

19 3 4 5 6



O Z - 1 5

Procedimiento.

Eb. -

1 9 3 4 5 6

M E M O R I A            D E S C R I P T I V A

para una patente de Invención, por veinte años, por: - Procedi -  
miento de hilatura para poliamidas a base de ácidos  $\omega$ -aminocarbo-  
xílicos - a favor de la r.s. Inventa A. G. für Forschung und  
Patentverwertung; residente en Luzern - Suiza - Kapellplatz, 9.

\*\*\*\*\*

Las poliamidas a base de ácidos  $\omega$ -aminocarboxílicos,  
que pueden obtenerse de los ácidos libres  $\omega$ -aminocarboxílicos  
o de sus derivados generadores de poliamidas, por ejemplo los  
esteres o lactamos por sí solos o en mezcla con otras sustancias  
5 formadoras de poliamidas, como las diaminas y ácidos dicarboxí-  
licos, contiene generalmente todavía ciertas cantidades de ele-  
mentos monómeros inalterados o productos de condensación de ba-  
jo peso molecular. Estas porciones de bajo peso molecular per-  
turban notablemente las siguientes operaciones. Prescindiendo  
10 en absoluto del desprendimiento molesto de vapores en las boqui-  
llas de hilatura, la resistencia de los cuerpos modelados, en



especial de las fibras hiladas, se reducen tan fuertemente que el subsiguiente proceso de estirado en frío solo puede realizarse con grandísimas dificultades y con una relación de estiraje fuertemente reducida. Además se ha observado que las porciones de bajo peso molecular se separan en la superficie de los cuerpos modelados en su almacenaje y allí forman capas irregulares, pegajosas y de mal aspecto, que hacen prácticamente imposible la ulterior elaboración y de modo especial el tejido.

La cantidad de las porciones de bajo peso molecular contenidas en estas poliamidas depende casi exclusivamente de la temperatura empleada para la condensación y llega por regla general al 8 - 15 %, por ejemplo en la polimerización de  $\epsilon$ -caprolactamo a 250°, a 10 - 11 %.

La experiencia ha demostrado que en las diversas fases de elaboración de un cuerpo poliamídico a base de un ácido  $\omega$ -aminocarboxílico o de un derivado generador de poliamidas, no se pueden sobrepasar cantidades determinadas en porciones de bajo peso molecular, si es que se han de lograr las condiciones más favorables de trabajo y las propiedades óptimas en el cuerpo poliamídico formado. Los hilos de poliamida de títulos más finos, en especial las sedas con título de 1 - 3 din. en cada hilo reaccionan de modo muy sensible al sobrepasarse las cantidades permisibles en porciones de bajo peso molecular, mientras que los hilos gruesos, por ejemplo cerdas y alambres son menos sensibles y pueden hilarse sin más con un contenido de monómeros de 8 - 15 % correspondiente al equilibrio de la polimerización. En las sedas poliamídicas a base de ácidos  $\omega$ -aminocarboxílicos o de sus lactamos se presentan por el contrario perturbaciones ya cuando antes de la hilatura el contenido en elementos de bajo peso molecular en la masa fundida sobrepasa de 6 - 7 %.



El estiraje liso con máxima relación del estirado requiere por el contrario ya una limitación del contenido de monómeros a 3 - 4 %. El contenido inevitable en porciones de bajo peso molecular en las masas polímeras fundidas de ácidos  $\omega$ -aminocarboxílicos o de sus lactamas y derivados generadores de poliamidas, ha hecho hasta ahora imposible el hilar estas masas fundidas en sedas poliamídicas de títulos finos en una salida continua de la masa. Como ya se ha indicado, existe ciertamente un procedimiento para el hilado directo de masas fundidas de poliamida a base de ácidos  $\omega$ -aminocarboxílicos en hilos de gruesos títulos, como los que se necesitan para la producción de cerdas, alambres, etc., En estos hilos relativamente gruesos se ha comprobado ser tolerable un contenido de 8 a 15 % en porciones de bajo peso molecular. Pero es muy distinto el caso cuando se trata de hilos de títulos finos como los que se necesitan por ejemplo al tratarse de sedas para la fabricación de medias y otros tejidos textiles y géneros de punto. Aquí es imprescindible el eliminar las porciones de bajo peso molecular. Esta eliminación se ha hecho hasta ahora por extracción. Para esto se ha debido modelar en una cinta la masa polímera fundida, enfriarla y triturarla, y después de la extracción se ha tenido que secar nuevamente el material húmedo hasta quedar prácticamente privado de agua. Se ha intentado también suprimir estas largas y complicadas operaciones eliminando por destilación al vacío las porciones monómeras del recipiente de polimerización o de un depósito acoplado después. Sin embargo, por este método solo se ha logrado rebajar el contenido de monómeros a unos 4 - 5 %. Además del éxito de la evacuación se ha anulado casi por completo por la nueva formación debida al equilibrio, de otros 2 a 3 % de monómeros en conformidad con el tiempo de permanencia.



4. -

relativamente grande en las tuberías para la masa fundida desde el recipiente de polimerización o desde el recipiente intermedio sometido al vacío hasta los cabezales de hilatura y en estos mismos. Con esto las porciones de bajo peso molecular volían a adquirir un valor que ocasionaba perturbaciones graves en la hilatura y en el estiraje inmediato de la seda.

El objeto del presente invento es un procedimiento que elimina en tal grado las porciones de bajo peso molecular que ahora se hace posible hilar las masas fundidas poliamídicas a base de ácidos  $\omega$ -aminocarboxílicos o sus lactamas, directamente, esto es conservando el estado fluido, en hilos de todos los espesores hasta por bajo de los títulos más finos usuales hasta el presente en las sedas para medias. La eliminación de los monómeros es tan radical que tampoco se dificulta el siguiente proceso de estiraje. En el procedimiento según el invento la eliminación de los elementos de bajo peso molecular se realiza por evaporación en capa delgada, con lo cual ya no es necesario imprescindiblemente el empleo de vacío. Ha tenido un efecto decisivo el conocimiento de que la eliminación de los elementos volátiles solo es completamente eficaz cuando se realiza inmediatamente por delante de la boquilla de hilatura, esto es, en el mismo cabezal de hilación, para dejar a la masa líquida solo un mínimo de tiempo para volver a formar elementos monómeros.

La velocidad relativamente grande con que se vuelven a formar las porciones de bajo peso molecular a las temperaturas de  $250^{\circ}$  -  $280^{\circ}$  C reinantes ordinariamente en el grupo de bombas de hilatura, requiere medidas especiales para que la evaporación de las porciones de bajo peso molecular se realice con esencialmente mayor rapidez que su nueva formación del polímero.



rizado. En el nuevo procedimiento esto se logra gracias al prin-  
 cipio de la evaporación en capa delgada. Como es sabido, la ve-  
 locidad de evaporación de un líquido puede aumentarse esencial-  
 mente cuando la sustancia se extiende en capa delgada sobre una  
 superficie grande calentada. Ciertamente que en el caso actual  
 no se trata de un líquido sencillo, sino de un sistema complica-  
 do de varias sustancias, en el que está disuelta una cantidad  
 relativamente pequeña de elementos volátiles en un gran espesor  
 de masa poliamídica fundida, espesa y no volátil. En estos ca-  
 sos se presentan por regla general complicaciones, ya que la ve-  
 locidad de evaporación se afecta por procesos complicados de di-  
 fusión y por fenómenos superficiales de coesión y limitación en  
 un grado imprevisible. Tanto más admirable ha sido el descubri-  
 miento de que extendiendo fuertemente la masa poliamídica trata-  
 da, en forma de una delgada película sobre una superficie calen-  
 tada, se pueda acelerar tanto la evaporación de los elementos  
 de bajo peso molecular, que se pueda considerar como desprecia-  
 ble prácticamente su nueva formación del polímero durante la per-  
 manencia sobre el evaporador en capa delgada.

Este evaporador en capa delgada para la práctica del pro-  
 cedimiento puede construirse de diversa forma. Una forma posi-  
 ble de ejecución se presenta en la figura II. Se indica por -1-  
 la bomba de elevación al evaporador en capa delgada, por -2-  
 la superficie calentada de dicho evaporador, y por -3- la bomba  
 de elevación al bloque de boquillas. En -4- penetra el gas air-  
 culante bombeado en el cabezal evaporador y en -5- se evacuan  
 del aparato las porciones de bajo peso molecular. La parte su-  
 perior cónica ha dado muy buenos resultados en esta forma de  
 ejecución para poder distribuir uniformemente y en capa delgada  
 la masa fundida sobre toda la superficie. Naturalmente que la



práctica del procedimiento no se limita a esta forma de ejecución. Pueden utilizarse todos los dispositivos adecuados para someter a un proceso de evaporación una masa poliamídica fundida en estado finamente dividido sobre una superficie calentada, proceso en el cual escapan de la masa polímera los elementos volátiles. Así el evaporador en capa delgada puede por ejemplo construirse también en forma de tubos concéntricos, en forma de una bola, de un cono sencillo, de un cono doble, etc. Para la distribución uniforme de la masa fundida puede emplearse una boquilla de varios orificios, una rendija anular, o también un disco rotatorio que extienda el producto sobre la cara interior de un tubo calentado. Como material para la superficie calentada puede emplearse acero cromado o inoxidable, cristal o material cerámico. Es conveniente hacer lo más lisa posible la superficie del evaporador en capa delgada, por ejemplo pulimentar la superficie metálica para que la película fundida pueda fácilmente fluir. El caldeo del evaporador puede realizarse directamente por electricidad, mediante un líquido calentador o su vapor, o también mediante calefacción por inducción. Se puede también renunciar a todo caldeo de la superficie del evaporador y calentar directamente la película de masa fundida por caldeo de alta frecuencia o de rayos ultrarrojos. Para garantizar la eliminación suficiente de los elementos volátiles y por otra parte no dejar que la masa poliamídica se detenga innecesariamente sobre el evaporador, con lo cual en ciertas circunstancias podrían presentarse en la misma algunos perjuicios, es necesario conceder exactamente el tiempo de permanencia de la masa y las condiciones de la presión y de la temperatura respecto a las relaciones superficiales del evaporador. Los siguientes ejemplos numéricos servirán para explicar esto:



Sobre un evaporador de capa delgada de la construcción correspondiente a la figura 2, de 1500 cm<sup>2</sup> de superficie activa se entregó una masa poliamídica fundida con 10,5 % de porciones de bajo peso molecular a distinta velocidad y se trató a la presión atmosférica con una corriente de nitrógeno previamente calentada. El contenido de monómeros de la seda hilada fué con una velocidad de

	3	g/min.	2,8	%
10	10	g/min.	3,7	%
	30	g/min.	7,4	%

La evaporación de la capa delgada puede efectuarse a cualquier presión. El trabajo resulta muy sencillo a la presión atmosférica o a una pequeña sobrepresión, utilizándose una corriente de gas inerte, que puede preferentemente calentarse de antemano, como medio de circulación para el producto de bajo peso molecular que se ha de evaporar. El gas inerte, preferentemente nitrógeno, se conduce nuevamente al aparato en circulación después de separar las porciones volátiles. Reduciendo la presión en el evaporador puede acelerarse notablemente la evaporación de las porciones de bajo peso molecular, de suerte que con el gasto dado de las bombas, la superficie activa del evaporador puede hacerse relativamente pequeño, para lograr la misma capacidad de un evaporador a presión normal. Hasta presiones superiores a 0,1 mm Hg se recomienda también, al trabajar el vacío, el empleo de un gas inerte protector, para evitar perjuicios oxidantes en la masa fundida. Con presiones todavía más bajas, esta medida es innecesaria.

Se ha comprobado también ser muy importante el disponer una segunda superficie frente al evaporador, concéntrica y pa-



ralela, a una pequeña distancia de unos pocos milímetros. Esta segunda superficie puede calentarse o enfriarse, pero nunca por bajo del punto de fusión de las porciones de bajo peso molecular, pues de lo contrario éstas se depositarían allí y obstruirían la estrecha rendija. El trabajo con contrasuperficie enfriada resulta muy eficaz cuando se trabaja con presiones bajas de  $10^{-1}$  a  $10^{-5}$  mm. Hg. Pero en estas condiciones extremas se presentan fácilmente alteraciones en la masa poliamídica, como formación de espuma o aumentos de la viscosidad, las cuales podrían hacer peligrar la facultad de hilatura de la masa.

Con el método normal de trabajo con el evaporador de capa delgada esto es a presión normal o vacío moderado, no se origina ninguna formación perturbadora de espumas o de burbujas y el aumento de viscosidad de la masa, que por lo demás siempre se habrá de observar, y el de la viscosidad de la disolución de la poliamida, se mantiene dentro de límites que de ningún modo impidan su ulterior elaboración. Normalmente la verdadera viscosidad (I. V.) de una poliamida, que entra en el evaporador con un coeficiente I. V de 1,0 aumenta hasta la salida de la boquilla, a 1,05 - 1,10. Aproximadamente en el mismo grado porcentual varía la viscosidad de la masa fundida de la poliamida.

Los vapores de los elementos de bajo peso molecular por el gas inerte circulante o por la bomba neumática, se condensan en un refrigerante y se obtienen en estado tan puro, que pueden inmediatamente introducirse de nuevo para la polimerización.

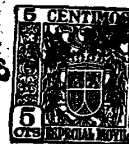
La práctica del nuevo procedimiento de hilatura directa se realiza según la figura I de modo que la masa polimérica fundida, incluidos 8 - 15 % de porciones de bajo peso molecular, tal como se produce según uno de los métodos conocidos, de un ácido  $\omega$ -aminocarboxílico, o de uno de sus derivados generado



res de poliamidas, se lleva desde uno o varios autoclaves -1- de la figura I o desde un tubo para polimerización continua a un recipiente compensador -2- y desde aquí se conduce a los cabezales de hilatura -4- por tuberías distribuidoras -3- el número correspondiente a los puestos de hilatura. A las tuberías distribuidoras para los cabezales de hilatura, que se calientan a una temperatura un poco superior al punto de fusión de la correspondiente poliamida, corre la masa fundida en pendiente hacia la bomba elevadora del evaporador de capa delgada. Se ha comprobado ser muy conveniente el método de trabajo en que, con auxilio de un número algo grande de pequeños autoclaves por ejemplo de 6, que se vacían a intervalos reguladores de 4 horas, se provee de masa fundida el depósito de aprovisionamiento -2-. Así se consiguen productos más homogéneos por lo que respecta al grado de polimerización y al contenido en porciones de bajo peso molecular, con lo que se mejora esencialmente el servicio del evaporador y la seguridad de la hilatura.

La temperatura del evaporador de capa delgada se ajusta preferentemente 30° por encima del punto de fusión de la poliamida que se ha de hilar, pero nunca por encima de los 280°, pues por encima de esta temperatura se presentan fenómenos perturbadores de descomposición. La cantidad bombeada correspondiente al título de hilatura, se ajusta en las bombas -1- y -3- de la figura II, con lo cual con la superficie dada del evaporador, se determina exactamente el tiempo de permanencia de la masa fundida. La eliminación de los elementos volátiles hasta el grado requerido se ajusta regulando la velocidad de corriente del gas circulante o de la presión a que se trabaja con vacío.

Después de abandonar al evaporador, la masa fundida se acumula en el espacio -6- en forma de embudo de la figura II, por encima



de la bomba de hilatura. El peso de masa siempre allí existente se limita a un mínimo y preferentemente no deberá contener más reserva de la correspondiente a media hora de hilatura.

5 Gracias al procedimiento según el invento se hace posible eliminar en tan alto grado los elementos volátiles de las masas poliamídicas a base de ácidos  $\omega$ -aminocarboxílicos, que tam-  
10 bién es posible hilar sedas poliamídicas de títulos finos, como seda para medias, tejidos de seda y seda de cordoncillo para llantas, directamente desde la masa del recipiente de polimeri-  
15 zación, evitando todo estado intermedio sólido. El proceso puede verificarse de modo continuo, introduciendo en los aparatos de hilado directo la materia prima monómera necesaria para que el proceso continuo de hilatura no se interrumpa en ningún momen-  
20 to. La concordancia de la velocidad de polimerización con la capacidad de la máquina hiladora resulta entonces una cuestión simple de las dimensiones de los aparatos. Como ventaja esencial del procedimiento según el invento, junto con la simplificación del proceso técnico, debe mirarse ante todo el hecho de que la materia prima monómera relativamente insensible se introduce en los aparatos de hilatura directa cerrados y abandona a éstos ya como cuerpo completamente modelado y hasta este punto no tiene oportunidad de ponerse en contacto con el aire atmosférico, con polvo o con otras fuentes de suciedades. Gracias a estar el pro-  
25 ceso de este modo encerrado y a la continuidad ya indicada del procedimiento queda libre el camino para llegar a fibras poliamídicas más homogéneas y mejores para sus aplicaciones textiles.

#### Ejemplos de ejecución.-

1./ En un tubo de reacción calentado a 250° se introdu-  
ce una mezcla de 90 % de  $\epsilon$ -caprolactamo y 10 % de agua, a la



que se agregan todavía 0,4 % de ácido sebacínico como medio dis-  
ruptor de cadenas, con alimentación continua mediante una bomba.  
La reacción se realiza con exclusión de oxígeno y se regula de  
modo que el tiempo de permanencia de la masa fundida en el tubo  
de reacción sea de 15 horas. De la parte inferior del tubo la  
masa polímera que todavía contiene 12 a 15 % de porciones de ba-  
jo peso molecular, se bombea a un recipiente intermedio calenta-  
do a 240° y desde aquí se distribuye a doce cabezales de hila-  
tura de una máquina hiladora. Los cabezales de hilatura están  
provistos de evaporadores de capa delgada en conformidad con  
la figura II, cada uno con una superficie de 1500 cm<sup>2</sup> y calen-  
tados a 250° C. La bomba elevadora y la bomba de hilatura se  
ajustan a un rendimiento de 11 g/min. Con una presión de 15 cm  
de la columna de agua se expulsan los elementos volátiles con  
nitrógeno calentado de antemano a 250° C. La seda hilada en  
12 puestos de hilatura, con título, sin estirar, de 105 din.  
presenta un contenido de porciones de bajo peso molecular entre  
3 y 4 % e inmediatamente se estiró en una relación de 1 : 3,5.

2./ En recipientes de presión cerrados según -1- de la  
figura I, se calentaron durante 12 horas 80 partes de  $\epsilon$ -capro-  
lactamo y 20 partes de sebacinato de Hexametilenodiamina a 250°  
255° con exclusión del oxígeno. La masa polímera se impidió des-  
de los autoclaves a un intervalo de 4 horas cada uno y median-  
te nitrógeno al recipiente compensador, desde el cual dicha ma-  
sa corrió a los cabezales de hilatura de una máquina hiladora  
de 12 puestos de hilar. Dicha masa fundida, que todavía conte-  
nía 9 a 11% de porciones de bajo peso molecular, se distribuyó  
mediante la bomba elevadora y con una velocidad de 56 g/min.  
sobre un evaporador de capa delgada constituido por tubos con  
céntricos de una superficie cada uno de 450 cm<sup>2</sup>. Ambos tubos



se calentaron a 245-250°. Con una presión de  $10^{-2}$  mm Hg se eliminaron de la masa las porciones de bajo peso molecular, en tal grado que manteniendo un peso de 150 - 180 g se pudo hilar una seda de 1200 din. sin estirar con un contenido de porciones de bajo peso molecular de 1,5 a 2,5 %.

5 3./ En un aparato según la figura 1 se polimerizó la mezcla de 60 partes de caprolactamo, 30 partes de endometilencolactamo, 10 partes de agua y 0,4 partes de ácido sebacínico con exclusión del oxígeno, durante 10 horas a 250-255° e inmediatamente se impelió la masa fundida a un depósito compensador calentado. Desde aquí dicha masa se llevó por tuberías calentadas a 240° a los cabezales de una máquina de hilatura de 12 puestos. Los cabezales de hilatura estaban provistos de evaporadores de capa delgada según la figura II, cada uno con una superficie de 800 cm<sup>2</sup>, sobre los cuales se extendió el material de hilatura uniformemente por medio de la bomba elevadora y la boquilla distribuidora. Con una capacidad de elevación de 11 g/min. el tiempo de permanencia de la masa fundida en el evaporador fue de 15 a 18 min. Con una presión de 300 mm Hg y con barrido por nitrógeno, las porciones volátiles se separaron por destilación a 260° en tal proporción que la seda hilada contenía por término medio de 2,2 a 2,8 % de porciones volátiles.

N O T A

25 La presente patente de Invención, consta de las siguientes reivindicaciones:

1. - Procedimiento de hilatura para poliamidas a base de ácidos  $\omega$ -aminocarboxílicos o de sus derivados generadores de

193456



15. -

16

5 poliamidas o de sus lactamas que están privados de porciones perturbadoras de bajo peso molecular, caracterizado porque primeramente se polimeriza en una corriente ininterrumpida de masa fundida, luego se eliminan las porciones de bajo peso molecular por evaporación en capa delgada y luego inmediatamente se hila.

2. - Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque la evaporación de las porciones de bajo peso molecular se realiza al vacío.

10 3. - Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque la evaporación de las porciones volátiles se realiza a presión atmosférica en una corriente de gas inerte.

4. - Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque la evaporación de las porciones volátiles se realiza a pequeña sobrepresión en una corriente de gas inerte.

15 5. - Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 3 y 4, caracterizado porque como gas inerte se emplea nitrógeno.

20 6. - Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque la evaporación de las porciones volátiles se realiza a una temperatura 30° superior al punto de fusión de la correspondiente poliamida.

7. - Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque el peso de masa fundida en el cabezal de hilatura se limita a un mínimo.

25 8. - Procedimiento de hilatura para poliamidas a base de ácidos ω-aminocarboxílicos -

Según se describe y reivindica en esta memoria descriptiva, se ilustra con los dibujos que se acompañan y consta de trece hojas, foliadas y escritas por una sola de sus caras.

Madrid, a 16 JUN. 1950

193450

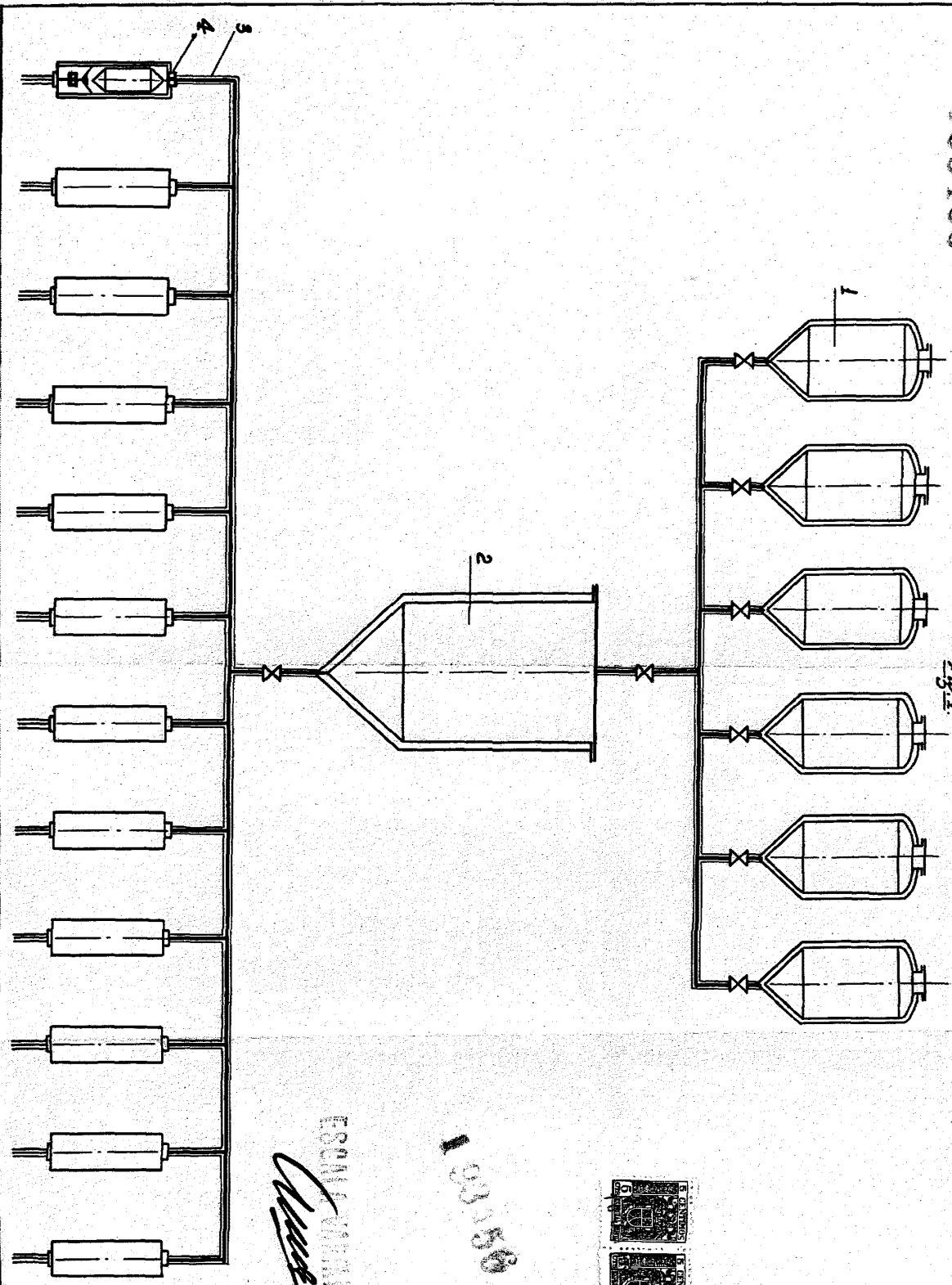
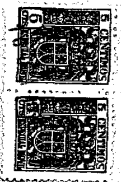


Fig. 1

ESCHENKUNDE  
*W. W. W.*

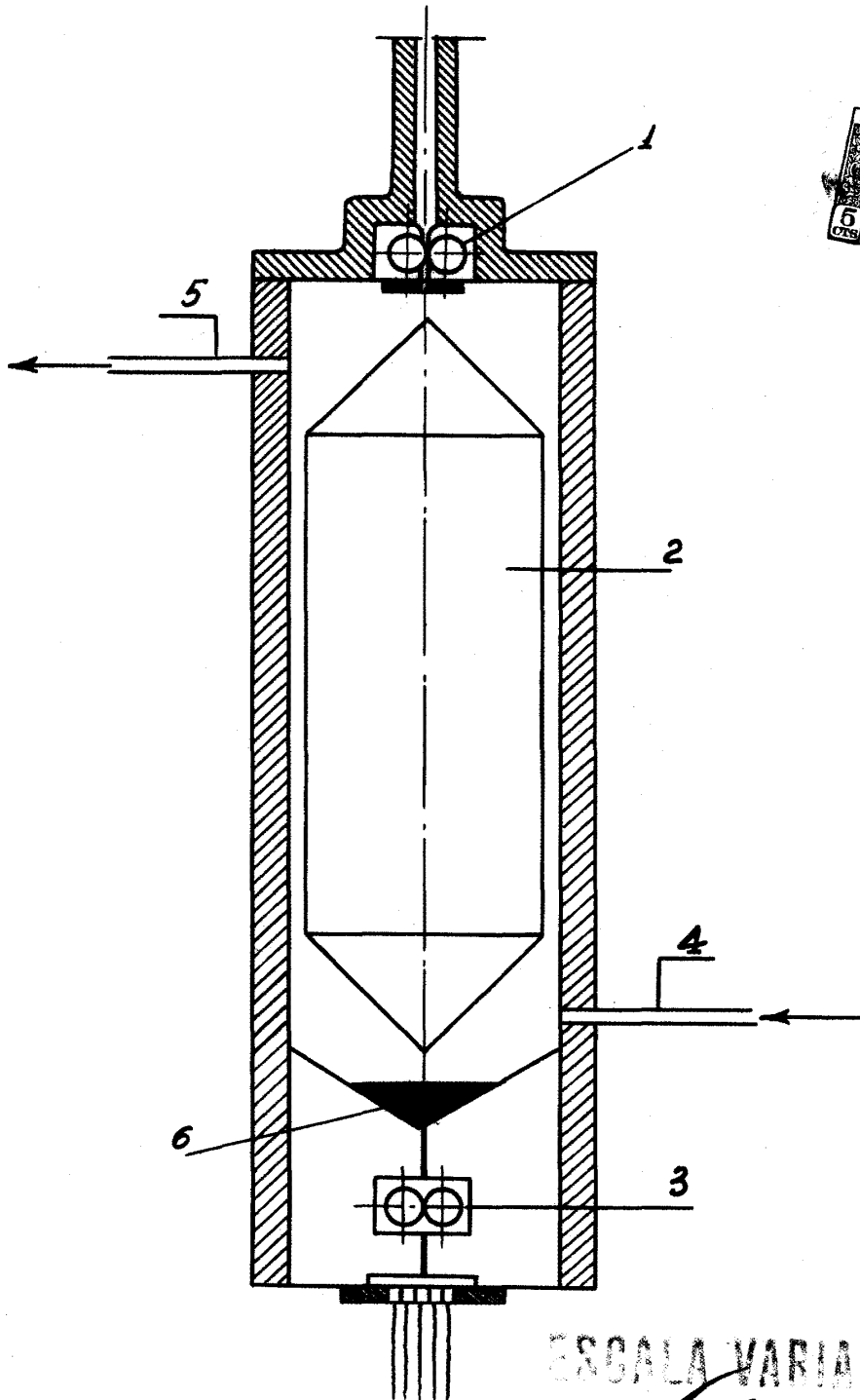
1 037 150



193456

193456

Fig. 2.



ESCALA VARIABLE

*Alvarez*