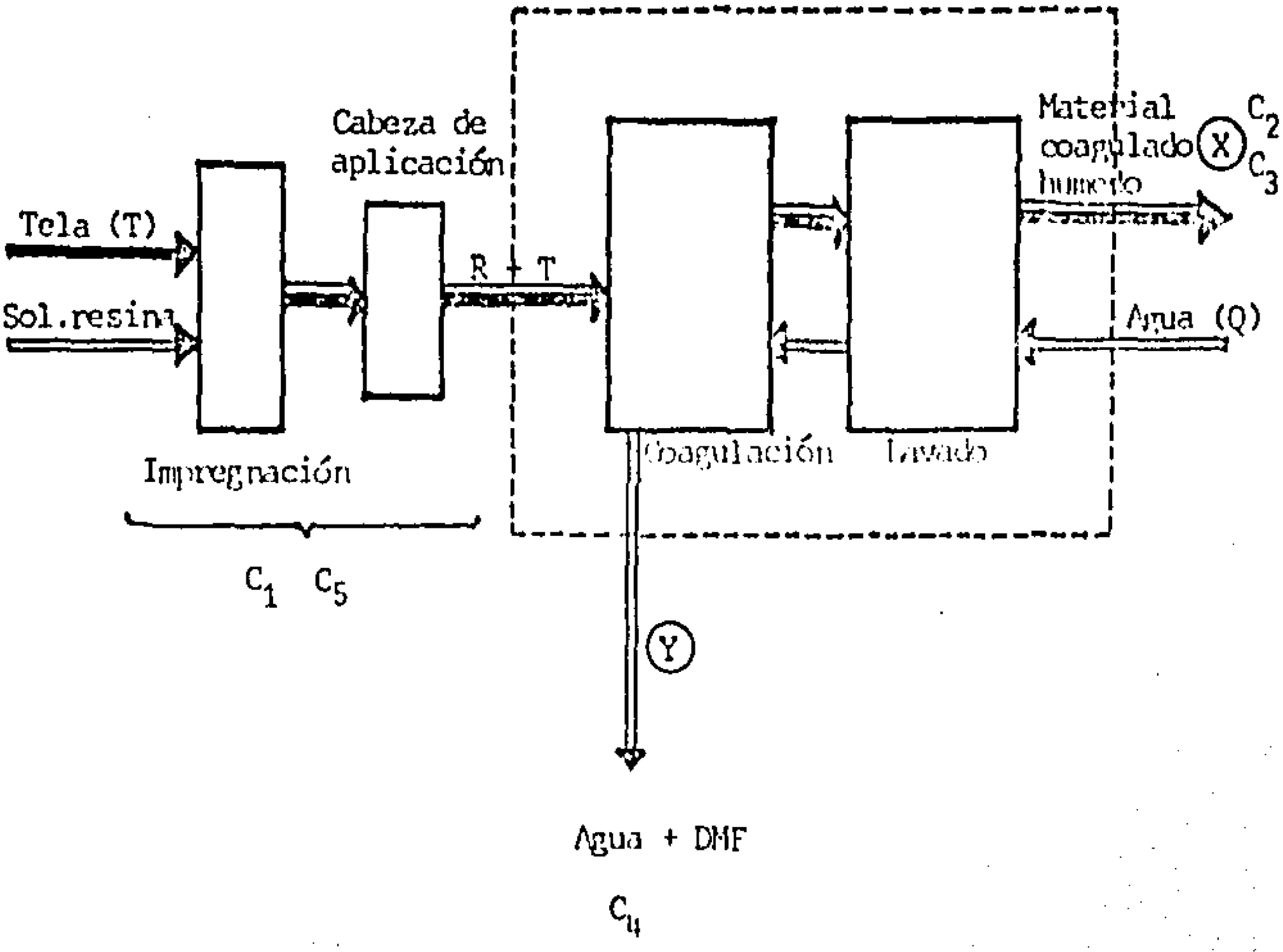
Q = La incógnita; velocidad de alimentación de agua en contracorriente en último baño de lavado. Sus unidades son: kilos de agua sobre segundo- (kg/s).

Consideración:

El pequeño porcentaje de aditivos agregados a la resina en su formulación, no son considerados en este balance. Estos materiales pueden seguir permaneciendo en el material ya coagulado o ser extraídos del material en los baños de lavado.

A continuación se presenta un sencillo diagrama que nos permitirá - ubicar las variables involucradas dentro del proceso:

DIAGRAMA Nº 5.



• CÁLCULOS:

• Se define:

X = Peso del material saliendo de los baños de lavado. Sus unidades son:- kilos sobre segundo (kg/s).

Y = Peso del efluente del baño de coagulación. Sus unidades son: kilos sobre segundo (Kg/s).

• Balance general:

Sección encerrada por líneas punteadas en el diagrama Nº 5.

ACUMULACIÓN = ENTRADAS - SALIDAS + GENERACIÓN - CONSUMO

• No hay reacción química, por lo tanto no hay generación ni consumo,- por lo tanto:

ACUMULACIÓN = ENTRADAS - SALIDAS

• Se trata de un estado estacionario, por lo tanto no hay acumulación.

ENTRADAS = SALIDAS.

Ecuación #1: BALANCE GLOBAL DE MASA

$$R\ v\ a + T\ v\ a = X + Y \quad \text{(todos en Kg/s)}$$

Donde:

Ecuación #2:

$$X = \underset{\text{Soporte}}{T\ v\ a} + \underset{\text{DMF}}{C_2\ X} + \underset{\text{Agua}}{C_3\ X} + \underset{\text{PU}}{C_1\ R\ v\ a} \quad \text{(todos en Kg/s)}$$

Ecuación #3:

$$Y = \underset{DMF}{C_4\ Y} + \underbrace{(Q - C_3\ X) + C_5\ R\ v\ a}_{Agua} \quad \text{(todos en kg/s)}$$

Despejando X de Ecuación #2:

$$X = \frac{T\ v\ a + C_1\ R\ v\ a}{(1 - C_2 - C_3)}$$

Sustituyendo en Ecuación #3, y despejando Y:

$$Y = \frac{Q}{(1 - C_4)} - \frac{C_3}{(1 - C_4)}\left[\frac{T\ v\ a + C_1\ R\ v\ a}{(1 - C_2 - C_3)}\right] + C_5\ R\ v\ a$$

Sustituyendo X e Y en Ecuación #1, y despejando Q:

$$Q = \frac{v\ a}{C_4\ (1 - C_2 - C_3)}\left[T\ (C_2C_4 + C_3C_4 - C_2) + R\ (1 - C_1 - C_2 - C_3 - C_4 - C_5 + C_2C_4 + C_3\ C_4 + C_1\ C_4 + C_1\ C_3 + C_2\ C_5 + C_3\ C_5)\right]$$

ECUACIÓN DE GASTO DE AGUA

° Cálculo de gasto de agua (ejemplo numérico):

Datos obtenidos de las condiciones de operación y especificaciones - de una piel sintética poromérica tipo, para uso en calzado, fabricada por:

BRISPOL ITALIANA S.P.A.

Fabricante de pieles sintéticas poroméricas de PU en Italia.

COAGULADO MARCA PONY: (Unidad de concentración: fracción en peso).

- Peso del recubrimiento húmedo antes del baño de coagulación = 0.714- $\frac{kg}{m^2}$

- Peso del soporte seco = 0.250 $\frac{kg}{m^2}$

- Velocidad de fabricación = 0.133 m/s (8 m/min)

- Ancho del material = 1.40 m

- Concentración de PU en la solución de impregnación y cabeza de aplicación = 0.25

- Concentración de DMF residual en el material después de los baños de lavado = 0.005

- Concentración de agua en el material después de los baños de lavado- = 0.30

- Concentración de DMF en el efluente del baño de coagulación = 0.30

- Concentración de agua en la solución de resina de impregnación y cabeza de aplicación = 0

- Sustituyendo en la ecuación de gasto de agua obtenida:

GASTO DE AGUA = 0.266 kg/s

5.5. TEMPERATURA EN LOS BAÑOS DE COAGULACIÓN Y LAVADO.

Como se apuntó en el experimento 4.2.2., se recomiendan temperaturas de 25ºC a 30ºC en la etapa de coagulación y de 60ºC a 80ºC para la etapa -

de lavado.

El proceso de difusión que ocurre en la extracción de DMF, marca sólo una pequeña diferencia entre el lavado y la coagulación: la DMF extraída en la sección de coagulación, proviene esencialmente de lo que es un líquido, mientras que en la sección de lavado, la DMF es extraída de un sólido poroso. A causa de ésto, es impráctico usar un mismo sistema de control de temperatura para ambos casos.

Un punto importante a considerar es que, una vez encontrada la temperatura correcta a usar, mediante la experimentación en la maquinaria para cierto tipo de producto, esta temperatura deberá mantenerse constante en la operación.

Se recomiendan los siguientes arreglos:

* En la sección de lavado, cada tanque debe estar equipado con un sistema de calentamiento automático externo e interno; el agua puede ser precalentada a 60°C-80°C para su alimentación, sin embargo, ésto no es esencial, ya que los tanques de lavado usualmente contienen un volúmen muy grande de agua, comparado con la alimentación de agua que reciben que oscila entre 5 y 20 litros por minuto.

Los serpentines de calentamiento en los tanques, necesitan suficiente capacidad para mantener la temperatura al nivel deseado, aun cuando el alimento sea agua fría.

* El tanque de coagulación está a temperaturas de 25°C, ésto implica que se puede operar sin calentamiento cuando la temperatura ambiente sea apropiada; en este caso, el flujo de mezcla agua-DMF que viene de la sección de lavado a temperaturas mucho más altas, debe enfriarse hasta 25°C, para no afectar las condiciones de operación fijadas en el baño de coagulación. Analizando lo anterior, es necesario colocar un intercambiador de ca

lor que realize el enfriamiento de dicho efluente.

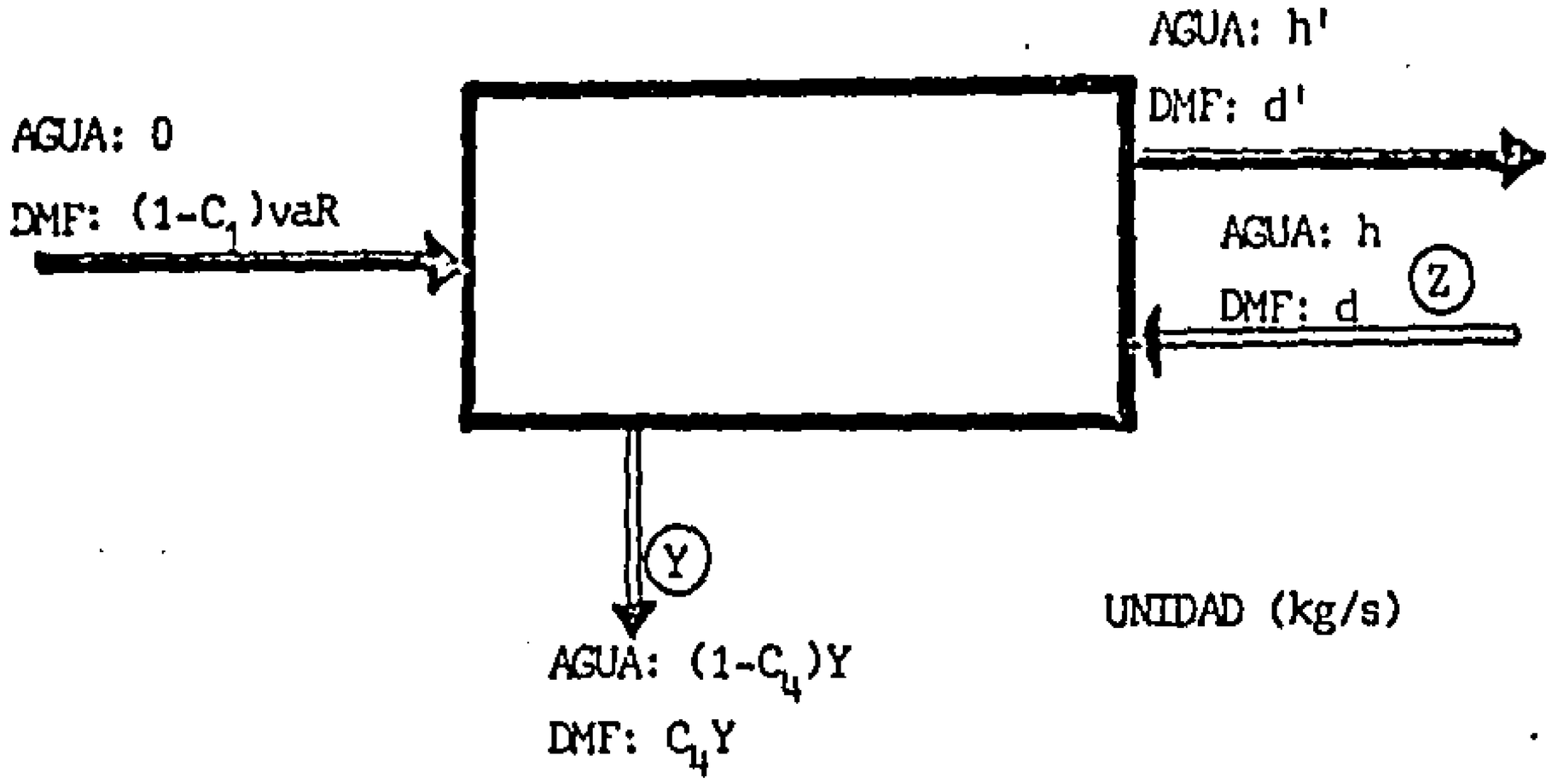
Se realizarán los cálculos necesarios a fin de encontrar el diseño - más adecuado del intercambiador de calor.

BALANCE DE CALOR :

a) Es necesario para los cálculos posteriores, el conocer la concentración de DMF en la corriente de la solución agua-DMF que va del primer - baño de lavado al baño de coagulación.

Se realiza un balance de líquidos en el baño de coagulación:

DIAGRAMA Nº 6.



•BALANCE DE AGUA

Entradas = Salidas

$$h = (1 - C_4)\ Y + h' \quad (EC\ 1)$$

°BALANCE DE DMF.

Entradas = Salidas

$(1 - C_1)\ v\ a\ R + d = C_4\ Y + d'$ (EC 2)

Sustituyendo las condiciones de operación usadas para el cálculo de-el gasto de agua de alimentación, en el balance de materia realizado en la sección 5.4., tenemos:

EC 1. $h = 0.232 + h'$

EC 2. $0.0997 + d = 0.0993 + d'$

Se realizan las siguientes consideraciones:

* Analizando los resultados experimentales en la sección 4.2.6., el-recubrimiento de PU, ya contiene únicamente el 86% de la DMF original, al - salir del baño de coagulación.

* La misma cantidad en peso que se extrae de DMF del recubrimiento,- es la que absorbe éste de agua.

Tomando en cuenta las anteriores consideraciones se tiene que:

Antes de la coagulación ---------- DMF: $(1-C_1)\ vaR = 0.0997$

AGUA: 0

Después de la coagulación------- (d') DMF: $0.0997 \times 0.86 = 0.0857$

(h') AGUA: $0.0997 - 0.0857 = 0.0140$

Sustituyendo d' y h' en las EC. 1 y 2, se obtiene h y d:

$h = 0.246$ kg/s

$d = 0.0853$ kg/s

$Z = h + d = 0.246 + 0.0853 = 0.331$ kg/s

La fracción de DMF en la corriente Z, será:

Conc. de DMF = 0.0853/0.331

Conc. de DMF = 0.258 (fracción)

---

b) Es necesario analizar, si el calor que se genera en el baño de coagulación por la solución de DMF en agua, influye significativamente en el control de la temperatura del baño de coagulación.

La capacidad calorífica de la corriente que va del primer baño de lavado, al de coagulación (flujo Z en el diagrama Nº 6), es:

$$Cp \text{ (flujo Z)} = 0.872 \text{ cal/gr } ^\circ C$$

Para la obtención de este dato se consultaron las tablas: DIMETIL-FORMAMIDA, editadas por DUPONT de NEMOURS (2).

Así mismo, el calor de solución generado en el baño, al disolverse la DMF del recubrimiento hasta un 30%, que es el porcentaje de DMF que debe mantenerse en la etapa de coagulación, es:

$$\Delta H_{sol} = 28,4 \text{ Kcal/gr de DMF}$$

En el estado estacionario, el calor que se genera en la solución, lo absorbe la corriente que viene del baño de lavado; así, igualando ambas corrientes, se obtiene el aumento de temperatura de dicho flujo.

°Calor desprendido en la solución:

$$28.4 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg DMF}} \times 0.0997 \frac{\text{kg DMF}}{s} \times 0.14 = 0.396 \frac{\text{Kcal}}{s}$$

(DMF contenida en el recubrimiento inicial)

Se multiplica por 0.14 ya que sólo el 14% de la DMF inicial se extrae en el baño de coagulación.

°Calor absorbido por la corriente proveniente de los baños de lavado:

$$0.331 \frac{kg\ solución}{s} \times 0.872 \frac{cal}{gr\ °C} \times \Delta T \ (en\ °C)$$

Haciendo la igualación:

$$\Delta T = 1.37\ °C$$

Este aumento tan pequeño de temperatura, no nos afecta el proceso, ya que el rango de temperaturas permitidas en la etapa de coagulación es hasta 30°C. Las pérdidas de calor no son consideradas en estos cálculos, puesto - que sólo vendrían a disminuir, aún más, este pequeño diferencial de tempera turas.

En conclusión, se tiene que la generación de calor por la solución de DMF en el baño de coagulación, es despreciable.

DISEÑO TÉRMICO DEL INTERCAMBIADOR DE CALOR:

BALANCE GENERAL DE CALOR.

El calor desprendido por el flujo "Z" que va hacia el baño de coagula ción, es absorbido por el agua de enfriamiento del intercambiador de calor.

Para los siguientes cálculos también se utilizaron los datos de las - condiciones de operación de la sección 5.4..

Se supuso un flujo de agua de enfriamiento en el intercambiador de ca lor de 2 kg/s:

Calor desprendido por el flujo "Z" = Calor absorbido por agua de - enfriamiento.

$$(0.331\ k/s)\ (0.872 \frac{cal}{g\ °C})\ (60\text{-}25°C) = (2\ k/s)\ (1 \frac{cal}{g\ °C})\ \Delta T$$

$$\underline{\Delta T = 5\ °C}$$

Este diferencial de temperaturas indica que, entre la entrada y la - salida de el agua de enfriamiento del intercambiador de calor, hay un au-- mento de 5°C.

DATOS NECESARIOS PARA EL DISEÑO DEL INTERCAMBIADOR DE CALOR.

*Agua-DMF al 25.8% de concentración de DMF, según calculado en la - sección 5.4.. (FLUJO Z):

Temperatura inicial = 60°C

Temperatura final = 25°C

Flujo másico = 0.331 kg/s

Capacidad calorífica = 0.872 cal/g °C

Densidad = 0.987 g/cm^3

Conductividad térmica = 0.0365 cal/s m^2 °C/m

Factor de obstrucción = 0.001

*Agua de enfriamiento del intercambiador de calor:

Temperatura inicial = 20°C

Temperatura final = 25°C

Flujo másico = 2 kg/s

Capacidad calorífica = 1 cal/g °C

Densidad = 1 g/cm^3

Conductividad térmica = 0.0454 cal/s m^2 °C/m

Factor de obstrucción = 0.001

Caída de presión máxima permitida en el intercambiador = 0.68 atm.

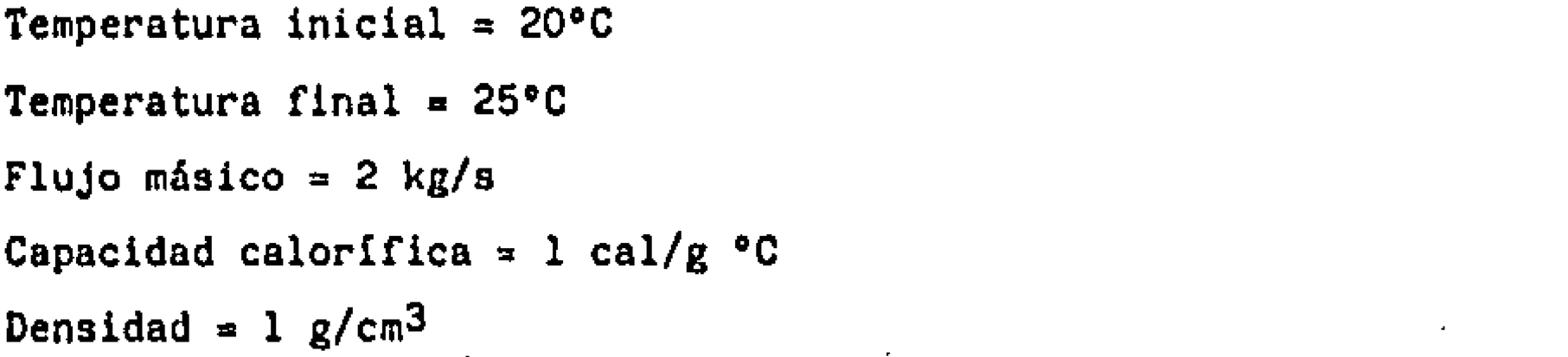


DIAGRAMA Nº 7. INTERCAMBIADOR DE CALOR.

Se probó diseñar el intercambiador de calor con diferentes arreglos; en todos estos casos se utilizó el método de diseño de Donald Kern (7).

Los cálculos hechos para el intercambiador de doble tubo, con diferentes diámetros y el de coraza y tubos con 1 x 2 pasos, dieron tamaños excesivamente grandes, por lo que se descartó su uso.

+ INTERCAMBIADOR DE CORAZA Y TUBOS.(2 pasos en coraza y 4 en tubos)

Este diseño resultó ser el más apropiado para las necesidades de intercambio de calor de esta parte del proceso.

El calor que absorbe el agua de enfriamiento del intercambiador es:

$$Q = (0.331\ kg/s)\ (0.872\ cal/g°C)\ (60 - 25°C)$$

$$Q = 10102.1\ cal/s$$

Se realizaron las operaciones, para obtener las especificaciones del intercambiador seleccionado para operar en el proceso, VER DIAGRAMA DE-FLUJO de cálculos.

El área de intercambio requerida es de 5.08 m^2, no obstante, empleando el intercambiador más pequeño fabricado comercialmente, obtenemos un área de intercambio de 5.74 m^2. El intercambiador queda un poco sobrado de capacidad, sin embargo, esto nos sirve como margen de seguridad.

LOCALIZACIÓN: Entre el primer baño de lavado y el baño de coagulación.

TUBOS: 32 tubos de cobre en un arreglo en cuadro de 1 pulgada.

Diámetro = 3/4 de pulgada DE (BWG 15).

Longitud = 3 metros.

CORAZA: Diámetro = 8 pulgadas DI.

Espaciamiento entre deflectores = 1.6 pulgadas.

El factor de obstrucción global es de 0.002, que es bastante tolerable.

Las caídas de presión obtenidas con este diseño son:

Lado de tubos = 0.362 atm

Lado de coraza = 0.0296 atm

Lo anterior nos da una caída de presión global de 0.392 atm que es bastante menor a las 0.68 atm permitidas.

Con ésto se concluye el estudio de las condiciones de operación de la maquinaria, y el análisis de los puntos más importantes que deben ser sujetos a observación en el proceso de la fabricación de pieles sintéticas poroméricas, por el sistema de coagulación de Poliuretano en solución.

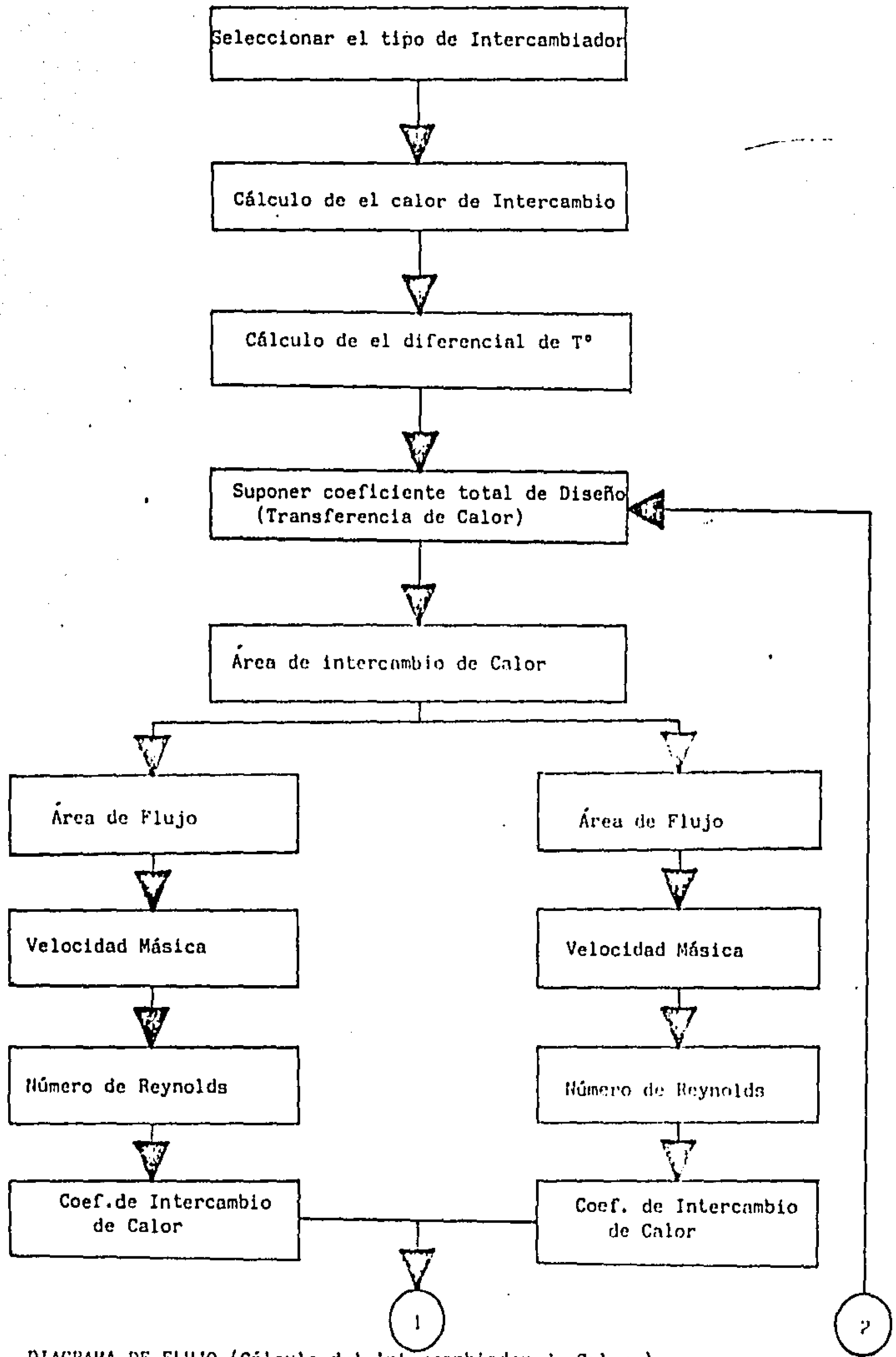
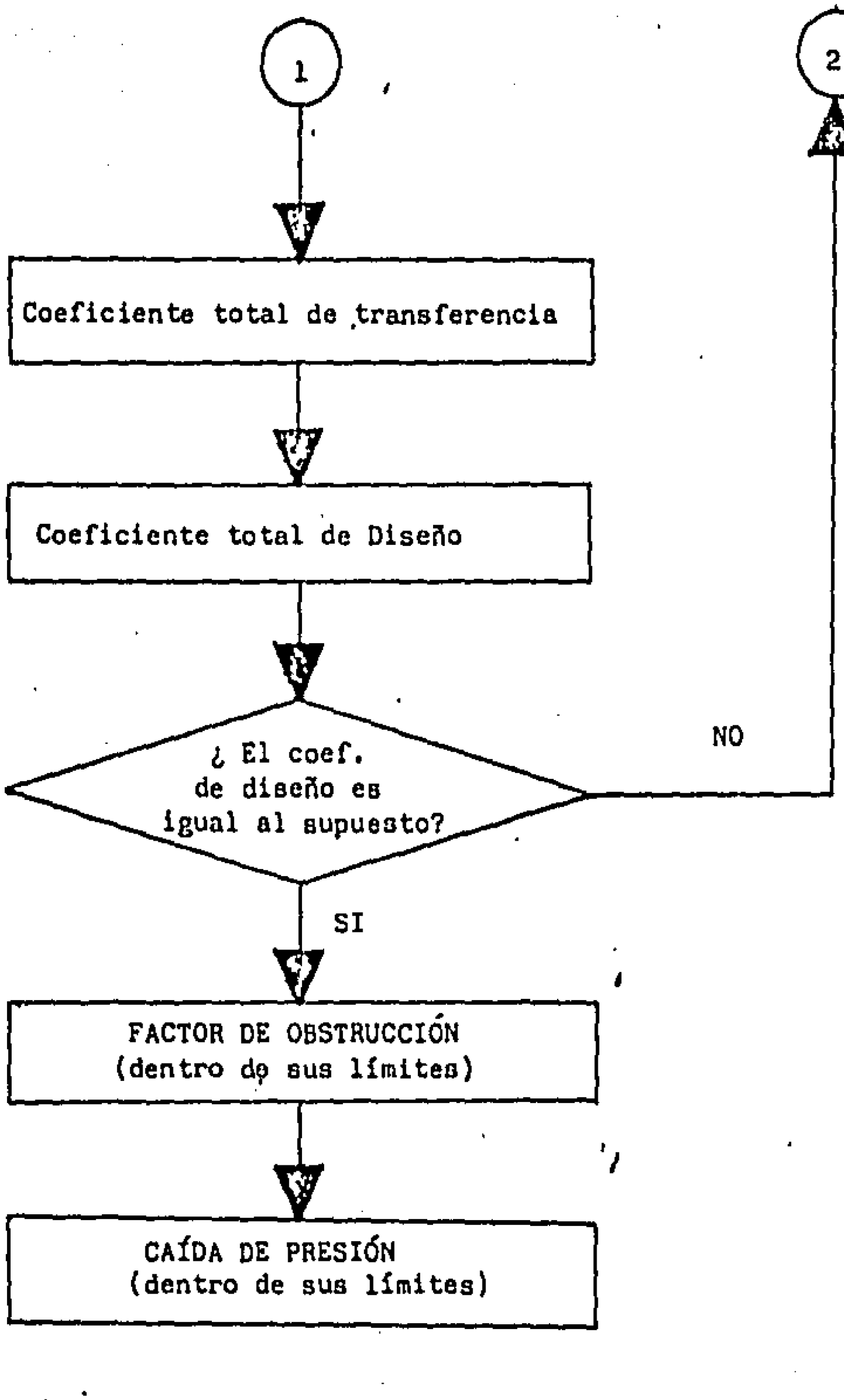


DIAGRAMA DE FLUJO. (Cálculo del Intercambiador de Calor).


1
Coeficiente total de transferencia
2
Coeficiente total de Diseño
3
¿ El coef.
de diseño es
igual al supuesto?
NO
SI
4
FACTOR DE OBSTRUCCIÓN
(dentro de sus límites)
5
CAÍDA DE PRESIÓN
(dentro de sus límites)

RESUMEN

El proceso de coagulación, vino a dar un nuevo giro a los sistemas - de fabricación de pieles sintéticas de poliuretano; se mejoró la calidad - de los productos, y se logró tener una mejor aceptación de las pieles sintéticas, como substitutos de las pieles naturales.

La maquinaria necesaria para fabricar pieles sintéticas poroméricas- (pieles sintéticas elaboradas por el proceso de coagulación), es bastante- sencilla, y es descrita detenidamente en el capítulo III de este trabajo.

El proceso consta de cinco secciones principales:

- Impregnación del soporte con la resina de PU
- Coagulación del recubrimiento
- Lavado del recubrimiento
- Secado del recubrimiento
- Acabado final del material

Se realizaron experimentos a nivel laboratorio, simulando las condiciones de proceso, para analizar la influencia de diferentes variables, sobre las características del producto final.

Las variables estudiadas fueron:

- La DMF residual en el recubrimiento.

Mediante los resultados observados en la experimentación, se concluye que para obtener una mejor estructura en el producto final, se deben - mantener los niveles de DMF residual en el recubrimiento, lo más bajo posibles.

- Concentración de DMF en los baños de coagulación y lavado.

Esta variable debe ser controlada correctamente durante el proceso, porque tiene gran influencia sobre la velocidad de extracción de DMF del recubrimiento de PU.

En los experimentos realizados se demostró que a mayor concentración de DMF en el baño, la velocidad de extracción baja considerablemente.

- Temperatura en los baños de coagulación y lavado.

Esta variable, es junto con la concentración de DMF en los baños, las que más influencia tienen sobre la estructura del producto final.

A mayor temperatura usada en los baños de extracción de DMF, mayor es la velocidad de extracción obtenida; sin embargo, la estructura del producto final obtenido, no es la optima. Se debe lograr un balance, entre la velocidad de extracción de DMF del recubrimiento y la estructura del material deseada, en cada paso del proceso.

- Agitación.

La agitación en el proceso de extracción de DMF, no demostró tener influencia significativa, sobre la velocidad de extracción. Experimentos realizados con y sin agitación, dieron resultados similares.

Se concluyó que las condiciones óptimas de proceso, varían con la estructura deseada en el producto final. No obstante, como regla general debe considerarse, el mantener una concentración de DMF de 30%, en los baños de coagulación y lavado. Las temperaturas a usar deben mantenerse entre 25°C y 30°C para etapa de coagulación, y entre 60°C y 80°C para la etapa de lavado.

Los sistemas empleados en el proceso para mantener los anteriores parámetros dentro de control, son explicados claramente en el capítulo V de este trabajo.

CONCLUSIONES

Los resultados experimentales obtenidos, nos dan una visión clara, - de los parámetros de control en el proceso, así como de su comportamiento- e interrelación. Este punto de partida, nos determina las condiciones tipo y la relación entre las variables del proceso, con las condiciones desea-- das en el producto final.

Las variables durante el proceso, que tienen más influencia sobre la estructura del producto final, son: la temperatura de los baños de coagulación y lavado, y el porcentaje de DMF en los mismos.

Para el baño de coagulación: temperaturas de 25 a 30°C, deben utilizarse. El porcentaje de DMF, debe mantenerse idealmente en un 30% (en peso).

Para los baños de lavado: temperaturas de 60 a 80°C, deben utilizarse. El porcentaje de DMF, debe mantenerse también, en un 30% (en peso).

Algunas otras variables, como la agitación y el porcentaje de hume-- dad, en la resina de PU empleada en el recubrimiento, no tienen tanta in-- fluencia sobre la estructura final del producto. Estas variables, se deben controlar, para mejorar la eficiencia de la extracción de DMF del recubrimiento de PU.

Los productos finales obtenidos en el laboratorio, son muy similares a los fabricados por importantes compañías europeas; además, se utilizó materia prima fácilmente disponible en el país, por lo que el producto final tiene un alto grado de integración nacional.

Lo anterior, hace aún más atractiva la fabricación en México, de pieles sintéticas de poliuretano, por el proceso de coagulación.

" A P É N D I C E S "

APÉNDICE Nº 1

PORCENTAJE DE DMF RESIDUAL EN EL RECUBRIMIENTO

Procedimiento:

a) Se toma una muestra de 5 gramos aproximadamente del material a - analizar, y se pesa exactamente en balanza analítica.

b) En un vaso de precipitado se vierten 100 gramos de DMF sin hume-- dad, y se disuelve todo el recubrimiento de PU que tenga la muestra durante 2 horas, dejando el frasco herméticamente cerrado y - con agitación. El soporte debe quedar completamente sin recubri-- miento.

c) Se toma una muestra de la DMF, y se titula con el reactivo Karl - Fisher (prueba de acuametría), para determinar el porcentaje de - humedad de la muestra.

d) Se toma otra muestra de 5 gramos aproximadamente, del mismo material a analizar, y se pesa también en una balanza analítica.

e) Esta segunda muestra, se seca completamente en un horno a 120°C - durante media hora, y se pesa nuevamente; de la diferencia de ambos pesos, se obtiene el porcentaje de materia volátil en el recubrimiento (agua + DMF).

f) La diferencia entre el porcentaje de materia volátil y el porcentaje de humedad, es el PORCENTAJE DE DMF EN LA MUESTRA.

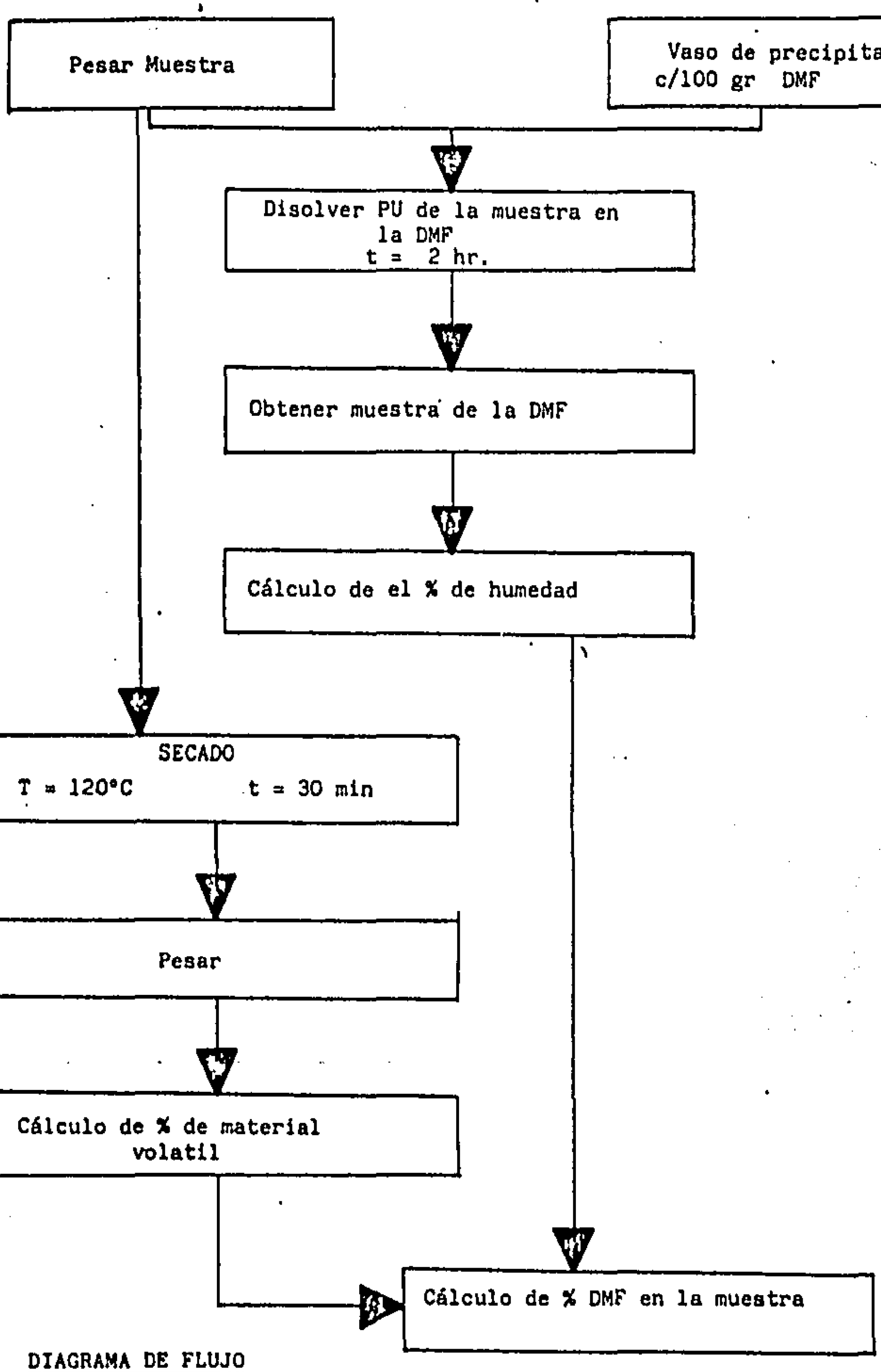


DIAGRAMA DE FLUJO

Apéndice 1. Porcentaje de DMF residual en el recubrimiento.

APÉNDICE Nº 2

PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA

Procedimiento:

a) La vasija es llenada aproximadamente con 5 gramos de cloruro de - calcio.

b) Se corta una muestra del material a analizar, con el diámetro de - la tapa de la vasija. La muestra es fijada firmemente en la tapa, con el anillo sellador.

c) El equipo con la muestra, se coloca en una atmósfera controlada - de 23°C y 95% de humedad relativa, por 2 horas.

d) Se separa la muestra y se pesa en una balanza, con una exactitud- de 0.001 gramos.

e) Se coloca de nuevo la muestra en la misma forma que antes, y se - deja en la misma atmósfera por 16 horas.

f) La muestra es separada y pesada nuevamente.

La permeabilidad al vapor de agua es calculada, por medio de la si-- guiente ecuación:

$$P.V.A. = \frac{(W' - W)\ (24)}{(T)\ (A)}$$

Donde:

P.V.A. = Permeabilidad al vapor de agua en gr/24h m^2.

W = Peso en gramos de la muestra después de dos horas.

W' = Peso en gramos de la muestra después de las siguientes 16 horas.

T = Tiempo que la muestra estuvo en la atmósfera controlada en horas (18 horas en total).

A = Área de la muestra en metros cuadrados.

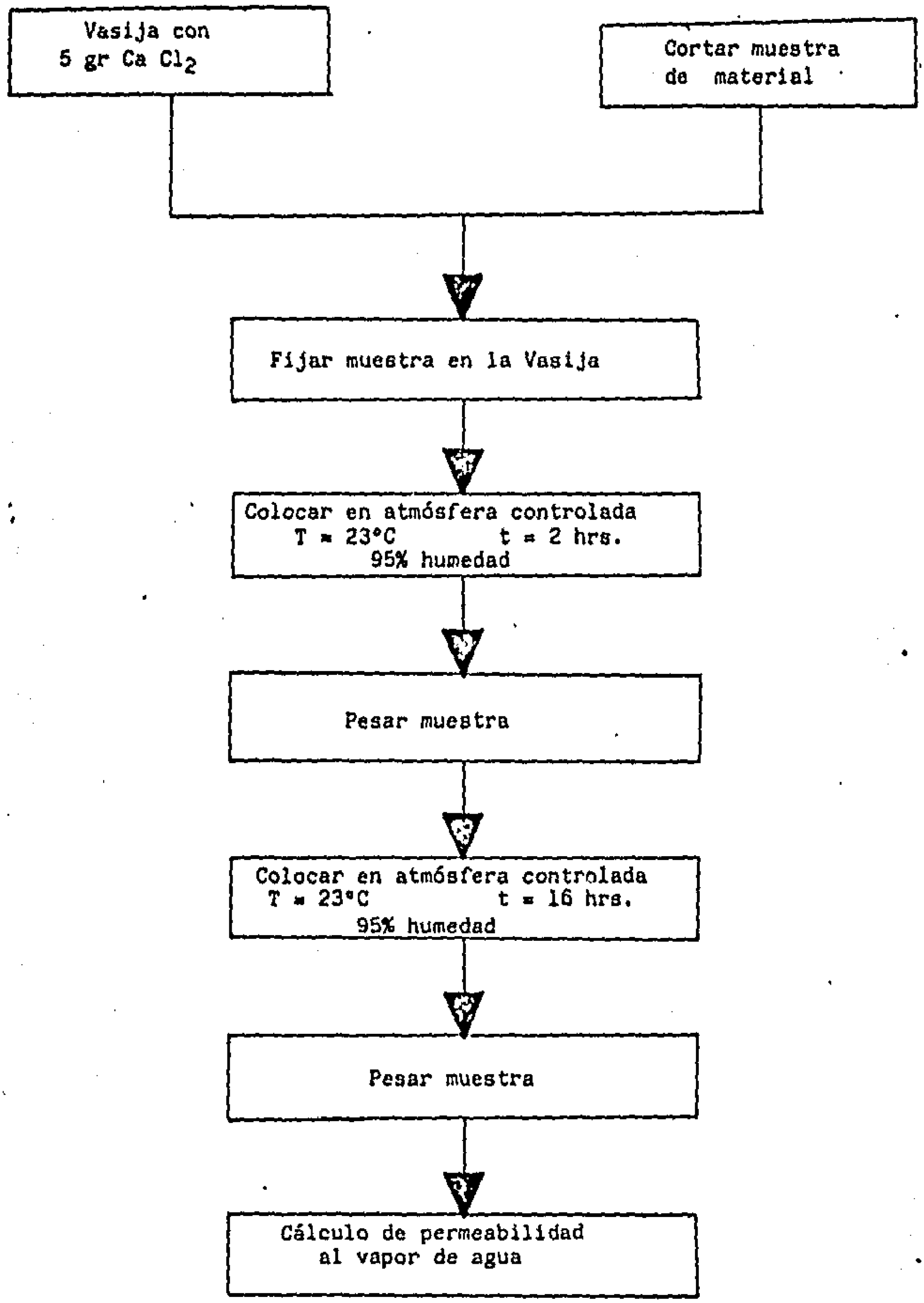


DIAGRAMA DE FLUJO

Apéndice Nº 2. Permeabilidad al vapor de agua.

APÉNDICE Nº 3

CONCENTRACIÓN DE PRECIPITACIÓN DE SOLUCIÓN DE POLIURETANO

Procedimiento:

a) Preparar solución de PU al 30% sólidos, esto es, con un 70% en peso de DMF.

b) Se toma muestra de la solución preparada, y se pesa exactamente.

c) La muestra se calienta, hasta la temperatura a la que se quiera - realizar la medición.

d) En una bureta, se vierte agua a la misma temperatura de la muestra; ésta se va agregando, poco a poco, hasta que la solución se- precipite. Se toma la lectura de la cantidad de agua que fué necesario agregar.

e) Se repite el experimento, a diferentes temperaturas de muestra.

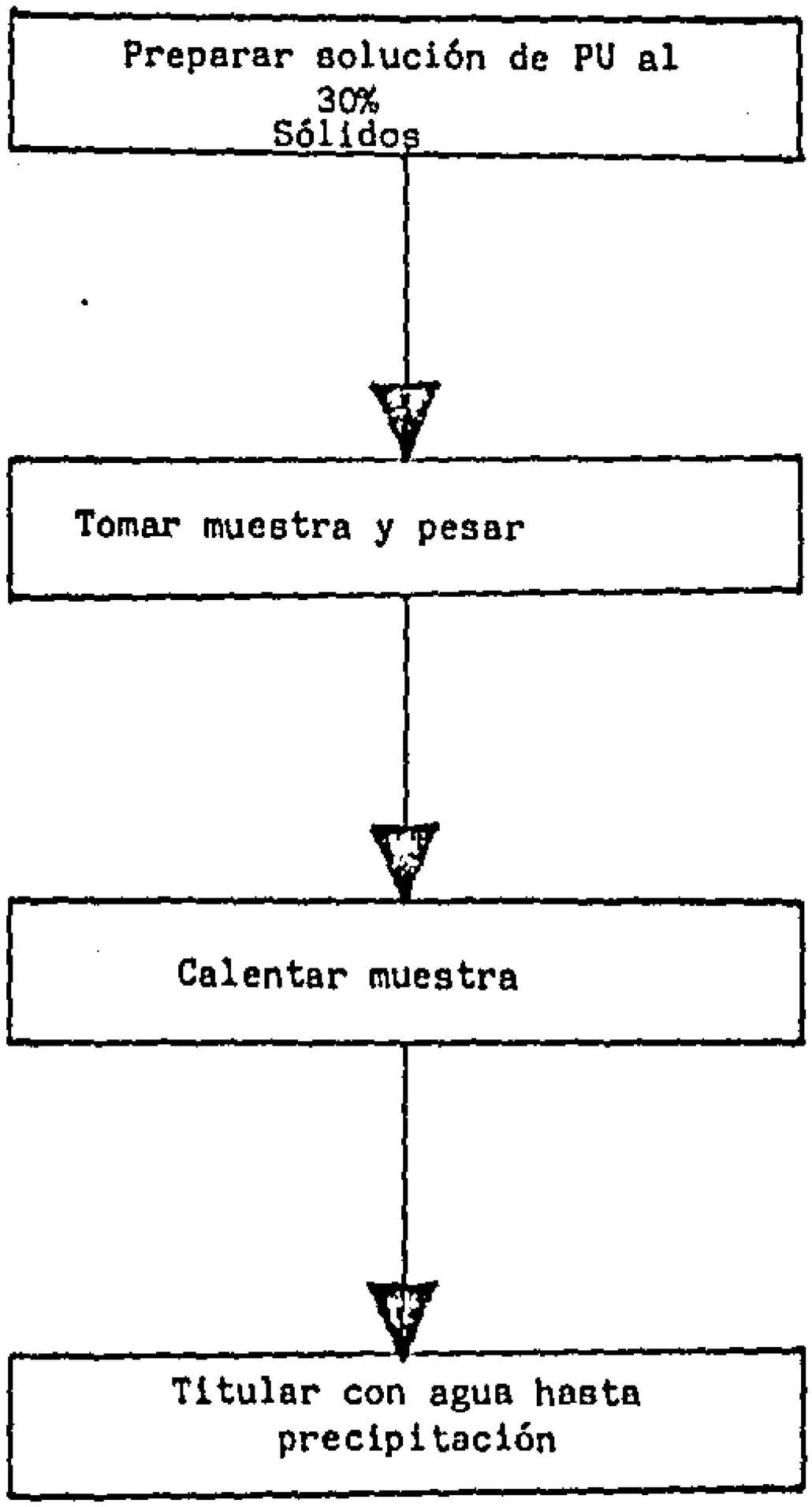


DIAGRAMA DE FLUJO

Apéndice Nº 3. Concentración de precipitación de solución de PU.

B I B L I O G R A F Í A

1.- BECKETT Y STENLAKE.
Practical Pharmaceutical Chemistry (Quantitative Analysis).
The Athlone Press (University of London).
London, G.B. 1962

2.- DUPONT DMF PRODUCT INFORMATION.
Atlanta, Ga. 1968

3.- ENCICLOPEDIA DE LA CIENCIA Y LA TECNOLOGÍA.
Tomo 3
Salvat.
Madrid. 1976

4.- ENCICLOPEDIA UNIVERSAL ILUSTRADA EUROPEO-AMERICANA.
Tomo 13.
Espasa-Calpe.
Madrid. 1971

5.- DR. HANS-JOACHIM KOCH.
The Structure and Properties of Poliurethan Textile Coatings.
Farbenfafriken Bayer.
Leverkusen, D.R. 1975

6.- IMPIANTI CONTINUI.
Machinaria per Coagulazione.
Milan. 1985

7.- KERN DONALD.
Procesos de transferencia de calor.
16ª impresión.
C.E.C.S.A.
New York, N.Y. 1982

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

8.- LANGE'S HANDBOOK OF CHEMISTRY.
Edited by John A. Dean. 11ª edición.
Mc. Graw-Hill Co. Inc.
New York, N.Y. 1973

9.- NOVOTEX ITALIANA.
Coagulazione Disoluzioni Poliuretaniche.
Milán. 1983

10.- PERRY AND CHILTON.
Chemical Engineers Handbook.
Mc. Graw-Hill Co. Inc.
Japan. 1976

11.- SCHMIDT AND LIST.
Material and Energy Balances.
Prentice-Hall Inc.
Englewood Clifts, N.J. 1962

12.- TREYBAL ROBERT E.
Operaciones de Transferencia de Masa.
2ª edición.
Mc. Graw-Hill Co. Inc.
New York, N.Y. 1980