

321938



PATENTE DE INVENCIÓN

P.D. File 7700-48-NC 88.

Your Order No. FA/21263
=====

321938

Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento para la producción de una poli- ϵ -caproamida de baja viscosidad de fundido y alto peso molecular".

- - - - -

Solicitante: ALLIED CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana, residente en 61 Broadway, New York 6, New York, EE. UU. de A.

- - - - -

Este invento se refiere a policaproamidas de formación de fibras y a hilados de policaproamidas de multifilamentos continuos que se obtienen de la policaproamida.

5. Los hilados de policaproamida, de



- otro modo conocidos como nylon-6, tienen un amplio uso en aplicaciones que se benefician de la alta resistencia, flexibilidad, uniformidad y duración de esos hilados. Son aplicaciones típicas las tiras de gran resistencia como las empleadas en cinturones de seguridad; cubiertas protectoras como las lonas alquitranadas o enceradas; redes; y estructuras reforzadas como cubiertas de neumáticos, bandas de transportadores y correas de transmisión. En estas aplicaciones industriales se están constantemente buscando perfeccionamientos en resistencia puesto que dichos perfeccionamientos o mejoras aumentan la eficacia del hilado en una utilización particular o permiten el uso de menos hilado obteniendo un resultado satisfactorio de comportamiento. Las propiedades específicas del hilado que tienen un interés principal en las mencionadas estructuras textiles son la resistencia final a la tracción, que es la fuerza necesaria para romper el hilado y el índice de tenacidad o cantidad total de esfuerzo necesario para romper el hilado.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.

- En general, es sabido que la tenacidad del hilado de policaproamida puede aumentar estirando el hilado a un estado más alto de orientación molecular. Esta medida, no obstante, produce una disminución en el alargamiento final del hilado que tiende a disminuir el índice de tenacidad. Aún más, los cordones altamente orientados muestran una capacidad de encogimiento aumentada a elevadas temperaturas que, a su vez, puede crear dificultades durante posteriores procesos de fabricación de estructuras reforzadas de
- 25.
 - 30.



- goma. Otra forma de enfrentarse con el problema de encontrar la forma de mejorar la tenacidad de los hilados de policaproamida es emplear polímeros de peso molecular más alto en su producción. No obstante, como el peso molecular de la policaproamida aumenta, hay en general un aumento de viscosidad en el polímero fundido y esto hace que sea más difícil la producción de hilado mediante procedimientos normales de extrusión de fundido. Para reducir su viscosidad, facilitando así la extrusión a través de orificios pequeños de la tobera de hilar, se puede poner el polímero a temperaturas de hilatura superiores a los límites normales de 250° a 290°C, pero en ese caso ocurre la degradación del polímero produciendo un hilado débil, descolorido y nada uniforme.
- 5.
- 10.
- 15.

Este invento proporciona policaproamida de viscosidad de fundido comparativamente baja con relación a su número medio de peso molecular, e hilados de multifilamentos continuos de resistencia mejorada hechos con dicha policaproamida.

20.

En la poli-ε-caproamida lineal formadora de fibra del invento, los grupos finales son todos substancialmente grupos amino primarios y grupos carboxilos; el contenido de grupo amino primario no es superior a 20 miliequivalencias por kilogramo de polímero (expresado en adelante como meq./kg.) y el contenido total de los grupos finales no es superior a 135 meq./kg; teniendo dicha policaproamida una proporción de aumento del logaritmo de su viscosidad Brabender de fundido trazada contra el número de peso

25.

30.



molecular medio del polímero, no por encima de 6×10^{-5} unidades por unidad de peso molecular. La viscosidad de fundido del polímero se determina en aparatos en los que se aplica esfuerzo cortante al fundido, siendo el aparato particular empleado el plastómetro de Brabender.

Los polímeros preferidos del invento tienen pesos moleculares muy por encima de los normalmente apropiados para la hilatura de policaproamida. La hilatura de esos polímeros preferidos es un modo directo de aprovecharse de la viscosidad relativamente baja del fundido de los nuevos polímeros con pesos moleculares de número alto. Estas policaproamidas preferidas tienen de 50 a 80 meq./kg de grupos finales totales, correspondientes a los pesos moleculares medios de 25.000 a aproximadamente 40.000; tienen un contenido de grupo amino primario no superior a 10 meq./kg.; y muestran una viscosidad Brabender del fundido a 265°C no superior a 500 unidades.

Los nuevos polímeros pueden producirse polimerizando ϵ -caprolactama y reaccionando el polímero con un ácido carboxílico dibásico con un contenido de al menos 6 átomos de carbono por molécula. En la reacción con el ácido carboxílico dibásico, los grupos finales amino primario de la policaproamida reaccionan con los grupos carboxilos del ácido. Un grupo carboxilo del ácido puede reaccionar, eliminando así un grupo amino primario del polímero y proporcionando un segundo grupo final carboxilo en el polímero, siendo éste el segundo grupo carboxilo del áci-



- do dibásico. De una forma alternativa, ambos grupos carboxilos del ácido dibásico pueden reaccionar con grupos amino primarios del polímero eliminando así dos grupos amino primarios. Cualquiera que sea la reacción, en el polímero final el contenido de ácido dicarboxílico combinado será aproximadamente equivalente a la mitad del exceso de grupos carboxilos sobre los grupos amino primarios del polímero. Las cantidades apropiadas de ácido dicarboxílico, o derivado reactivo del mismo, para uso en la producción de nuevos polímeros son las comprendidas entre 0,1 a 0,7 mol por 100 moles de lactama, teniendo el ácido de 6 a 20 átomos de carbono. Para producir los polímeros de peso molecular alto preferidos del invento, la proporción de ácido dicarboxílico preferible es de 0,2-0,4 mol por 100 moles de lactama.
- 5.
- 10.
- 15.

- Según se apreciará el invento comprende dentro de su alcance los nuevos polímeros en forma de filamentos continuos, v.g., un hilado de multifilamentos, estirado para impartir un alargamiento permanente y mostrando, por análisis en rayos X, una orientación molecular a lo largo del eje del filamento. Los polímeros preferidos pueden formarse en dichos filamentos con una resistencia a la tracción final muy alta (UTS) de 9,5 gramos por denier y superior, combinado con un índice de tenacidad muy alto de 40 por lo menos medido por el producto de UTS y la raíz cuadrada del alargamiento final en el momento de la rotura.
- 20.
- 25.

- El plano adjunto es un gráfico que ilustra la relación del logaritmo decimal de vis-
- 30.



cosidad Brabender del fundido (como ordenada) con el número de peso molecular para tres policaproamidas - (como abcisa), v.g.,

- (Polímero A) Conteniendo 30-40 -
5. meq./kg. de grupos amino primarios (v.g., miliequivalencia de los grupos amino primarios por kilogramo de polímero), un polímero de técnicas anteriores;

(Polímero B) Conteniendo 10-15 -
meq./kg. de grupos amino primarios;

10. (Polímero C) Conteniendo la proporción preferida inferior a 10 meq./kg. de grupos amino primarios.

En una forma preferida de realizar el invento, la policaproamida se prepara por polimerización de ϵ -caprolactama en presencia de un ácido carboxílico dibásico y agua a elevadas temperaturas. La polimerización puede llevarse a cabo de modo discontinuo o de forma continua.

- La policaproamida ordinaria tiene
20. aproximadamente proporciones iguales de grupos finales amino y carboxilos. Cuando se ha producido empleando un ácido dibásico en la mezcla de la reacción como finalizador de cadena o estabilizador de viscosidad, -
25. por ejemplo, como en el acabado conocido de policaproamida con ácido adipico como estabilizador de viscosidad, la policaproamida resultante contiene aproximadamente 35-40 meq./kg. de grupos finales amino primarios, y aproximadamente 65-60 meq./kg. de grupos finales carboxilos, y tiene un número medio de peso molecular de
30. aproximadamente 20.000.

321938

- 7 -



- Los polímeros del invento presente, por otro lado, contienen no más de 20 miliequivalentes de grupos finales amino por kilogramo de polímero y tienen un peso molecular medio de al menos 15.000.
5. Para conseguir el nivel bajo deseado de grupos amino primarios en el polímero especialmente cuando el polímero tiene el peso molecular medio preferido de 25.000 o superior, se ha visto que es necesario forzar la reacción de los grupos amino y carboxilo más allá del nivel alcanzado en los procesos conocidos de polimerización. En particular, se ha descubierto que el procedimiento especial de polimerización descrito en la Patente Estadounidense N° 3.109.835 es apropiado para producir los polímeros preferidos de peso molecular alto y contenido bajo el grupo amino primario.
- 10.
- 15.
- El ácido carboxílico dibásico empleado en el invento puede ser alifático, acíclico, aromático o alquilaromático y debe contener al menos 6 (hasta 20) átomos de carbono. Los ácidos apropiados comprenden los ácidos alifáticos tales como los adípicos, pimélicos, subéricos, azelaicos, sebácicos, undecanodioicos, dodecanodioicos y tetradecanodioicos; los ácidos aromáticos dicarboxílicos tal como el ácido tereftálico, los ácidos alicíclicos tales como el ácido ciclohexano 1,4 dicarboxílico; y los ácidos de cadena heterogénea tales como el éter bis-carboximetil de etilenglicol. El ácido dicarboxílico puede contener grupos substituyentes que no sean reactivos con los grupos carboxil o amina en el transcurso de la reacción de polimerización. En general, el ácido di-
- 20.
- 25.
- 30.



- básico debe ser térmicamente estable y no volátil en las condiciones de polimerización. En lugar de los ácidos en sí, se pueden usar los derivados carboxi de los mismos reactivos con los grupos amino primarios -
5. en la formación de policaproamidas de este invento, - v.g., ácido dibásico mono- y diésteres y anhídridos - de ácido dibásico.

- En contraste, se ha averiguado -
10. que los ácidos carboxílicos monofuncionales, sea cual fuere la longitud de su cadena son ineficaces para - proporcionar polímeros de peso molecular alto de viscosidad baja de fundido. Se ha descubierto que los - ácidos carboxílicos trifuncionales dan cadenas no lineales, dando por resultado unas propiedades menos de
15. seables en la fibra. También se ha hallado que los - ácidos dicarboxílicos alifáticos con menos de 6 átomos de carbono son ineficaces, quizá debido a su inestabilidad y tendencia a ciclizar durante el proceso de polimerización.

20. Las nuevas policaproamidas se producen mediante un proceso en el que se incluyen de 0,1 a 0,7 moles de ácido dicarboxílico por 100 moles de monómero de lactama en una mezcla de reacción de polimerización del fundido. A las temperaturas normales
25. de polimerización de aproximadamente 240°-290°C, y en presencia de estas cantidades de ácido dicarboxílico en la mezcla de la reacción de polimerización, se alcanza el equilibrio entre los grupos carboxil y los amino primarios en la mezcla de reacción de polimerización
30. en pesos moleculares medios no superiores a -



- 20.000 en condiciones de polimerización a una presión atmosférica normal; y por lo menos 30 meq. de grupos amino primarios por kilogramo de poliamida permanecen presentes en el análisis. Por consiguiente, se necesitan tomar medidas especiales para llevar a cabo la reacción de los grupos carboxil y los grupos amino además. La reacción adicional necesaria se consigue extrayendo los subproductos volátiles de la polimerización como el agua fluyendo al menos 2 volúmenes unidad (STP) de gas inerte, capaces de separar la humedad de la mezcla de la reacción, a través de la superficie de la mezcla de la reacción por hora por cada volumen de unidad de la mezcla de la reacción. También es posible conseguir el mismo objeto por aplicación de vacío en periodos prolongados durante la polimerización; o usando procedimientos de polimerización en estado sólido durante largos periodos. Los productos preferidos se obtienen en las condiciones anteriores empleando aproximadamente de 0,2 a 0,4 moles de ácido dibásico por 100 moles de lactama.

El número de peso molecular medio (M_n) de un polímero dado se determina mediante la relación:

$$M_n = \frac{2 \times 10^6}{(NH_2 + COOH)}$$

- donde NH_2 = miniequivalentes de grupos finales amino por kilogramo de polímero y $COOH$ = miniequivalentes de grupos finales carboxil por kilogramo de polímero. Los grupos carboxil se analizan disolviendo una muestra de polímero de bencil alcohol y dosificando o va-



- lorando con una solución de hidróxido de sodio en alcohol bencílico, hasta el punto de viraje de la fenolftaleína. Los grupos amino primarios se analizan disolviendo una muestra del polímero en m-cresol y valorando con ácido p-toluenosulfónico en solución con metanol, hasta el punto de viraje del azul del timol.

5. Cuando se usa ácido acético como finalizador de cadena, se determinan los miliequivalentes de los grupos finales acetil por kilogramo de polímero y se añaden a las determinaciones de los otros dos grupos finales para obtener el denominador para determinar el número de peso molecular medio:

$$M_n = 2 \times 10^6 / (\text{NH}_2 + \text{COOH} + \text{COCH}_3)$$

- Los grupos acetil se analizan disolviendo una muestra de polímero en una mezcla de 3:1 en volumen de un ácido fosfórico/o-xileno; destilando la mezcla azeotrópica de o-xileno/ácido acético; y valorándolo con hidróxido de sodio acuoso hasta el punto final de la fenolftaleína.

15. Se comprobará que el peso molecular mínimo según este invento (v.g., alrededor de 15.000) corresponde al contenido total de grupos finales de aproximadamente 135 meq. por kg. de polímero; y el peso molecular mínimo preferido de 25.000 corresponde a aproximadamente 80 meq. de grupos finales por kg. de polímero. En términos de "F.A.R.V.", v.g., - las viscosidades relativas del ácido fórmico normales por ASTM D-789-62T, un peso molecular medio de 15.000 es de aproximadamente 30-35 F.A.R.V.; 20.000 es apro-



ximadamente de 60-70 F.A.R.V.; y 25.000 es de aproximadamente 90-100 F.A.R.V. para policaproamidas normales. Para los polímeros de este invento, estos pesos moleculares corresponden a aproximadamente 25-30, 40-50 y 55-65 F.A.R.V. respectivamente y 30.000 es aproximadamente de 90-95 F.A.R.V.

Antes de su hilatura, se puede hacer que el polímero de este invento contenga varios - ingredientes aditivos modificadores de las propiedades tales como: agentes retardantes de la inflamación, v.g., compuestos de antimonio, fósforo y halógeno; delustrante de dióxido de titanio, agentes antiestáticos; agentes que promueven la adherencia incluyendo isocianatos, epóxidos, y sus derivados; estabilizadores del calor y la luz como los iones inorgánicos de reducción; iones metálicos como el manganeso, cobre y estaño en fosfatos; y las aminas orgánicas tales como las aminas aromáticas alquiladas y los condensados de amina aromática y cetona; colorantes térmicamente estables tales como los colorantes inorgánicos de 2,9-dimetilquinacridona; agentes fluorescentes y abrillantadores como el Tinopal PCR; agentes latentes de enlace de cadenas paralelas; bacteriostáticos como los fenoles y aminas cuaternarias; partículas coloidales de refuerzo; agentes anti-suciedad; polímeros formadores de fibras, compatibles e incompatibles, como los poliésteres lineales formadores de fibras; y otros aditivos conocidos.

Los aditivos pueden incorporarse en el polímero generalmente en cualquier etapa de la



- polimerización, como concentrados distribuidos en monómero o en poliamida preformada, o como ingredientes puros. Cuando se añaden como ingredientes puros, se debe tener cuidado durante la adición para facilitar
5. la dispersión rápida del aditivo por el sistema del polímero. Esto es necesario especialmente cuando el aditivo es de naturaleza corrosiva y, en forma pura, reaccionaria con los aparatos metálicos. En esos casos, se puede reducir la corrosión al mínimo introduciendo los aditivos en la corriente de alimentación -
10. de caprolactama por vía de un tubo de material anticorrosivo que expulsa los aditivos a favor de corriente en el centro de dicha corriente. En general es también importante cuando se incorporan estos aditivos, según
15. se sabe, el obtener una buena dispersión de los mismos en el polímero al objeto de obtener filamentos de alta calidad en la hilatura.

Se verá que la policaproamida de este invento puede contener cantidades muy pequeñas -

20. de unidades distintas a la caprolactama en la cadena del polímero, v.g., unidades de p-carboxibenzilamino.

Las medidas de viscosidad del fundido para los fines de este invento se tomaron empleando un plastómetro Brabender Modelo PLV-3 (fabricado -

25. por C.W. Brabender Instruments Inc., South Hackensack, Nueva Jersey) equipado con una cabeza mezcladora de - de tipo de rodillo de acero inoxidable Modelo G88 que tritura el polímero. La cabeza mezcladora tienen una cámara de mezcla de 88 cc. de capacidad con dos rodillos engranados montados en un eje giratorio.

30.

321938



- El momento de torsión generado se mide en un dinamómetro. En el método de prueba, se añade una muestra de 35 gramos de polímero de la prueba a la cámara de la mezcladora y se tiene en ella 2 minutos, habiéndose -
5. secado esa muestra a 120°C durante 2 horas por lo menos antes de probarla. La cámara de la mezcladora se abastece con nitrógeno seco que protege la superficie de la muestra de la prueba y se mantiene la cámara a 265°C. La viscosidad a 60 rpm de velocidad de rodillos
10. se registra en un gráfico entre 5 a 10 minutos después que se ha fundido el polímero. Se ajusta la sensibilidad del aparato en su nivel más alto en el que 1.000 unidades Brabender equivalen a 1.000 metros-gramo.

- Puesto que la geometría de la cámara Brabender es compleja, no son posibles las medidas en unidades tradicionales de reología, v.g., fuerza de viscosidad (dinas-centímetro²), gradiente de velocidad (por segundo), y viscosidad absoluta (poise).
15. Así, es más conveniente poner en correlación las características de viscosidad de diferentes polímeros -
20. en términos de lectura de viscosidad de la unidad Brabender. La policaproamida con un número medio de peso molecular de 21.000 a 23.000 considerada como el límite superior para hilatura comercial en fundido -
25. normal, tiene un valor Brabender de prueba de 350-500 unidades Brabender.

- Según se ilustra en el plano adjunto, el logaritmo decimal de viscosidad Brabender del fundido de policaproamidas lineales de un contenido da
30. do de grupo final amino se aproxima a la función de -



línea recta del peso molecular medio de dichas poliamidas. De esta forma, según ilustra la línea "B" del plano, la viscosidad del fundido del polímero del presente invento que contiene aproximadamente 10-15 equivalentes de grupos finales amino por kilogramo de polímero aproximadamente, obedece a la ecuación siguiente:

5. \log_{10} de viscosidad Brabender del fundido = $1,046 + (0,0557 \times 10^{-3} M_n)$ en la que M_n equivale al número de peso molecular medio.

10. Con polímeros del presente invento que no contienen más de 8 miliequivalentes de grupos finales amino por kilogramo de polímero, se ha descubierto que se puede aplicar la ecuación siguiente, representada por la línea "C" del plano, para relacionar el número de peso molecular medio con la viscosidad del fundido:

15. \log_{10} de viscosidad Brabender del fundido = $1,025 + (0,0487 \times 10^{-3} M_n)$. Como comparación, la viscosidad del fundido de policaproamida empleada en técnicas anteriores con un contenido de 30-40 meq./kg. de grupos finales amino se puede obtener aproximadamente por la ecuación:

20. \log_{10} de viscosidad Brabender del fundido = $1,017 + (0,0736 \times 10^{-3} M_n)$ que se halla representada por la línea "A" del plano.

25. A título de ejemplo, para un número de peso molecular medio de 26.000, un polímero del presente invento que contiene aproximadamente 12 miliequivalentes de grupos amino primarios por kilogramo de polímero tiene una viscosidad Brabender del fundido:

30.

321938

- 15 -



- do de aproximadamente 300. Un polímero de este invento que contenga menos de 8 miliequivalentes de grupos amino finales por kilogramo de polímero, tiene una viscosidad Brabender de fundido de 150 solamente. Una
5. policaproamida de técnicas anteriores del mismo peso molecular v.g., 26.000, y con iguales proporciones de grupos finales amino y carboxil contiene 38 miliequivalentes de grupos amino primarios por kilogramo de polímero y una viscosidad Brabender de fundido de más
10. de 800. Es evidente por tanto que, con un número de peso molecular de 26.000 del ejemplo expuesto, el polímero del presente invento tiene una viscosidad de fundido del 60% al 80% más baja que la policaproamida de técnicas anteriores. Esta viscosidad de fundido
15. reducida hace posible hilar polímeros de pesos moleculares más altos que los que se pueden hilar normalmente y por consiguiente producen los hilados de mayor resistencia de este invento.

- El hilado en fundido de la poliamida de este invento puede realizarse empleando cualquier técnica generalmente apropiada para la hilatura en fundido de policaproamidas normales. Por ejemplo, el polímero fundido, a una temperatura de 250°C a 290°C (las temperaturas más elevadas que se emplean con las
25. composiciones de pesos moleculares más altos), se bombea a través de un dispositivo de filtro como un lecho de arena, cribas, o ambos a la vez, y de aquí a través de los orificios de una placa de tobera de hilar. Al salir de los orificios, los filamentos extru-
30. sionados pasan en dirección descendente a través de -

321938



una zona de temple donde el polímero fundido extrusio nado se solidifica para formar filamentos continuos. Se puede emplear gas para enfriamiento de tipo corrien

- 5. te como es el aire, nitrógeno, dióxido de carbono o vapor de agua, a temperatura y flujo regulados. El gas fluira generalmente a favor de corriente, contra la corriente o a través de la corriente de los fila- mentos en una o más regiones distintas y puede hallar se en reposo en la zona comprendida alrededor de la -
- 10. tobera de hilar.

Una técnica preferida de hilatura, que permite la hilatura a viscosidades de fundido más altas de lo normal, es emplear gas inerte caldeado en reposo alrededor de la tobera de hilar, con temperatu

- 15. ras en la zona estática de 40°C por lo menos, más ele vadas que la temperatura del fundido del polímero - cuando alcanza la tobera de hilar, según se describe y reivindica en nuestra solicitud pendiente nº

- 20. El estiraje del hilado para que se produzca una orientación molecular a lo largo del eje del filamento puede realizarse por procedimientos nor males. De una forma apropiada, el hilado pasa por vía de un rodillo alimentador a una zona de estiraje en - la que se le somete a tensión y a una temperatura ele
- 25. vada del orden de 90° a 200°C, de la que sale median te un rodillo de extracción con una velocidad perifé- rica más rápida que la del rodillo alimentador. El - punto de estirado puede localizarse por medio de un - pasador caldeado o sin caldear, giratorio o no girato rio. La regulación de las temperaturas del hilado -
- 30. puede asegurarse por varios medios tales como: super ficies de contacto caldeadas que pueden ser planas o

321938

- 17 -

18



- curvas, dispositivos de calor radiante; baños calientes; y vapores calientes debidamente confinados en una región que rodea al hilado que pasa por ella. La proporción de un cierto largo de hilado después del -
5. estiraje con respecto al largo de la misma masa de material inmediatamente antes de ser estirado, o la proporción de velocidades periféricas de los rodillos de estiraje y alimentación, en el supuesto que el hilado no patine en ellos, es la "proporción de estirado" de
10. una operación de estiraje y se expresa normalmente, - por ejemplo, como 4x o 5x que indica que la proporción es respectivamente de 4 o 5. El hilado del presente invento se estira, de preferencia, empleando un pasador no giratorio y un dispositivo auxiliar de caldeo
15. para asegurar una proporción de estirado del orden de 4,0 a 6,5. El hilado puede estirarse en una o múltiples etapas.

- Las medidas de tenacidad del nuevo hilado se tomaron en un dinamómetro Scott Tensigraph IP-4 empleando mordazas Spruance accionadas por
20. aire y una longitud de calibrador de 254 mm. Se empleó un peso total de 10 kgs incluyendo el peso de 2 kgs del carro. Se tomaron al menos cuatro rupturas - en cada muestra para que cayeran cuatro rupturas dentro
25. de unos 12,70 milímetros de la escala de cargas. Después se halló su término medio para cerciorarse de la exactitud de la resistencia a la tracción. El alargamiento final se determinó de modo similar en un dinamómetro Scott para observación de la longitud extendida
30. de la muestra de hilado en su punto de ruptura.

321938



El índice de tenacidad es esencialmente el área bajo la curva de tensiones-deformaciones de una muestra de hilado desde el origen o tensión ce ro hasta el punto de ruptura, y por tanto representa esencialmente la cantidad total de trabajo necesario para romper la fibra. En los hilados de policaproami da de alta resistencia, el área por debajo de la cur va de tensiones-deformaciones, y por tanto el índice de tenacidad, se obtiene aproximadamente mediante la fórmula $UTS (UE)^{\frac{1}{2}}$, en la que UTS es la resistencia fi nal a la tracción en gramos por denier y UE es el alar gamiento final en porcentaje determinado por un dina- mómetro Scott IP-4.

El invento se ilustra en los ejem plos siguientes, en los que todas las partes y porcen tajes se dan en peso a menos que se especifique lo - contrario.

EJEMPLO 1

Se cargaron 180 kgs de ε-caprolac tama y 0,45 por ciento en peso, v.g., 0,82 kgs, de - ácido sebácico (0,25 mol por 100 mōles de lactama) en una caldera equipada con una camisa de vapor y un agi tador de herradura. Se incorporó una cantidad muy pe queña de compuesto de cobre soluble en la mezcla de - la reacción y una pequeña cantidad de producto de con densación de cetona/diarilamina (según se describe en la Patente Estadounidense Nº 3.003.995) en la mezcla de la reacción como estabilizadores del calor.

La polimerización se realizó en - general según la citada Patente Estadounidense Nº -

321938



- 3.109.835 aplicando primero una presión de vapor de -
3,5 kg/cm² en el espacio comprendido por encima del -
líquido en la caldera, calentando a 255°C durante una
hora y manteniendo esa temperatura de 255°C durante una
5. hora a 3,5 kg/cm² de presión del vapor. Entonces se
liberó gradualmente el vapor de la caldera hasta al-
canzar la presión atmosférica, manteniéndose la tem-
peratura de polimerización a 255°C. La superficie de
la mezcla de la reacción suavemente agitada se barrió
10. entonces con nitrógeno gaseoso seco a una velocidad -
de aproximadamente 10 litros por minuto, v.g., aproxi-
madamente 3-4 volúmenes de unidad de gas medidos a tem-
peratura y presión normales (STP) por hora por unidad
15. volumen de la mezcla de la reacción, durante aproxima-
damente 10 horas. Después de este tiempo, un total de
12,8 horas a la temperatura de 255°C, el aumento pos-
terior en viscosidad fué muy lento.

- El polímero se extrusionó en un -
baño de agua templada y se picó en nódulos de un tama-
20. ño de 2,54 mm por 2,54 mm de tamaño. Entonces se la-
varon los nódulos en agua caliente a 100°C para redu-
cir el contenido de componentes solubles en agua ca-
liente en un 1-2% en peso y se desecaron los nódulos
a menos del 0,1% de humedad. Se averiguó que la poli-
25. caproamida así producida tiene un número de peso mole-
cular medio de 30.800. Se la designa con la letra -
"A" en la Tabla I que se expone más adelante.

- Para fines comparativos, el polí-
mero de policaproamida "C" de igual número de peso mo-
30. lecular medio que el polímero "A" se preparó por el -



procedimiento de este ejemplo, pero omitiendo el ácido sebácico. El fundido del polímero era tan viscoso que exigía motores de potencia especialmente alta para efectuar una agitación adecuada para la regulación de la temperatura en la caldera de polimerización.

5. Para obtener una prueba de comparación de la policaproamida hecha con aditivo de ácido monocarboxílico, se preparó polímero "B" con aproximadamente la misma viscosidad de fundido que la demostrada por el polímero "A", por el procedimiento de este ejemplo, a excepción de que se usó ácido acético - (en lugar de ácido sebácico) en una concentración de 0,28 mol por ciento en la mezcla de la reacción de polimerización. Las propiedades de los diversos polímeros preparados se indican en la Tabla I.

10. Los tres polímeros se hilaron en fundido a una temperatura de fundido del polímero de 262°C en una torre de hilatura que empleaba aire como medio de enfriamiento. El aire fluía a favor de corriente de los filamentos durante el curso principal de su recorrido a través de la torre. En la zona situada inmediatamente por debajo de la tobera de hilar, se mantuvo el aire en reposo y se calentó a una temperatura de aproximadamente 335°C mediante un casco anular colocado alrededor de la tobera de hilar de acuerdo con nuestra Solicitud pendiente N° . Se averiguó que el uso de gas caldeado estático producía unas propiedades óptimas en el hilado; no obstante, esto no es esencial y el mismo procedimiento puede ser

15. eficaz sin la ayuda del casco caldeado, según se indi

20.

25.

30.

321938



ca en la Tabla I. La torre de hilado tiene una salida de gas para expulsar el vapor de caprolactama desprendido de los filamentos cuando pasan a través de la zona estática, generalmente según se describe y reivindica en nuestra Solicitud de Patente Británica Nº 1011644. La recogida de filamentos salientes de la torre de hilatura fué de 915 metros por minuto. A continuación se estiraron los hilados pasándolos primero sobre un pasador de estiraje y después sobre una placa caldeada mantenida a una temperatura de 195°C. Las propiedades del hilado así preparado se indican en la Tabla I.

Tabla I

Características del Polímero				
	"A"		"B"	"C"
Aditivo	Acido Sebácico		Acido Acético	Ninguno
Número de peso molecular medio	30,800		20,400	31,100
Viscosidad Brabender del fundido	350		335	2,100
Grupos finales carboxil *	58		49	31
Grupos finales amino *	7		22	32
Características del hilado				
	(1)	(2)	(1)	No hilable
Proporción de estirado	4.9	4.9	4.7	
Denier	840	840	841	
Resistencia final a la tracción (gpd) v.g., UTS	10.1	9.85	9.35	
Alargamiento final (%) - v.g., UE	18.1	17.8	16.5	
Índice de tenacidad UTS (UE)‡	43.0	41.6	38.0	

(1) Con casco caldeado

(2) Sin casco caldeado

* Miliequivalentes por kilogramo de polímero

321938



Según demuestran los datos expues-
 tos en la Tabla I, el hilado preparado partiendo de -
 un polímero hilable de alto peso molecular del presen-
 te invento tiene una resistencia a la tracción consi-
 derablemente más alta y un índice de tenacidad mucho
 mayor que el hilado preparado por el mismo procedimien-
 to partiendo de un polímero obtenido empleando un po-
 límero normal acabado al ácido, que tenga aproximada-
 mente la misma viscosidad de fundido pero un peso mole-
 cular inferior.

EJEMPLO II

Se preparó una serie de polímeros
 de policaproamida usando el procedimiento de polimeri-
 zación del Ejemplo I, empleando 0,2-0,4 mol por cien-
 to de ácido sebácico y utilizando de una forma progre-
 siva tiempos de reacción más cortos y/o aplicando pre-
 sión de vapor de agua para asegurar polímeros de pe-
 sos moleculares progresivamente menores con contenidos
 generalmente en aumento de grupos amino primarios en
 el orden de 10-15 meq. por kilogramo de polímero. Se
 preparó una serie de polímeros de comparación de una
 manera similar pero omitiendo el ácido sebácico y usan-
 do aproximadamente una velocidad de barrido con gas -
 inerte de un 60% más baja para conseguir pesos molecu-
 lares comparables en los mismos tiempos de reacción -
 aproximadamente.

Los pesos moleculares y las visco-
 sidades Brabender de fundido de los polímeros se re-
 gistran en la Tabla II. Trazando en gráfico el loga-
 ritmo decimal de la viscosidad del fundido contra el

321938



Para permitir una hilatura satisfactoria del fundido. El polímero del invento presente, expuesto en este - ejemplo, hecho con 0,21 mol por ciento de ácido sebáico, tiene una viscosidad de fundido que permite la hilatura del fundido hasta un peso molecular de aproximadamente 28.000. El uso de las cantidades preferidas de ácido dicarboxílico, según se expone en un ejemplo, permite la hilatura de polímeros de pesos aún más altos, hasta 37.000.

10. EJEMPLO 3

Se evaluaron una serie de ácidos dicarboxílicos para determinar su adaptabilidad a la producción de un fundido de viscosidad baja, de las policaproamidas de alto peso molecular de este invento. Se empleó el procedimiento de polimerización del Ejemplo I usando una temperatura de polimerización de 255°C durante un periodo de 12 a 14 horas. Los aditivos empleados y los resultados obtenidos se exponen en la Tabla III.

20.



peso molecular de los polímeros con 10-15 meq./kg. de grupos amino primarios, se obtuvo una línea recta, - que tenía la ecuación siguiente:

$$\text{Log}_{10} \text{ de viscosidad de fundido} = 1,0464 + (0,0557 \times 10^{-3}$$

5. $\times M_n)$

Tabla II

Número de - peso molecu- lar. Medio	Viscosidad Brabender de Fundido	
	Policaproamida (1), con- teniendo ácido sebácico	Policaproamida ordinaria con 30-40 meq./kg. de gru- pos amino primarios
14,500	72	120
17,000	80	186
20,000	170	320
21,900	193	405
24,700	245	722
27,800	340	1198
29,400	482	1272
30,800	352 (2)	2000

(1) 10-15 miliequivalentes de grupos amino finales por kilogramo de polímero. Hecho con 0,2-0,4 mol por ciento de ácido sebácico.

10. (2) 7 miliequivalentes de grupos amino finales por kilogramo de polímero. Hecho con 0,25 mol por ciento de ácido sebácico.

15. Según se puede ver por los datos de la Tabla II, la policaproamida ordinaria de peso molecular 21.000 tiene una viscosidad demasiado alta

321938

- 25 -

Tabla III



Aditivos	Moles de Caprolactama - por Mol de Acido Dibásico.	Número - de peso molecular medio.	Viscosidad Brabender del fundido.
Acido Pimélico	380	26,600	285
Acido Subérico	380	26,750	292
Acido Azelaico	415	27,600	340
Acido Sebáico	415	27,800	340
Acido Adípico	415	27,400	360
Acido Undecanodioico	324	25,000	249
Acido Dodecanodioico	324	24,500	243
Acido Tridecanodioico	415	27,500	340
Acido Tetradecanodioico	415	27,900	345
Acido Tereftálico	324	24,600	243
Acido Difénico	324	24,800	249
Acido Homoftálico	380	26,580	283
Acido 2,7-Naftaleno dicarboxílico	280	26,490	291
Acido Glutérico	415	26,700	637
Acido Succinico	415	25,700	650

Como los datos de la Tabla III indican, los ácidos dicarboxílicos empleados con 6 átomos de carbono por lo menos y hasta 20 átomos de carbono son eficaces en la producción de polímeros de baja viscosidad de fundido y alto peso molecular. Los ácidos dicarboxílicos de menos de 6 átomos de carbono, a saber: ácidos succínico y glutérico, se hallaron total



mente ineficaces puesto que, con el peso molecular medio del polímero obtenido, la viscosidad del fundido fué esencialmente la misma que la policaproamida elaborada sin ningún ácido dicarboxílico.

5.

EJEMPLO 4

Se realizó un estudio de la interrelación de viscosidad del fundido, peso molecular, y contenido de grupo amino final de las policaproamidas elaboradas con proporciones variables de ácido se

10. bácico. Estas policaproamidas se prepararon por el procedimiento del Ejemplo I, a excepción de que se variaron el flujo de gas de barrido y la duración de polimerización según se indica en la Tabla IV, para obtener productos todos ellos con la misma viscosidad -

15. elevada de fundido, todavía hilable, (de aproximadamente 340-350 unidades Brabender a 265°C) cuando fué posible, o como variante la máxima viscosidad de fundido obtenible cuando la proporción de ácido sebácico empleada fué superior a 0,3 mol por 100 moles de lacta

20. tama (v.g., el 0,35 mol % expuesto en la Tabla).

321938

- 27 -



- Tabla IV

Mues- tra.	Moles% de áci- do se- bácico	Total ho- ras de - polimeri- zación a la tempe- ratura - indicada.	Veloci- dad del - gas de ba- rrido. Li- tros por minuto.	Índice de te- naci- dad.	Análisis - del grupo - final. *		Número de peso molecu- lar me- dio.	Viscosi- dad Bra- bender - del fun- dido.	Resisten- cia final a la trac- ción.
					Amina	Carbo- xil			
A	.00	9,0	6	37,0	50	51	19,800	340	9,33
B	.08	9,5	6	37,2	35	67	19,600	342	9,4
C	.14	8,5	6	37,5	27	70	21,500	345	9,45
D	.24	13,5	10	40,9	10	62	26,800	350	9,8
E	.24	16,0	10	41,9	9	63	27,800	348	10,0
F	.24	18,5	10	43,2	7	58	30,800	352	10,17
G	.35	16,0	10	37,8	8	83	22,500	193	9,43
H	.61	16,0	10	34,0	8	122	15,400	80	8,5

* Miliequivalentes por kilogramo de polímero.

Los datos de la Tabla IV demuestran que el empleo de una cantidad tan pequeña como 0,15 mol por ciento de ácido sebácico en la mezcla de la polimerización da una viscosidad reducida del fundido a un número de peso molecular medio de 21.000-22.000 comparada con el fundido sin aditivo, aunque el grado de reacción de los grupos amino finales con el ácido, alcanzado en este nivel de peso molecular, dejó grupos amino primarios sin reaccionar que alcanzaron hasta 27 meq./kg. de polímero. Se ve que el índice de tenacidad y la resistencia a la tracción de los hilos aumentan con el aumento de peso molecular del polímero. Parece ser que la viscosidad Brabender del fundido depende del análisis del peso molecular y del grupo final amino.



- Los polímeros del invento presente, representados por los productos D, E, F, G y H, elaborados con un 0,2 mol por ciento de ácido sebácico, tienen análisis de grupo amino primario por debajo de
5. 20 miliequivalentes de amina por kilogramo de polímero. Los productos preferidos tienen pesos moleculares medios de 25.000 por lo menos y análisis de grupo primario amino no superior a aproximadamente 10 meq./kg. representados por los productores D, E y F de la
10. Tabla IV. Los hilados de multifilamento continuo de este invento, hilados en fundido con los productos D, E y F por el procedimiento del Ejemplo 1 anterior, tienen un índice de tenacidad superior a 40 y una resistencia a la tracción de 9,5 gramos por denier por
15. lo menos.

EJEMPLO 5

- Se estudió una serie de policapromidas similares para determinar el efecto del peso molecular aumentado en las propiedades del hilado, manteniendo la constante de viscosidad del fundido a
20. aproximadamente 350 unidades Brabender. Los diversos polímeros empleados se prepararon por el procedimiento del Ejemplo I usando aproximadamente 0,2-0,3 mol de ácido sebácico por 100 moles de caprolactama y variando
25. las velocidades del flujo de gas inerte y los tiempos de reacción para que, a velocidades de flujo más altas y/o mayores tiempos, se obtuvieran análisis de peso molecular más alto y de menor amina, según se expresa en la Tabla V. Empleando cantidades más altas
30. de ácido sebácico se obtiene un contenido menor de -



- grupos amino primarios en el polímero en un peso molecular dado. Estos polímeros se hilaron prácticamente como en el Ejemplo 1. La viscosidad del fundido del polímero en hilatura se ajusto al valor exacto de 350 unidades Brabender, estableciendo la temperatura del fundido en el nivel necesario determinada mediante pruebas en el aparato Brabender. Las temperaturas de hilatura empleadas y la naturaleza de los polímeros e hilados elaborados, se expresan en la Tabla V.

Tabla V

Temperatura de Hilatura (°C)	Número de Peso Molecular Medio	Tenacidad en gramos por denier	Indice de - tenacidad.
Aminas finales 11 - 14 †			
250	25,900	9,66	40,0
260	26,800	9,8	40,9
270	27,860	9,85	41,2
280	28,800	10,0	41,7
285	29,380	10,06	42,1
290	29,900	10,13	42,7
Aminas finales 8 - 10			
250	26,890	9,90	41,4
260	27,800	10,00	41,95
270	28,640	10,06	42,1
280	29,510	10,13	42,4
285	30,200	10,19	42,6
290	31,330	10,28	43,1
Aminas finales menos de 7			
250	30,100	10,11	43,0
260	30,550	10,17	43,2
270	31,880	10,29	43,7
280	33,000	10,4	44,15
285	33,580	10,42	44,25
290	34,200	10,45	44,4

† Miliequivalentes de grupos amino primarios por kilogramo de - polímero.

321938



- Según indican los datos de la Tabla V, en el hilado elaborado con polímero a la misma viscosidad de fundido, las propiedades del hilo tales como resistencia final a la tracción e índice de tenacidad mejoran de una forma notable mediante el uso de polímero de peso molecular alto, observándose este fenómeno en pesos moleculares tan altos como 34.200 en este Ejemplo. Aún más, a un nivel dado de peso molecular, estas propiedades son algo mayores en el polímero que, en virtud de su contenido de grupo amino primario más bajo, se hiló a la temperatura más baja.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 6

- Este ejemplo ilustra la producción de hilado de policaproamida de gran resistencia partiendo de una dispersión de poliéster lineal sintético en una policaproamida de este invento.
- 15.

- Se usó polímero de tereftalato de polietileno granular, con una temperatura de fusión de aproximadamente 255°C (DTA) y aproximadamente 265°C (óptico), con una densidad (cuando era amorfo) de aproximadamente 1,33 gramos por ml a 23°C y de aproximadamente 1,38 gm/ml en forma de filamento estirado, teniendo una viscosidad reducida de aproximadamente 0,85 y T_g de aproximadamente 65°C. El poliéster en forma de filamento estirado a un alargamiento final no superior al 20% tendrá un módulo de tensión o tracción (módulo de elasticidad) de aproximadamente 70 a aproximadamente 140 gramos por denier, dependiendo de las condiciones de hilatura empleadas.
- 20.
- 25.

- Este poliéster dió un análisis de
- 30.

321938



- aproximadamente 58 miliequivalentes de grupos carboxil y unos 60 meq. de grupos hidroxil por kilogramo. Los grupos carboxil del poliéster se determinaron disolviendo la muestra en alcohol bencílico a aproximadamente la temperatura de reflujo del alcohol y enfriando inmediatamente la solución a temperatura ambiente durante unos segundos y vertiéndolo en cloroformo. La solución resultante se valoró con hidróxido de sodio en alcohol bencílico al punto de viraje de la fenolftalcina. Los grupos hidroxil del poliéster se determinaron calentando una solución de poliéster en l-metilnaftaleno con anhídrido succínico durante 4 horas a -175°C, purificando el polímero resultante por precipitación en etanol, redisolviéndolo en l-metilnaftaleno, volviéndolo a precipitar en etanol, filtrándolo y secándolo. Entonces se llevó a cabo el análisis de grupos carboxil según se ha indicado. El aumento en milimoles de grupos carboxil sobre el valor original se toma como el valor para los grupos hidroxil en la muestra.
- 5:
 - 10.
 - 15.
 - 20.

- Se mezcló este poliéster (30 partes) con 70 partes de policaproamida granular de viscosidad reducida (medida a 25°C y 0,5 gm./100 ml de concentración, en o-clorofenol con un contenido del 0,1% de agua) de aproximadamente 1,04 dl./gm., T_G de unos 35°C, y una densidad de aproximadamente 1,14 por ml. a 23°C. Los grupos amino en esta policaproamida se bloquearon por reacción con ácido sebácico, llevando el análisis del grupo amino de la misma a 11 miliequivalentes de grupos NH₂ por kilogramo de polímero,
- 25.
 - 30.



determinado disolviendo una muestra de un polímero en o-cresol y valorando con ácido p-toluenosulfónico en metanol al punto de viraje del azul del timol, Esta policaproamida contenía, como estabilizador del calor,

5. 50 ppm de cobre como acetato cúprico.

La mezcla de poliamida y granulos de poliéster se mezcló en una mezcladora de doble cono durante 1 hora. Se desecó la mezcla granular hasta un contenido de humedad no superior al 0,01%; y después se fundió a 285°C en una extrusora de tornillo de 89 mm de diámetro accionada a una velocidad de rotación de aproximadamente 39 rpm para producir una presión de 210 kg/cm² en la boca de salida. Se empleó una atmósfera de nitrógeno seco para proteger la mezcla contra la absorción de humedad. El tiempo de permanencia en la extrusora fué de 8 minutos.

10.

15.

La mezcla fundida obtenida de esta forma tenía una viscosidad de fundido de aproximadamente 2000 poises a 285°C. El poliéster se distribuyó de una forma uniforme en la mezcla y tenía un diámetro de partícula por término medio de aproximadamente 2 micrones, según se observó enfriando y solidificando una muestra del fundido, lixiviando el componente de poliamida con ácido fórmico y examinando el material residual de poliéster.

20.

25.

Se bombeó la mezcla fundida a través de una empaquetadura de filtro que comprendía una serie de cribas y un lecho de arena bajo una presión de 140 kg/cm² y a una temperatura de 285°C y se extrusionó a través de una placa de hilar con 136 orificios

30.

321938

- 33 -



- de corte transversal circular, cuyos orificios tenían un diámetro de 0,33 mm cada uno. Los filamentos resultantes siguieron un recorrido descendente a través de una cámara de temple que contenía aire a 82°C y una humedad relativa del 65%, cuyo aire fluía a favor de corriente de los filamentos a una velocidad de aproximadamente 1,05 m³/min. El hilado se recogió en una bobina cilíndrica debajo de la cámara de temple a una velocidad de 411,5 metros por minuto a una tensión de 40 gramos. Inmediatamente antes de bobinar, se aplicó un acabado lubricante al hilo en un grado del 5% de recogida basado en el peso del hilo. El hilado obtenido de esta forma tenía un denier aproximado de 4600 y una birrefringencia de 0,006.
15. El hilado así producido se sometió después a una operación de estiraje haciendo correr el hilo por un rodillo superior dotado con un rodillo de manguito para evitar que patinara; después con un solo arrollamiento alrededor de un mandril estacionario de cerámica de 38 mm de diámetro; entonces a un calentador de superficie de contacto a 185°C y después con cinco arrollamientos alrededor de un rodillo inferior de estiraje y un rodillo separador asociado. Haciendo funcionar el rodillo inferior de estiraje a una velocidad periférica 5,4 veces más rápida que el rodillo superior de estiraje, el hilado se estiró en 5,4 veces su longitud inicial. El hilo se bobinó posteriormente en un carrete a una velocidad de 427 cm por segundo usando un dispositivo cursor de anillos para producir 15,8 vueltas por metro de retorcido en el hilado.



Se ha descubierto que el hilo obtenido de esta forma tiene las propiedades que se comparan en la Tabla A siguiente a las propiedades de un hilado de policaproamida elaborado de manera similar pero sin incorporar

5. poliéster en dicha policaproamida.

Tabla A

		<u>Comparacion</u>
Denier	840	840
Densidad, gm/ml a 23°C	1.2	1.14
Resistencia final a la tracción, gramos - por denier	9.6	9.0
Alargamiento final, %	14	17
Módulo de tensión, gramos por denier . . .	70	35
Encogimiento, %	12	15
Indice de partes planas	19	31
Pérdida de resistencia del curado, % . . .	4	53
Adherencia, kilogramos	4.95	6.40

La lixiviación al ácido fórmico - del hilado estirado y el examen microscópico revelaron la presencia de microfibras de poliéster dispersas con un diámetro medio de aproximadamente 0,2-0,4 micras y una longitud media de 40-60 micras. Estas fibras des-
10. cansan generalmente en sentido longitudinal en cada filamento y ascienden a 2.000 en un corte transversal del filamento de 1.000 micras cuadradas.

La resistencia a la fatiga se mi-
15. dió en un hilado como el de este ejemplo pero que contenía 40 ppm de cobre y 0,3% en peso de "BXA" (marca registrada de un antioxidante de la Naugatuck Chemical Div. descrito en la Patente Estadounidense N° -

321938

- 35 -



1966

- 3.003.995) y se comparó con la de un nylon-6 corriente (policaproamida) en hilo para cubierta de neumático de resistencia a la fatiga muy bien conocida, empleando la prueba de la fatiga con disco Goodrich (ASTM D 885). El hilado de este invento así probado demostró al menos un 90% de la resistencia a la fatiga del hilado para cubiertas de nylon-6 normal usado para comparación.
- 5.

- Las dispersiones de los poliésteres en las poliamidas y su uso en la producción de hilados de gran resistencia se describen y reivindican en nuestra Solicitud Nº 311260.
- 10.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con fecha 19 de enero de 1.965, bajo el número 426.632, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invencción por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA POLI-~~E~~CAPROAMIDA DE BAJA VISCOSIDAD DE FUNDIDO Y ALTO PESO MOLECULAR"; caracterizándose por lo siguiente:
- 15.
- 20.
- 25.

30. 1ª.- Procedimiento para la produc

321938



- ción de una poli- ϵ -caproamida de baja viscosidad de fundido y alto peso molecular por la polimerización de ϵ -caprolactama, caracterizado porque se calienta a 240-290°C una mezcla fundida de ϵ -caprolactama y 0,1-0,7 mol por 100 moles de lactama, de un ácido carboxílico dibásico que tiene de 6 a 20 átomos de carbono por molécula; y dicha mezcla se remueve suavemente, mientras se pasa un gas capaz de extraer la humedad de dicha mezcla de reacción sobre la superficie de la misma, a una velocidad de flujo de al menos 2 volúmenes de unidad de dicho gas, medidos a temperatura y presión normales, por hora por cada volumen de unidad de dicha mezcla de reacción, hasta que el análisis total de grupo amino primario más el grupo carboxil del polímero resultante lavado con agua caliente y secado no es superior a 135 miliequivalentes/kilo, y el análisis del grupo amino primario de la misma no es superior a 20 miliequivalentes/kilo, hallándose estos análisis en unidades de miliequivalentes por kilogramo de polímero.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción de ácido dibásico usada para formar la mezcla de la reacción es de 0,2-0,4 mol por 100 moles de caprolactama; y el contenido de los grupos amino primarios totales más los grupos carboxil en el polímero lavado y secado no es superior a 80 miliequivalentes/kilo y el análisis de los grupos amino primarios de la misma no es superior a 10 miliequivalentes/kilo.

- 25.
- 30.

3ª.- Procedimiento para la produc

321938



ción de una poli-ε-caproamida de baja viscosidad de -
fundido y alto peso molecular; tal y como queda sustan
cialmente descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de treinta y
siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

18 ENE. 1966

ALLIED CHEMICAL CORPORATION,
J. GOMEZ ACEDO Y MODEI

En p. Firmado: E. Hernández Rola

