

PALETTE DE NUMERACION
=====

B.N.S. Case Nº B.268

269475



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de fabricación de filamentos de poliamida"

Solicitante: BRITISH NYLON SPINNERS LIMITED,
entidad inglesa, residente en:
Pontypool, Monmouthshire, Inglaterra

Este invento se refiere a perfeccionamientos en, o relativos a la fabricación de filamentos de poliamida, y más especialmente a la filatura en fusión de policaprolactam de peso molecular elevado, en forma de filamentos.

5.



- Por la denominación de poliacaprolactam de peso molecular elevado, se indica, más exactamente, poli- epsilon-caprolactam, de peso molecular suficientemente elevado para poderse hilar en fusión,
5. en forma de filamentos. Esta poliamida, cuya preparación por la polimerización del lactam se describe en la Memoria de la Patente Norteamericana número 2.241.321 (Schlack), se fabricó ya durante la segunda guerra mundial, en Alemania (con la Marca Comercial "Perlon") y en la actualidad se fabrica también
10. en Italia, los Estados Unidos y otros muchos países. Las propiedades del poliacaprolactam son en general análogas a las de la polihexametileno adipamida (descrita en la Memoria de la Patente Norteamericana nº
15. 2.130523 de Carothers) y ambas poliamidas se hilan en fusión en forma de filamentos, adecuados para usos textiles en gran escala; la fusión se realiza en atmósfera de gas inerte para evitar la oxidación. Sin embargo, existe una importante diferencia en el
20. comportamiento químico, dado que la primera poliamida pasa de nuevo al lactam monómero, y a varios polímeros inferiores, cuando se conserva en estado de fusión. Después de que el poliacaprolactam fundido ha alcanzado el equilibrio con estos componentes de
25. bajo peso molecular, la proporción de estos últimos puede ascender al 10% en peso, o a más, Este material de bajo peso molecular hace los filamentos de poliacaprolactam inadecuados para fines textiles y por consiguiente deben eliminarse o por lo menos reducirse
30. al 2% en peso, aproximadamente. Esta operación se



realiza deliberadamente antes de hilar en fusión el polímero, para darle la forma de filamentos, dado que no solamente la presencia de los materiales de bajo peso molecular durante la filatura en fusión es indeseable, sino que además, su eliminación de los filamentos es incómoda. Sin embargo, alrededor del 2% de materiales de bajo peso molecular se forman normalmente cuando el policaprolactam puro se hila en fusión, o más aún si el tiempo durante el cual el polímero permanece fundido es prolongado.

5. El polímero, por tanto, ha de purificarse de tal modo que quede prácticamente libre de dichos materiales antes de la filatura en fusión. Esta purificación puede realizarse por distintos medios, especialmente por vaporización en vacío o extracción, o ambas, y para la extracción completa del material de bajo peso molecular se recomienda a menudo la eliminación con o sin un tratamiento previo en vacío.

10. El procedimiento corriente es, por tanto, extraer el policaprolactam en forma de briznas, con agua caliente y secarlo antes de la filatura en fusión para reducirlo a filamentos, como se describe en la Memoria de la Patente Francesa nº 882.461, con prioridades alemanas fechadas el 18 de junio de 1941 y el 24 de febrero de 1.942. Para la extracción pueden utilizarse también soluciones acuosas, así, las primeras etapas de ésta pueden realizarse con soluciones acuosas de caprolactam, llevando a cabo la etapa final con agua pura.

15. En vista de la gran importancia comer-

30. En vista de la gran importancia comer-



- cial del policaprolactam, se ha realizado una gran labor de investigación sobre la polimerización del lactam monómero y en relación con la despolimerización del polímero resultante. Esta labor ha demostrado que la proporción de material de bajo peso molecular contenido en el policaprolactam fundido, en equilibrio, es mayor, a la vez, al aumentar la temperatura y al ascender el contenido de agua. La presencia de agua, además, acelera la nueva formación de material de peso molecular reducido (ver, por ejemplo, Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 1955, vol. 74, p. 1376, y Zeszyty Naukowe Politechniki Lodzkiej n° 9, Chemia 1955, n° 3, p.17, y también Journal of Polymer Science, vol. 30, fascículo n° 121, Julio 1958, p. 459).
5. Durante muchos años se ha creído necesario secar por completo las briznas de policaprolactam después de haberse lavado. En Alemania durante la guerra, por ejemplo, (ver "Synthetic Fiber Developments in Germany) publicado en 1946 por Textile Research Institute, Inc. pag. 466) las briznas se advierte que se han secado hasta una humedad de 0,15%.
10. La Memoria de la Solicitud Británica n° 676.585 de Inventa A.G. fuer Forschung und Patentverwertung, de 1.949, cita la eliminación completa de agua, y la Memoria de la Patente Británica n° 747.913 de VEB, Thuringisches Kunstfaserwerk "Wilhelm Pieck" Schwarza, del año 1953, cita el "secado perfecto". Aunque de acuerdo con el invento descrito en la Solicitud Británica n° 813.527 de la Farbenfabriken
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

31 JUN 1954

-5- 269475

Bayer, pueden usarse briznas húmedas con un contenido de agua del 10% en peso, esto se debe al parecer a que se secan mientras se funden por medio de una corriente de gas, de tal modo que se obtiene una fusión en seco (ver especialmente las líneas 34 a 36 de la pág. 2 de la mencionada Memoria).

5.

10.

15.

20.

25.

30.

Este invento se funda en el sorprendente descubrimiento de que siempre que se observen determinadas condiciones, durante la filatura en fusión, el secado de las briznas húmedas, puede suprimirse. Es necesario restringir el tiempo durante el cual el policaprolactam permanece fundido, de modo dependiente de la temperatura. El tiempo máximo permisible durante el cual el polímero puede permanecer fundido, se ha comprobado también que depende de la presión del gas inerte en cuya atmósfera se funde el caprolactam, y del número total de grupos libres carbonilo y amina del policaprolactam. En estas condiciones, que se detallaran más adelante, la proporción de material de bajo peso molecular en los filamentos hilados en fusión, resultantes, se comprueba que es aceptable para los fines textiles. Dado que el secado es un proceso costoso, la omisión de la etapa del mismo constituye una ventaja económica importante.

Es, sin embargo, bien conocido que, cuando una substancia se seca, la eliminación de agua resulta más difícil y costosa a medida que la cantidad de agua restante disminuye. La eliminación de los últimos pequeños residuos de agua, produce por tanto las máximas molestias, Por ejemplo, frecuente-



- mente se comprueba que aunque el contenido de agua de las briznas de polianida puede reducirse a 0,25% aproximadamente por medio de un secador de aire caliente, la ulterior eliminación de agua no puede llevarse a cabo a causa del período de tiempo necesario y de la posibilidad de deterioro del polímero por oxidación, sin el empleo de otros medios, por ejemplo un secador de vacío. Así pues las ventajas de este invento se refieren especialmente a los últimos y pequeños residuos de agua. Este invento, por tanto, prevé también la filatura en fusión de briznas de poliacrolectam secas, con un contenido de más de 0,25% de agua.
- 5.
- 10.

- En el curso de la fabricación industrial, las briznas de caprolactam se lavan con agua caliente y si se dejan escurrir libremente pueden contener de 10% a 25% de agua, o también una proporción tan pequeña como 3 a 4%, si se dejan secar durante un tiempo prolongado. Cuando se hallan demasiado húmedas, las briznas tienden a aglomerarse entre sí o a formar pastas, y no pueden vertirse o moverse de modo adecuado para pasarse de un recipiente a otro, y a menudo es conveniente secar las briznas lo bastante para evitar este inconveniente. Puede ser necesario, para este objeto, reducir el contenido de agua de 7 á 12%, pero debe tenerse presente que todas estas cifras indicadas en este párrafo son aproximadas y pueden experimentar variaciones considerables ya que dependen en alto grado del tamaño y de la forma geométrica de las briznas.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



Como antes se indicó, el tiempo durante el cual el policaprolactam permanece fundido en este procedimiento de filatura en fusión, se restringe de un modo dependiente de la temperatura de la filatura en fusión, de la presión del gas inerte presente, y del número total de grupos libres carboxilo y amina del policaprolactam, y numerosos experimentos han demostrado que el tiempo citado puede definirse por la expresión siguiente:

10.
$$t. = 10^4 \cdot e^{(8,75 - 0.035T)} \cdot (P.E)^{-1}$$

en la que

t = tiempo máximo permisible, en minutos, durante el cual el policaprolactam se mantiene en estado de fusión.

15. e = base de los logaritmos naturales

T = temperatura en grados centigrados (variable de 250 a 295°C).

P = presión en atmósferas del gas inerte (variable de 0,5 á 5 atmósferas).

20. E = suma de los grupos libres de amina y carboxilo del policaprolactam fundido, expresada en equivalentes gramo por millón de gramos.

(Nota: Los extremos amina y carboxilo libres, contenidos en el policaprolactam, se determinan por métodos adecuados de titulación.

25. La determinación puede realizarse en una mezcla de polímero obtenida de la masa fundida, o en una muestra de los filamentos obtenidos por extrusión. Puede indicarse, sin embargo,

30. que los valores para los extremos de amina



5. y carbonilo encontrados en el policaprolactam en forma de briznas, con corrientemente adecuados para sustituirse en la expresión anterior ya que, excepto en el caso de polimeros para los cuales la suma de los extremos amina y carboxilo es inferior a 80, el cambio en los valores ocasionados por fusión, puede desprejarse).

10. Consiguientemente, este invento se refiere a un procedimiento para la fabricación de filamentos de poliamida, por fusión de briznas de policaprolactam de peso molecular elevado, a una temperatura de 250°C a 295°C, en una atmósfera de gas inerte y a una presión de 0,5 a 5 atmosferas, y expulsando la poliamida fundida para darle la forma de filamento, caracterizado porque las briznas de policaprolactam se han lavado con agua, pero no se han secado o solo se han secado incompletamente, y contienen más de 0,25% en peso de agua y la poliamida se mantiene en estado de fusión durante un período que, en minutos, no excede del valor de la expresión.

$$10^4 \cdot e^{(8,75 - 0.035T)} (P.E)^{-1}$$

20. en la que los símbolos tienen los significados anteriores.

25. El lavado de las briznas de caprolactam con agua, mencionado en el párrafo anterior, se destina a comprender el empleo de soluciones acuosas para este objeto; así, por ejemplo, una solución acuosa de caprolactam se utiliza a menudo en las primeras etapas del lavado que se termina con ayuda de

30.



- agua pura. El tiempo durante el cual la poliamida se mantiene en una condición fundida, es, ventajosamente, no superior al 80% del período especificado en el párrafo anterior, ya que, como antes se indicó, cuanto más corto sea el período en cuestión, tanto menor será la proporción de material de bajo peso molecular en los filamentos resultantes y se prefiere que la proporción de este material de bajo peso molecular sea inferior al 2% en peso.
- 5.
10. Como ejemplos de gases inertes que impiden la oxidación de la poliamida, figuran nitrógeno, vapor, helio e hidrógeno. El gas inerte, con preferencia, se halla a la presión atmosférica o cerca de ella, pero puede ser superior o inferior a ésta. Se prefiere que el gas inerte sea el vapor a una presión igual a la atmosférica o con una diferencia de 3% con respecto a la misma. Aun cuando la atmósfera de gas inerte proporcionada sea un gas distinto del vapor, por ejemplo nitrógeno, el vapor se hallará en realidad presente, a causa de su evolución cuando se funde el policaprolactam no secado o incompletamente seco.
- 15.
- 20.
25. El procedimiento de este invento puede comprender muy deseablemente el fundir las briznas de policaprolactam de elevado peso molecular, que contienen más del 3,5% de agua, bajo el vapor a presión atmosférica, o con una diferencia del 3% de la misma, entre 265°C y 280°C.
30. Las briznas de policaprolactam empleadas en la aplicación del procedimiento de este in-



-10- 269475

- vento, pueden contener mucho más agua del 0,25% y frecuentemente conviene utilizar sin ulterior secado briznas de policaprolactam con un contenido de agua superior al 3,5% o al 7%, cuando estas briznas se hallan disponibles en el transcurso de la fabricación industrial. Es especialmente deseable utilizar briznas de poliamida que contengan más del 3,5% de agua, pero con una proporción insuficiente para que se aglomeren entre sí o formen una pasta.
- 5.
10. Las briznas de policaprolactam empleadas de acuerdo con este invento, pueden contener auxiliares convencionales tales como deslustradores, tintes, pigmentos y estabilizadores.
- Los ejemplos siguientes, en los que los porcentajes son ponderales, tienen por objeto aclarar este invento, sin limitarlo.
15. EJEMPLO 1 -
- Un policaprolactam que contenga 0,15% de ácido acético y 0,4% de óxido de titanio y posean una viscosidad relativa de 2,63 determinada por el método más adelante indicado, se expulsa a través de una matriz y se enfría en agua para formar escamas de 0,75 mm de diámetro, que se cortan por medio de una cuchilla rotativa, en briznas o virutas de 0,75 mm de longitud. El material de bajo peso molecular contenido en las virutas, asciende, calculado por extracción acuosa, a 9,1%.
- 20.
- 25.
30. La viscosidad relativa del policaprolactam se determina dividiendo la viscosidad de una solución al 1% del polímero en ácido sulfúrico al 96%,



a 25°C, por la viscosidad del mencionado ácido sulfúrico acuoso a la misma temperatura.

5. Las briznas o virutas de policaprolactam se lavan en su propio peso de agua a 90°C, durante una hora, y este lavado se repite otras 5 veces con agua nueva, por cuyo medio la proporción de material de bajo peso molecular se reduce a 0,2% calculado en el polímero en seco. Las briznas o virutas resultantes se hallan a 90°C. Después de dejar que la mayoría del agua adherente escurra, las briznas se comprueba que

10. contienen el 14% de agua. Mediante el análisis se comprueba que la poliamida contiene 40 g de equivalentes de colas de amina y 65 g de equivalentes de colas de carboxi por 10^6 g.

15. Para evitar la decoloración durante el almacenamiento de las virutas o briznas, estas se enfrían a 35°C mediante una corriente de aire frío. Las virutas contienen entonces 9% de agua y circulan libremente al verterlas. Después de transportarse neumáticamente a un depósito de almacenamiento,

20. las virutas tienen una proporción de agua del 7%. Las virutas de policaprolactam se funden bajo vapor a la presión atmosférica, a una temperatura de 270°C en un aparato análogo al representado en la Memoria

25. de la Patente Británica nº 653.757. La poliamida fundida se expulsa en forma de filamentos a una velocidad tal que el período durante el cual la poliamida permanece fundida, es de 30 minutos. El filamento resultante se comprueba que posee una viscosidad relativa de 2,64 y que contiene 1,5 de material

30.



susceptible de extraerse con agua. Después de tensarse por métodos conocidos, estos filamentos se comprueba que son eminentemente adecuados para fines textiles.

5. EJEMPLO 2 -

Se repite el Ejemplo 1, excepto que el ritmo de extrusión se reduce de tal modo que el período durante el cual la poliamida permanece fundida, es de 45 minutos. Los filamentos resultantes se comprueba que contienen 2,2% de material susceptible de extraerse con agua. Después de tensarse en estado sólido, a 4,95 veces su longitud primitiva, los filamentos tienen un denier de 15, una tenacidad de 6,6 g por denier y una extensibilidad a la rotura de 25%.

10. EJEMPLO 3 -

Se lavan del mismo que se describe en el Ejemplo 1 briznas de policaprolactam de una viscosidad relativa de 3,31 y con un contenido de 11,5% de material de bajo peso molecular. Las briznas lavadas contienen 0,3% de material susceptible de extraerse por el agua, (sobre la base del polímero seco).

20. Después del escurrido, las briznas contienen 14% de agua. El contenido de agua se reduce a 12% por centrifugación y, cuando las briznas se han transportado neumáticamente a un depósito de almacenamiento, se comprueba que la humedad ha descendido al 10%.

25. Las briznas de policaprolactam se funden a 270°C bajo una atmósfera de vapor, a una presión

30.



- de 2,25 atmósferas. El policaprolactam fundido contiene 40 g de equivalentes de colas de amina y 40 g de equivalentes de colas de carboxil, por 10^6 g. La poliamida fundida se hila en filamentos a través de una boquilla de 140 orificios; el período durante el cual permanece fundida, es de 23 minutos. La viscosidad relativa de los filamentos es de 3,29; contienen 1,9% de material de bajo peso molecular. Los filamentos expulsados se estiran, en estado sólido, sobre una placa caliente, aproximadamente a 185°C, hasta 5,3 veces su longitud primitiva, siendo de 840 el denier final. Los filamentos resultantes tienen una tenacidad de 8,5 g/denier y una extensibilidad a la ruptura de 16%.
5. de 2,25 atmósferas. El policaprolactam fundido contiene 40 g de equivalentes de colas de amina y 40 g de equivalentes de colas de carboxil, por 10^6 g. La poliamida fundida se hila en filamentos a través de una boquilla de 140 orificios; el período durante el cual permanece fundida, es de 23 minutos. La viscosidad relativa de los filamentos es de 3,29; contienen 1,9% de material de bajo peso molecular. Los filamentos expulsados se estiran, en estado sólido, sobre una placa caliente, aproximadamente a 185°C, hasta 5,3 veces su longitud primitiva, siendo de 840 el denier final. Los filamentos resultantes tienen una tenacidad de 8,5 g/denier y una extensibilidad a la ruptura de 16%.
10. Los filamentos resultantes tienen una tenacidad de 8,5 g/denier y una extensibilidad a la ruptura de 16%.

EJEMPLO 4 -

15. Se repite el Ejemplo 3, excepto que las briznas de caprolactam son una proporción de 10% de agua se secan ulteriormente hasta que solamente contengan 0,3% de agua. Los filamentos obtenidos, presentan buenas propiedades análogas.

EJEMPLO 5 -

20. Este ejemplo se realiza igual que el Ejemplo 3, excepto que la atmósfera de vapor empleada durante la filatura en húmedo, se sustituye por una atmósfera de nitrógeno a la misma presión, o sea 2,25 atmósferas. De este modo, se obtienen filamentos de policaprolactam de propiedades análogas.
25. De este modo, se obtienen filamentos de policaprolactam de propiedades análogas.

N O T A

30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones



-14- 269475

- anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en
5. Inglaterra con fecha 23 de agosto de 1.960, nº 29.081 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20
10. años en España: "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE FILAMENTOS DE POLIAMIDA"; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1ª - Procedimiento de fabricación de filamentos de poliamida, caracterizado por fundirse briznas de policaprolactam de elevado peso molecular, a una temperatura de 250°C, bajo un gas inerte a una presión de 0,5 a 5 atmósferas, y expulsando la poliamida fundida en forma de filamentos, y además, porque las briznas de policaprolactam se han lavado con
20. agua, sin secarse o secándose solo incompletamente, y contienen más de 0,25% en peso de agua, y la poliamida se mantiene en estado fundido durante un período que, en minutos, no excede del valor de la expresión siguiente
25. $10^4 \cdot e^{(8,75 - 0,035T)} (P.E.)^{-1}$
- en la que los símbolos son los antes definidos.
30. 2ª - Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque la temperatura es de 265 á 280°C.
- 3ª - Procedimiento, según reivindicación

269475



-15-

ción 1ª, caracterizado porque las briznas de poliacrolactam contienen más de 3,5% en peso de agua, pero insuficiente para hacer que se aglomeren entre sí o formen una pasta.

5. 4ª - Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque las briznas de caprolactam contienen más del 7% en peso de agua.

10. 5ª - Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 1ª, 2ª, 3ª o 4ª, caracterizado porque el gas inerte es vapor a una presión igual a la atmosférica o que se diferencia de la misma en menos del 3%.

15. 6ª - Procedimiento, según reivindicación 5ª, caracterizado porque la poliamida se mantiene en estado de fusión durante un período no superior al 80% del especificado.

7ª - Procedimiento de fabricación de filamentos de poliamida, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

20. Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara. 3 JUL 1961

Madrid,

BRITISH NYLON SPINNERS LIMITED,

J. GÓMEZ ACEBO Y MORÁN