

186322

PATENTE DE INVENCION

RT/ 45.211.



186322

MEMORIA DESCRIPTIVA

SOBRE:

"PROCEDIMIENTO PARA LA HILATURA DE SUPERPOLIAMIDAS
FUNDIDAS".

Solicitantes: SOCIETE RHODIACETA, residentes en:
nº 21, rue Jean Goujon, PARIS, Francia.

La presente invención tiene por objeto un procedimiento para la hilatura de filamentos a base de superpoliamidas y, más especialmente, para la fabricación de filamentos de propiedades constantes por filatura procedimiento que impide la despolimerización molesta que se produce a las temperaturas de filatura.

Los filamentos comerciales superpoliamídicos están constituidos por poliamidas lineares sintéticas formadas por condensación, con eliminación de agua, de monómeros apropiados o de polímeros de bajos pesos mo-



186322

15. leculares. Por consiguiente, el agua existe normalmente en el polímero en granos antes de la hilatura, procediendo este agua ya sea de la formada durante la fabricación del polímero o sea de la absorbida a partir de la atmósfera ambiente. Es bien sabido que a temperaturas elevadas, el grado de despolimerización de las superpoliamidas es función de la cantidad de agua que haya presente. Para evitar una degradación excesiva por el agua, se tiene cuidado corrientemente de secar todo el polímero en
20. granos hasta conseguir una proporción de humedad reducida y controlada antes de la hilatura en estado fundido. Además, cuando se emplea polímero en granos que contengan poca humedad, se debe tener cuidado de eliminar una parte del agua que haya presente durante la hilatura, efectuando esta última operación en una atmósfera en movimiento de nitrógeno o de otro gas apropiado muy seco. También se puede obtener un polímero satisfactorio. Sin embargo, durante la hilatura del filamento superpoliamídico, una pequeña cantidad del polímero fundido se mantiene en la
25. célula de filatura durante un corto intervalo de tiempo antes de su paso a la bomba de graduación y después a la hiladora. Los procedimientos de polimerización y despolimerización pueden producirse durante este estado fundido, y sin control alguno, se fabrica un hilo que tiene un peso molecular variable y, por consiguiente tenacidades, alargamientos, propiedades de tinte igualmente variables y otras propiedades no uniformes. Cuando el polímero está fundido, es prácticamente imposible eliminar toda la humedad, manteniendo a la vez constantes las condiciones
30. operatorias. Así, pues, la cantidad y la calidad del ní-
- 35.
- 40.



trógeno utilizadas, las temperaturas de la instalación adoptada, las presiones de gas y otras condiciones similares varían considerablemente. Debido a la naturaleza crítica de estos procedimientos conocidos, es difícilísimo obtener o fabricar un filamento que tenga propiedades físicas muy uniformes.

45. Por consiguiente, la presente invención se refiere a un procedimiento que elimina las dificultades que dejamos enumeradas y que da un filamento de alta calidad y que tiene propiedades uniformes. Abarca igualmente la invención la disposición de medios para controlar el equilibrio polimerización-despolimerización y un procedimiento para obtener un filamento que tenga una buena regularidad sin emplear productos costosos, tales como el nitrógeno muy puro o cualesquiera otros gases análogos.

50. Estos objetos se consiguen por medio de la invención presente que describiremos a continuación y en la que la hilatura se lleva a cabo a una presión eficaz y determinada de vapor de agua. Los granos de polímero superpoliamídico se funden en presencia de vapor de agua, estando controlada la presión de dicho vapor. El producto fundido se hila después sin someterle a variaciones sensibles de temperatura o a cambios notables de presión de vapor de agua. En la práctica, el polímero en granos se funde en presencia de vapor de agua del que se controla la presión. El producto fundido se deja reposar durante un corto período hasta que se alcance el equilibrio y después graduado e hilado en condiciones que aseguren la influencia permanente del vapor de agua. Este invento, podrá comprenderse con más facilidad haciendo referencia

17 DIC



186322

a la figura 1 del dibujo adjunto que es una vista esquemática en alzado lateral de un baño de hilatura en estado fundido.

75. En dicha figura 1 en la que los mismos números de referencia indican partes idénticas, el polímero se conduce a la hilera por medio de un conducto de llegada del polímero en granos 10. Los granos descienden pasando por una tolva abierta 11, en el recalentador previo 12. Este recalentador previo se calienta por cualquier medio conveniente, como por ejemplo, por una camisa de vapor 13.
80. El vapor llega a la camisa calentada en 14 y sale por la tubería al fondo de la camisa calentadora^{en} 15. En 16, una parte del vapor se elimina y es enviada por una derivación en la que hay una válvula 18. Los granos después de haber sido previamente calentados, descienden por 19 donde se ponen en contacto con el vapor que llega de la válvula 18. El vapor que se suministra a la camisa precalentadora 13, es de preferencia, a una presión elevada (0,7 a 7 kg/cm²) y, por consiguiente, asegura una temperatura del orden de 115-170°C. El vapor que pasa a través de la válvula 18 está a la presión atmosférica 19, puesto que la tolva 13 está al contacto del aire. Así, pues, la operación permite un control automático de la presión de vapor de agua, y se puede mantener la presión en límites muy estrechos en la caldera donde se encuentra el producto fundido.
- 95.

100. El polímero fundido está compensado con el vapor de agua, y, por consiguiente, la viscosidad del producto fundido está controlada de un modo uniforme. El vapor introducido en los granos 19 atraviesa el polímero



186322

en granos y sale al aire en 20. De este modo, el vapor envuelve el polímero y regula la viscosidad del producto fundido, según la presión del vapor de agua.

- Después de mezclarse con el vapor, el producto
105. en granos llega a la parrilla de fusión 21, que puede calentarse por vapor, por electricidad o por cualquier otro medio apropiado. El polímero funde completamente y forma una masa fluida 22. La bomba 23 suministra entonces una cantidad constante de polímero fundido que va enviando a
110. la hilera de bloque 24. La cantidad de polímero fundido en 22 se mantiene lo más reducida posible para impedir su descomposición. Sin embargo, se prefiere mantener una cantidad lo suficientemente importante para que el polímero, después de fusión, se exponga al vapor de agua durante unos 15 minutos por lo menos, antes de que se vaya suministrando. Esta manera de actuar permite obtener una compensación.

- En el procedimiento habitual con nitrógeno, la cantidad de agua en el producto fundido es del orden de
120. 0,11 a 0,18% aún en las condiciones de control más rigurosas. Además, la presión de vapor de agua varía de 350 a 850 mm. de mercurio. De esta variación resulta en el filamento las irregularidades anteriormente mencionadas. Con el procedimiento según el presente invento, se puede
125. mantener constante la cantidad de humedad (0,16% para la superpolihexametileno-adipamida) en el producto fundido y una presión más constante en el baño de hilatura (710-770 mm. de mercurio). De esta constancia en la proporción de humedad resulta un control preciso del equilibrio polimerización-despolimerización y el polímero hilado tiene
- 130.



- propiedades físicas que son mucho más regulares que el polímero análogo hilado por el procedimiento habitual con nitrógeno. La cantidad de agua en el producto fundido dependerá, entre otros factores, de la superpoli-
135. amida que se hila. Así, pues, mientras que esta proporción es de 0,16% para la superpolihexametileno adipamida, puede ser sensiblemente más elevada para otras superpoliamidas, o más baja. El punto importante es que, para cada superpolímero hilado por el presente procedimiento,
140. la cantidad de agua en el producto fundido permanece constante durante la hilatura y no varía entre ciertos límites que deben observarse cuando la superpoliamida en cuestión debe hilarse al estado fundido, por los procedimientos habituales. De igual modo, la presión en la célula de hilatura dependerá en parte de su posición e, dicho en
145. otros términos, de las condiciones atmosféricas locales. Por lo general, las fluctuaciones máximas serán del orden de \pm 30 mm. de mercurio. Lo esencial es que la presión en el baño de hilatura, durante el hilado, por el procedimiento objeto del presente invento, sea lo más próxima
150. de la presión atmosférica. Dado que la presión atmosférica en una región determinada, varía generalmente, tan solo de \pm 30mm de mercurio, las presiones en el baño de hilatura serán prácticamente constantes. Como se ha expresado anteriormente, con el procedimiento, según el
155. presente invento, la fluctuación de la presión en el baño se mantiene convenientemente en límites muy estrechos.

Las ventajas inherentes al procedimiento objeto de este invento, pueden fácilmente comprobarse, comparando

160. do las propiedades físicas del filamento fabricado con el



186322

- procedimiento, según el invento con las propiedades físicas del filamento fabricado, según los métodos de hilatura habituales, empleando el nitrógeno purificado como atmósfera para la masa fluida. Los ejemplos siguientes
165. se dan únicamente a título indicativo y no deben ser considerados como limitativos. En el procedimiento normal en que se utiliza la superpolihexametileno adipamida y una presión de nitrógeno de $1,4 \text{ kg/cm}^2$, se producía un filamento que tenía una tenacidad media de $4,59 \text{ gr/denier}$ con un estiramiento estandarizado máximo de $0,234$. Cuando se
170. hila el mismo polímero por el procedimiento, según el presente invento, los filamentos tienen una tenacidad media comparable ($4,43 \text{ gr/denier}$), pero la separación estandarizada máxima es considerablemente más reducida, siendo
175. tan solo de $0,148$. Del mismo modo, la superpolihexametileno adipamida, después de hilatura mostraba para los filamentos hilados por el procedimiento según la presente invención una viscosidad relativa de $26,0$ (para una solución de $8,4\%$ de polímero en el ácido fórmico) con una se-
180. paración estandarizada máxima de tan solo $0,53$. El mismo polímero, hilado por los métodos habituales de hilatura, tiene una viscosidad relativa máxima análoga ($27,7$), pero un alargamiento estandarizado máximo mucho más elevado, de $1,04$. Esto muestra que el polímero hilado, según el
185. procedimiento objeto del presente invento, tiene un peso molecular más uniforme que el del polímero obtenido por el método de hilatura estandarizado que utiliza una atmósfera de nitrógeno sobre la masa fluida.

- Además de la gran uniformidad del peso molecular
190. lar y de las tenacidades, los filamentos obtenidos, según



el presente invento, tienen alargamientos mucho más regulares. El alargamiento medio para el filamento hilado por el procedimiento, según este invento, es de 24%, mientras que un filamento hilado de modo análogo por el procedimiento habitual presenta un alargamiento medio de 22,1%. Los alargamientos medios estandarizados para los dos filamentos son, sin embargo, respectivamente de 2,28 y 2,42, lo que demuestra, a este respecto, la mayor uniformidad de los filamentos fabricados, según el presente invento.

Las ventajas descritas en lo que se refiere a la uniformidad, se han resumido en la siguiente tabla.

T A B L A I.

	Hilo.	Características.	Alargamientos standard.
205.	Testigo		1,04
	Hilado al vapor	Peso molecular	0,53
	Testigo	Tenacidad	0,234
	Hilado al vapor		0,148
	Testigo	Alargamiento	2,42
210.	Hilado al vapor		2,28

Además es sorprendente comprobar que las diferencias de tonalidades o matices que resultan al ser teñidos con colorantes ácidos son mucho menos marcadas, tanto desde el punto de vista de su frecuencia como de su importancia. Se ha obtenido una fuerza cubridora mucho más unida en el teñido de los filamentos obtenidos, según el presente invento, que en el teñido de filamentos fabricados por medio del procedimiento habitual. Esto resalta consultando la Tabla II que se cita a continuación que está establecida sobre cifras de matiz haciendo in-



225. tervenir la frecuencia y la intensidad de las uniones de tinte observadas para 90 metros de tejido. Las cifras expuestas en la citada tabla varían desde 1, que corresponde a una unión apenas visible, hasta 12 para una unión más acentuada.

T A B L A II.

Uniones de tinta para 90 m. de tejido.

	<u>Intensidad.</u>	<u>Muestra.</u>	<u>Número de uniones.</u>
			<u>Hilado al vapor.</u>
230.	1	18	67
	2	27	43
	3	13	6
	4	17	
	5	4	
235.	6	4	
	7	2	
	8	7	
	10	14	
	12	28	
240.	Suma *	729	171

Del cuadro citado resulta que las diferencias de matiz en el tinte por los colorantes ácidos son tan solo la cuarta parte de las de los filamentos testigos.

245. Dicho en otros términos, el poder cubridor del tinte con un colorante ácido para un filamento hilado a vapor de agua, es unas cuatro veces mejor que para el tejido testigo teñido en las mismas condiciones. Con anterior

250. * Suma del producto del número de uniones para 90 metros de tejido por la intensidad de cada una.



18 6322

255. ridad a la presente invención, las variaciones de las propiedades físicas y químicas de los filamentos impedirían el empleo comercial de colorantes ácidos y había que limitarse a la utilización de colorantes por acetato. El procedimiento, según el presente invento provee filamentos que tienen propiedades físicas y químicas cuya regularidad permite el empleo de colorantes ácidos, siendo la uniformidad de los productos teñidos parecida a la de los filamentos comerciales obtenidos por hilatura al nitrógeno y teñidos con colorantes por acetato.
260. El empleo comercial de los colorantes ácidos es muy conveniente, pues se puede tener una gran variedad de productos teñidos gracias al empleo de esta clase suplementaria de colorantes.
265. Aun cuando los filamentos, de que se ha hecho mención en los anteriores ejemplos estaban preparados para utilizar el vapor seco a las presiones atmosféricas, se puede utilizar un vapor a una presión más elevada. La presión de vapor puede alcanzar 2.110 kg/cm^2 , pero por lo general es preferible utilizar una presión de vapor de agua entre los límites de $0,5$ a $0,7 \text{ kg/cm}^2$. La presión de vapor de agua máxima depende de factores tales como el tipo de superpoliamida hilada y la clase de filamentos fabricados. Por lo general, cuanto más elevada es la presión de vapor más importante es la cantidad de agua en el producto fundido en equilibrio con el vapor de agua. Cuanto más elevada es la presión de agua, más baja es la viscosidad del producto fundido. Además, cuando se emplea una presión de vapor de agua elevada, es por lo general necesario, recalentar previamente el polímero
- 270.
- 275.
- 280.



285. en granos para reducir la condensación de la humedad sobre los granos, que de otro modo tendría lugar. También se puede trabajar a presiones marcadamente inferiores a la presión atmosférica. Cuando se empleen las presiones más elevadas mencionadas anteriormente, o presiones reducidas, se precisa utilizar aparatos herméticos.

290. Así, pues, se prefiere utilizar el vapor seco a la presión atmosférica porque el procedimiento es mucho más sencillo. No se precisa un aparato a presión elevada. Además el vapor a la presión atmosférica no corre el riesgo de mantener el vapor o los gases de descomposición disueltos en el polímero en la proporción en que esto se produce con el vapor a presión. Además, un volumen controlado de vapor de agua que circula libremente por el polímero fundido y a través de los granos en el calentador previo, constituye un medio satisfactorio para eliminar el aire ocluido.

300. Aun cuando el procedimiento, según el presente invento se ha descrito con referencia más especialmente a la superpolihexametileno adipamida, se pueden emplear muchas otras superpoliamidas lineares sintéticas. Por ejemplo, pueden mencionarse las siguientes: politetrametileno adipamida, politetrametileno sebazamida, polipentametileno adipamida, polipentametileno sebazamida, polihexametileno adipamida, polihexametileno sebazamida, polihexametileno glutaramida, polioctametileno adipamida, poli-p-xilileno sebazamida y las superpoliamidas salidas del éster 3-3'-diaminopropílico y del ácido adípico. También se pueden utilizar polímeros lineares salidos de aminoácidos



186322

315. tales como el ácido aminosaprónico, el ácido 9-aminononanoico y el ácido 11-amino-undecanoico. Por el procedimiento según el presente invento se pueden hilar las copoliámidas e interpoliámidas así como todas las mezclas de superpoliámidas para formar filamentos de alta calidad. De un modo general, se pueden utilizar cualquier superpoliámida, lo cual comprende las poliesteramidas.

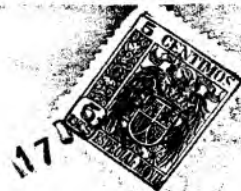
320. El presente invento no se limita a la instalación de hilatura en estado fundido que queda específicamente descrita, por el contrario, se puede utilizar cualquier sistema similar o equivalente.

325. Con el procedimiento objeto del presente invento se ha descubierto que se puede emplear un polímero en granos que tenga una proporción de humedad que puede alcanzar 6,5%. Contrariamente a la práctica industrial actual, no es preciso cuando se trabaja según el presente invento, utilizar un polímero en granos con una proporción de humedad baja y controlada. Esto es de una gran importancia, puesto que el procedimiento resulta más económico. De un modo general se prefiere utilizar un polímero en granos en equilibrio con las condiciones atmosféricas normales. Un polímero tal, contiene un 4% de humedad. No se precisa tratamiento importante o costoso alguno para condicionar los granos antes de la hilatura, como por ejemplo, el acondicionamiento de presión atmosférica a una humedad controlada. Por lo general, una sencilla exposición de los granos a las condiciones atmosféricas normales es suficiente; esto resulta una gran ventaja, puesto que no se precisa ninguna instalación especial.

330.

335.

340.



- Los resultados del procedimiento, según el presente invento son sorprendentes, a pesar de cuanto ha sido expuesto y tratado en la literatura sobre la materia y a lo que podían esperar los técnicos autorizados. Teniendo en cuenta que la humedad juega un papel importante en la degradación de las superpoliamidas mantenidas a temperaturas elevadas, parecía poco probable que un filamento que tenga propiedades regulares y satisfactorias pueda obtenerse por filatura en estado fundido de un polímero a una presión de agua efectiva y en presencia de cantidades considerables de vapor de agua. Sin embargo, como se ha demostrado más arriba, se ha descubierto que ésto puede ejecutarse gracias al procedimiento objeto del invento que establece un filamento con las cualidades deseadas, obteniéndose ésto de un modo asombrosamente sencillo. Este filamento posee propiedades muy regulares en lo que respecta a la tenacidad, alargamiento, intensidad del tinte y tiene igualmente pesos moleculares elevados y uniformes. No se precisa emplear una instalación para trabajar a una presión eficaz de nitrógeno (1,40 kg/cm²).
- Así, pues, el procedimiento está exento de numerosos problemas de instalación y de estudio. Está igualmente libre de la necesidad de entretenimiento de las válvulas de alimentación y de almacenaje, así como de la evacuación repetida de las mismas para eliminar el aire. La operación, según el presente invento, no exige un polímero en granos cuidadosamente pre-secados, ni grandes cantidades de gas purificado como atmósfera inerte. El funcionamiento crítico que exigen los méto-
- 345.
- 350.
- 355.
- 360.
- 365.
- 370.



18 6322

17 DIC

375. dos estandarizados de hilatura al nitrógeno se exprime con el procedimiento según el presente invento. Es mucho más fácil controlar la presión de vapor de agua en el procedimiento, según el invento, que necesita el empleo de un solo gas (vapor de agua) que en los procedimientos habituales que exigen el empleo de dos gases (vapor de agua y nitrógeno). Se obtiene de un modo sorprendente y ventajoso, un filamento de gran regularidad, de una manera sencilla y con un mínimo de condiciones críticas.

380.

- N O T A -

Habiendo ya descrito ampliamente la naturaleza del invento, así como la manera de llevarlo a cabo en la práctica, se hace constar que los procedimientos anteriormente descritos son susceptibles de ligeras modificaciones de detalle, sin que por ello se altere el principio fundamental del invento, siendo lo que constituye la esencia del mismo y por lo que se solicita Patente de Invención por veinte años en España: "Procedimiento para la hilatura de superpoliamidas fundidas"; caracterizándose por lo siguiente:

390.

1º - Procedimiento para la hilatura de superpoliamidas fundidas, caracterizado por el hecho de que la hilatura se ejecuta a presión eficaz y predeterminada de vapor de agua, en cuya presencia se funden los granos de polímero superpoliamídico, controlando dicha presión e hilando después el producto fundido sin someterlo a sensibles variaciones de temperatura y presión de vapor de agua que determinan la viscosidad uniforme del producto fundido.

395.

400.

2º - Procedimiento para la hilatura de super-

17 Dic



186322

405. poliamidas fundidas, según lo especificado en la reivindicación 1, caracterizado porque se deja reposar el producto fundido durante un corto período de tiempo hasta alcanzar el equilibrio de polimerización y despolimerización, graduando e hilando después en condiciones que aseguran la influencia permanente del vapor de agua.

410. 3º - Procedimiento para la hilatura de superpoliamidas fundidas; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria y representado en el dibujo que se acompaña.

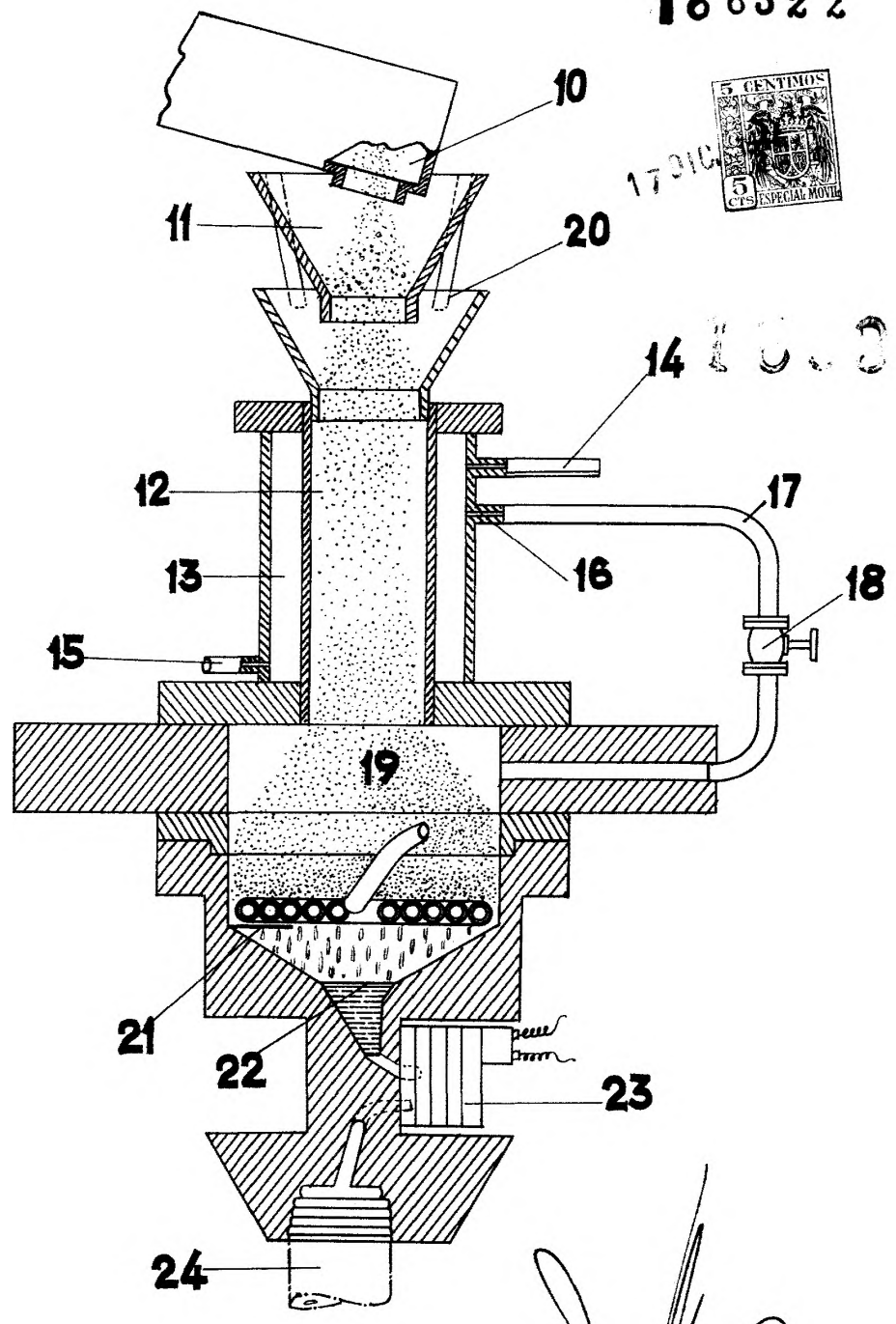
Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 17 de Diciembre de 1948.

SOCIÉTÉ RHODIACETA

Por Poder de J. GOMEZ ACEBO

186322



17910

186322

MADRID 17 DE diciembre DE 1948.
"SOCIÉTÉ RHODIACETA"
P. P.

