

267344



267344

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

HANS J. ZIMMER VERFAHRENSTECHNIK

de nacionalidad alemana, con domicilio en
Borsigallee 1-7, Frankfurt am Main (Repú-
blica Federal de Alemania), relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE HILOS
TEXTILES PARTIENDO DE CAPROLACTAMA POLIME-
RIZADO".

=====
Inventores: Hans Joachim Zimmer, Dr. Dietrich
Natus, Hans-Ferdinand Geisler, Helmut
Langanke.

26 7344



MEMORIA DESCRIPTIVA

=====

5. Este invento se refiere a un procedimiento para la producción de hilos textiles y productos similares con propiedades mejoradas, por polimerización continua de caprolactama, hilando el polímero a continuación.

10. Es conocido polimerizar de manera continua caprolactama agregando cantidades pequeñas de agua y ácidos, y también es conocido fundir de manera continua polímero sólido, en forma de polvo o granulado, e hilarlo. La posibilidad --de evidente interés económico-- de enlazar directamente la polimerización continua con el subsiguiente hilado del polímero para la producción de hilos textiles continuos ha resultado hasta el presente impracticable. La razón es que durante el proceso de hilado el polímero tiene un contenido demasiado alto de substancias de peso molecular bajo y que estas substancias todavía exudan del hilado después del estirado. - -

15.

20. Para obtener un producto de calidad superior desde el punto de vista tecnológico, es preciso reducir considerablemente la proporción de compuestos de peso molecular bajo, el contenido de los cuales en el polímero queda determinado por el llamado extracto soluble en agua. Después de la polimerización la parte soluble en agua es aproximadamente del 10% y se compone aproximadamente de

25. 60% de caprolactama monómero y aproximadamente 40% de oligómeros de caprolactama. Los datos en % que en lo sucesivo se indican, deben entenderse siempre en por cientos en peso. Por razón de un equilibrio dependiente de

26 7344



30. la temperatura entre los compuestos de peso molecular alto y los de peso molecular bajo, en los materiales fundidos de poliamida a base de caprolactama resulta que los compuestos de peso molecular bajo se forman de nuevo después de su eliminación. - - - - -

35. Para obtener del material polímero hilos de resistencia aprovechable y valores de elasticidad apropiados, la proporción de sustancias de peso molecular bajo en la fibra hilada no debe exceder del 2%. A tal fin es conocido extraer con agua el polímero finamente desmenuzado (por ejemplo en forma de granulado), o des-

40. tilar al vacío las sustancias de peso molecular bajo del material fundido, empleando si es necesario gases inertes, tales como nitrógeno, ácido carbónico o vapor de agua. Al fundir nuevamente granulados tratados de tal manera, o al someter un material extraído de la manera

45. descrita a temperaturas elevadas, por ejemplo durante el proceso de hilado, se establece de nuevo después de poco tiempo en el material fundido el equilibrio entre las sustancias de peso molecular alto y las de peso molecular bajo, y vuelve a subir el contenido de extracto.

50. Por eso, mediante una construcción especial de la cabeza de hilar, se había ya ensayado reducir lo más posible el tiempo de paso del polímero extraído. - - - - -

55. La única posibilidad que se tenía con los métodos conocidos, era producir hilos textiles con una viscosidad relativamente baja y, por consiguiente, con valores de resistencia reducidos. Además, antes de su transformación definitiva en productos acabados, había que

267344



60. lavar las fibras para reducir a un valor admisible la proporción de substancias perjudiciales de peso molecular bajo. De la misma manera se procede también en un procedimiento conocido, según el cual después del proceso de evacuado y/o de fusión del granulado lavado se almacena éste durante algún tiempo en estado fundido a una temperatura que solo excede ligeramente el punto de fusión del producto, sometiéndose el material fundido a la temperatura de hilar necesaria en el propio equipo de hilar. -

70. Se ha comprobado que con la extracción al vacío el polímero queda en el extracto con otra proporción de monómeros a oligómeros. Al vacío destila preferentemente el material monómero, así que los oligómeros quedan de manera predominante en el material fundido. Esta proporción más perjudicial entre los componentes del extracto influye desfavorablemente sobre hilos producidos a partir del material fundido, los cuales resultan frágiles y no pueden ser estirados sin dificultades cuando la proporción de oligómeros predomina en el extracto. - - - - -

80. Con el procedimiento según la invención es posible hilar directamente el caprolactama polimerizado de manera continua, sin que sea necesario producir primeramente granulos, lavarlos, secarlos y nuevamente fundirlos. Con el procedimiento según la invención se produce simultáneamente a base de caprolactama polímero un material de fibras, que tiene altos valores de elasticidad y resistencia y que puede ser transformado en hilos de cordón con el fin de emplearlos en las cubiertas de automóviles. Las fibras producidas por el procedimiento de este invento no necesitan ser lavadas otra vez. Además, este procedimiento

85.

26 7344



ofrece posibilidades de variación entre límites amplios y también de producir hilos textiles con las propiedades que en cada caso sean necesarias dentro de sus campos de utilización. - - - - -

95. Según la invención, para producir una poliamida pobre en extracto, a base de caprolactama con alta proporción de monómeros a oligómeros en dicho extracto, se reduce el contenido de sustancias extraentes solubles en agua por evacuación repetida del material fundido y después de cada evacuación, la proporción de equilibrio perturbada entre monómeros y oligómeros en el extracto soluble en agua del material fundido, se vuelve a subir por tratamiento

100. térmico. Se ha comprobado que el contenido de oligómeros relativamente alto en el polímero se reduce por el tratamiento térmico a favor del contenido de monómeros, debido a relaciones interiores todavía no aclaradas. Pero simultáneamente también vuelve a subir el contenido total de sustancias extraentes solubles en agua, y por lo tanto también la suma de monómeros y oligómeros. - - - - -

Además, se ha encontrado que la viscosidad del polímero extraído al vacío, se puede elevar todavía más por el subsiguiente tratamiento térmico. - - - - -

110. Según la invención, para la producción de las fibras desecadas conteniendo poco extracto, son necesarios por lo menos dos tratamientos al vacío, cada uno con el subsiguiente tratamiento térmico, completándose y terminándose el último tratamiento térmico por medio del hilado del material

115. fundido. - - - - -

267344



120. Un polímero obtenido por polimerización a presiones entre 10 y 30 atmósferas, preferentemente 20 atmósferas, y a temperaturas entre 240 y 300° C, partiendo de caprolactama fundido con adición de pequeñas cantidades de agua y ácido, y con un tiempo de 15 a 25 horas, tiene generalmente un contenido de 10% de substancias extraentes solubles en agua. Estas, en cambio, se componen de 70% de monómeros y de 30% de oligómeros. Tal polímero de lactama, según el procedimiento de este invento, se libera del agua acompañante y de la mayoría de las substancias extraentes solubles en agua sometiénolo primeramente a un vacío de menos de 0,6 torr, preferentemente 0,3 - 0,5 torr., y a temperaturas de 240 - 270° C. El tiempo de paso por la fase de vacío es aproximadamente 15 - 100 minutos. - - - - -
- 125.
- 130.

135. Así se obtiene un polímero que solo contiene aproximadamente 1,5% de substancias extraentes. El extracto se compone de más de 90% de oligómeros. Durante el primer tratamiento térmico realizado a continuación el contenido de extracto vuelve a subir aproximadamente a 3 - 5 % y al mismo tiempo la proporción entre los monómeros y oligómeros se acerca a la del equilibrio y es aproximadamente de 1 : 1. Según el invento el tratamiento térmico consiste en someter el polímero de lactama a temperaturas de 240 - 300° C por un tiempo de 1 a 4 horas, preferentemente 1,5 - 3,5 horas. El tratamiento térmico se puede realizar en tubos o en recipientes totalmente llenos o bien bajo un gas inerte, por ejemplo nitrógeno. Dentro del tratamiento térmico
- 140.
145. la presión no es un factor decisivo. Puede realizarse



150. tanto a presión reducida como a presión moderadamente elevada. De importancia particular es la posibilidad de combinar el tratamiento térmico con la correspondiente fase de vacío precedente, de manera que el material fundido evacuado quede en el fondo del evaporador al vacío, a las temperaturas mencionadas durante el tiempo necesario. - - - - -

155. El polímero obtenido después de una sola evacuación y del tratamiento térmico subsiguiente, tiene sin duda aproximadamente la proporción natural deseada de monómeros a oligómeros, pero la proporción total de estas substancias extraentes solubles en agua es todavía demasiado alta para una producción de hilos de la calidad deseada. Según el procedimiento de este invento, este

160. polímero con un contenido de extracto entre 3 y 5 % se evacua después de nuevo bajo las mismas condiciones que durante la primera fase de vacío, resultando un producto casi completamente libre de agua con un contenido de extracto de aproximadamente 1 % que se compone casi to-

165. talmente de oligómeros. La viscosidad de solución relativa en ácido sulfúrico—que en lo sucesivo será llamado abreviadamente viscosidad— con valores de 2,5 - 2,6 corresponde exactamente a la concentración del ácido agregado con fines de estabilización, y permanece también

170. constante durante el tratamiento térmico que sigue otra vez. Es recomendable combinar este segundo tratamiento térmico directamente con el proceso de hilado. El tiempo de paso por el fondo del evaporador al vacío, por los tubos y por la cabeza de hilar tiene que elegirse de ma-

175. nera que el polímero quede sometido nuevamente a un tra-



257344

180. tamiento térmico con temperaturas entre 240 - 300° C, por un tiempo de 1 a 4 horas. Al someter el polímero de lactama con un contenido de agua muy bajo a dichas temperaturas elevadas, el contenido de extracto no sube mucho y no excede del límite de aproximadamente 2,5 % admisible para el proceso de hilado. Pero al mismo tiempo sube considerablemente el contenido de monómeros a cuenta de los oligómeros, y la proporción entre los monómeros y los oligómeros se vuelve a aproximar al equilibrio de 6 : 4. - - - - -

185.

190. Por el procedimiento según la invención, con las repetidas operaciones de tratamiento al vacío y de tratamiento térmico, en combinación con la polimerización continua conocida, se puede producir e hilar un polímero de alta calidad, con un contenido de monómeros de 0,5 - 1,5 % y con un contenido de extracto total de aproximadamente 2,5 %. Los hilos obtenidos con este producto permiten un buen estirado. - - - - -

195. Tal como se ha indicado al principio, no es necesario lavar y secar adicionalmente los hilos continuos producidos por el procedimiento según la invención, antes de su tratamiento ulterior. Después de su preparación textil usual, los hilos quedan listos para su transformación en productos finales en las fábricas correspondientes. El procedimiento, que es continuo desde la polimerización hasta el hilado, permite una producción de hilos de calidad extraordinaria y de gran regularidad, así como la completa automatización del mismo.

200.

Los ejemplos siguientes, derivados de la prác-

26 7344



205. tica, sirven para explicar el procedimiento con mas detalle

Ejemplo 1:

210. Se funde el caprolactama a 80° C y se mezcla a la misma temperatura en un mezclador con 0,4 % agua y 0,6 % ácido adipínico. Una bomba de émbolo impulsa continuamente este producto preparado hacia un serpentín, en donde permanece el material bajo una presión de 20 atmósferas a una temperatura de aproximadamente 256° C por un tiempo de 18 horas. El polímero tiene una viscosidad de solución en ácido sulfúrico de 2,0; contiene todavía agua de polimerización y se compone de 90% de polímeros y de aproximadamente 6 % de monómeros y 4% de oligómeros. A partir de la polimerización, una bomba de tornillo transporta el producto directamente a un evaporador al vacío en capas delgadas. En el primer tratamiento al vacío, usando temperaturas medias de 260° C, un tiempo de paso de 30 minutos y un vacío de aproximadamente 0,4 torr, destilan agua, monómeros y un poco de oligómeros. - - - - -

225. Después, la viscosidad tiene que ascender a aproximadamente 2,3. El polímero está prácticamente libre de agua y contiene todavía 1,8 % de extracto, que se compone de 95% de oligómeros. Entonces se deja el material fundido en un recipiente intermedio, calentado a 250 - 260° C, durante un período de 4 horas. Por encima del nivel del material fundido se introduce nitrógeno con fines de lavado y después este nitrógeno cargado con vapor de monómeros sale hacia un condensador. Durante este primer tratamiento térmico se verifica una polimerización ulterior, resultando después del tiempo de paso, con una viscosidad de aproximadamente 4 % (60% de monómeros, 40%

230.

207344



235. de oligómeros). El segundo tratamiento al vacío, durante un tiempo de 30 minutos, a 0,3 torr y a temperaturas entre 250 - 260° C, reduce el contenido de extracto a aproximadamente 1,5 %. Este extracto se compone casi completamente de oligómeros. El producto está libre de agua. Con los valores de 2,5 - 2-6 la viscosidad corresponde exactamente a la concentración del ácido de estabilización y se mantiene constante durante el segundo tratamiento térmico. - - - - -

245. Para realizar éste, el polímero pasa por la tubería y la cabeza de hilar a una temperatura de 260° C por un tiempo de una hora y entonces es hilado a esta temperatura. El hilo producido tiene 2,1 % de extracto con la proporción natural entre los monómeros y oligómeros. El polímero es particularmente homogéneo y tiene una distribución favorable de pesos moleculares. Los hilos producidos del polímero tienen las calidades necesarias para ser estirados satisfactoriamente y como resultado se obtuvieron resistencias a la rotura de 6,2 gramos/denier con 26% de alargamiento a rotura. Se trataba de hilo rizado de un título de 70/30 denier. - - - - -

250. Ejemplo 2:

255. Para la producción de seda de cordón de alta resistencia, hilando directamente caprolactama polimerizado de manera continua, se procede en esencia según el ejemplo 1, pero con las diferencias siguientes: - - - - -

260. El producto preparado de polimerización consiste en caprolactama con 0,4 % de agua y 0,3 % de ácido acético. El polímero tiene 10 % de extracto de composición normal y una viscosidad de 2,8, que asciende a 3,0 después

267344



265. del primer tratamiento al vacío, mientras que la porción de extracto desciende a 1,8 % y entonces el producto consiste predominantemente en oligómeros. Durante el primer tratamiento térmico de 2 horas el contenido de sustancias extraentes solubles en agua vuelve a subir a 3,5 %. El extracto tiene la composición normal de 60% de monómero y 40% de oligómero. Después del segundo tratamiento al vacío según las condiciones del primer ejemplo, la viscosidad con un contenido de extracto de aproximadamente 1,5 % alcanza un valor estable de 3,2. - - - - -

275. Después del segundo tratamiento térmico enlazado con el proceso de hilado, se obtuvo una seda de cordón de 840/140 denier, muy regular y pobre de extracto (aproximadamente 2%). Este producto podía estirarse excelentemente y tenía las constantes textiles deseadas de 8,6 gramos/denier con un alargamiento de rotura de 14 -16%

280. Habiendo efectuado la descripción que precede, debe hacerse constar que el objeto de la presente Patente de Invención es el que se refiere en los términos de la primera de las reivindicaciones que siguen, ya sea considerada aisladamente, ya sea en combinación con una o varias de las reivindicaciones restantes. - - - - -

N O T A

Se declaran de propiedad y novedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes:

REIVINDICACIONES
=====

1. Procedimiento para la producción de hilos



26 7344

textiles partiendo de caprolactama polimerizado, basado en evacuar y dejar el polímero fundido a una temperatura superior al punto de fusión, caracterizado por el hecho de que el contenido de sustancias extraentes solubles en agua, se reduce por evacuación repetida del material fundido y porque, después de cada evacuación, la proporción de equilibrio perturbada entre monómeros y oligómeros en el extracto soluble en agua del material fundido, se vuelve a subir por tratamiento térmico. - - - - -

295.

300.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el último tratamiento térmico está combinado con el hilado del polímero. - - -

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que la evacuación del material fundido se realiza bajo un vacío de menos de 0,6 torr, preferentemente de 0,3 a 0,5 torr, a una temperatura de 240 a 270° C y con tiempos de paso de 15 a 100 minutos.

305.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que el tratamiento térmico a temperaturas entre 240 y 300 ° C dura de 1 a 4 horas.

310.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que durante el hilado el contenido de monómero en el polímero es de 0,5 a 2,5% en peso. - - - - -

315.

6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que durante el hilado la proporción de monómero a oligómero está entre 1:6 y 2:1.

267344



7. "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE HILOS
320. TEXTILES PARTIENDO DE CAPROLACTAMA POLIMERIZADO". - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en
la presente memoria que consta de trece hojas foliadas y
mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 29 ABR. 1961

P. A.

Cury