

PATENTE DE INVENCION

===== 4 5 1938
Ref: I.C.I. Case No. FC.18714.



331138

Memoria Descriptiva
sobre

"Procedimiento para la fabricación de un hilo".

=====

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

=====

Esta invención se relaciona con filamentos derivados de poliamidas, es decir polímeros de condensación en los que grupos amidas forman parte integrante de la cadena polímera, y con un procedimiento para su fabricación.

5.



Los filamentos se poliamidas se obtienen muy rápida y económicamente a gran escala mediante la extrusión de una masa fundida de la poliamida y el hilado en estado fundido, tal como comúnmente se le hace referencia, ha conseguido un carácter preeminente como método comercial de fabricación de filamentos de poliamidas.

En un método típico de hilado de masa fundida, la poliamida preparada por el procedimiento convencional de polimerización es enfriada, desmenuzada en virutas y secada. Las virutas son luego fundidas y el material fundido formador de fibras es continuamente bombeado por medio de una bomba dosificadora a través de un paquete filtrante que contiene generalmente un material desmenuzado finamente granulado, extrusionándose luego a través de los orificios de una hilera bajo la presión ejercida sobre el mismo en la parte posterior de la hilera mediante la acción de la bomba. Los filamentos recién extrusionados, que al salir de los orificios de la hilera presentan la forma de un líquido fundido viscoso, se enfrían y alargan al retirarse de la hilera, siendo con frecuencia facilitado el enfriamiento por una corriente transversal o en igual dirección de aire, que fluye en una cámara de templado, a la que con frecuencia se hace referencia por chimenea. Los filamentos enfriados y solidificados pueden pasar luego, como en el hilado de polihexametilén adipida (nylon 6,6), a través de un tubo acondicionador con vapor de agua antes de pasar sobre los rodillos de aplicación del acabado. Finalmente, los filamentos se



- devanan sobre un soporte adecuado. A fin de que los filamentos consigan su máxima solidez, es necesario que sean estirados en varias veces, ordinariamente tres por lo menos, su longitud original. Este estirado se efectúa pasando los filamentos entre dos conjuntos de rodillos giratorios, girando el segundo conjunto de ellos, los rodillos de estirado, a una velocidad periférica superior a la del primer conjunto, los rodillos de alimentación, para comunicar el deseado grado de estirado a los filamentos, que son luego devanados en una bobina o soporte análogo. Entre los dos conjuntos de rodillos puede disponerse un pasador refrenador para localizar el punto de estirado.
5. El punto por debajo de la cara de la hilera donde se solidifican los filamentos fundidos, a cuyo punto se hará referencia en adelante por conveniencia como punto de solidificación, representa el punto en que la movilidad de las moléculas poliamidas ha disminuido, con la decreciente temperatura, a un grado tal que la viscosidad del material es suficientemente elevada para impedir, por lo menos temporalmente, pues pueden ocurrir cambios subsiguientemente como fenómenos acompañantes de la cristalización, cualquier alargamiento adicional de los filamentos, estabilizándose así sustancialmente su denier. La temperatura asociada al punto de solidificación es inferior al punto de fusión normal del polímero sólido, sobreenfriándose por consiguiente el material filamentos hilado. Generalmente, se considera deseable un alto grado de superenfriamiento del material filamentos hilado en el punto de soli
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- dificación, por ejemplo para reducir al mínimo el desarrollo de grandes esferulitas que, como es bien sabido, ejercen efectos adversos sobre la facilidad de tratamiento de los filamentos. A fin de obtener el alto grado requerido de sobreenfriamiento, es necesario establecer un límite a la velocidad máxima de hilado obtenible en un determinado procedimiento de hilado, dependiendo el valor efectivo de este límite de factores tales como el denier de los filamentos hilados.
- 5.
10. El alargamiento que los filamentos recién extrusionados experimentan antes de la solidificación se denomina generalmente "estirado". Asimismo, la reducción del denier de los filamentos estirados hace que las moléculas de aquéllos se orienten en cierto grado, habiendo un determinado incremento en el grado de orientación incluso después de la solidificación. Esta orientación causa la manifestación de unos efectos de birrefringencia bien conocidos, cuando se observa el filamento transversalmente mediante un microscopio polarizante.
- 15.
20. La birrefringencia en los filamentos hilados, es decir filamentos que no han sido sometidos a un proceso de estirado adicional, se denomina "birrefringencia hilada" y su valor puede determinarse por técnicas conocidas usando un microscopio polarizador y un compensador Berek.
- 25.
30. El que un filamento exhiba una birrefringencia medible indica que los segmentos de las moléculas polímeras que poseen una anisotropía óptica intrínseca han de poseer una orientación preferida respecto al eje del filamento. Han de emplearse otras técnicas para



obtener una información más precisa sobre la naturaleza de la orientación preferida. Como es bien sabido, una de tales técnicas utiliza el espectro Laue de rayos X de amplio ángulo de la fibra.

5. El espectro Laue exhibido por la fibra comprende dos anillas mayores, una interna y otra externa, que son reflexiones de los planos de rejilla paratrópicos principales de la estructura cristalina. Las intensidades de estas anillas (M) en el meridiano, siendo este último una línea recta sobre la película de rayos X paralela a la dirección de la fibra y que pasa a través de la posición del haz primario de rayos X, y (E) en el ecuador, siendo éste último una línea recta sobre la película de rayos X perpendicular a la dirección de la fibra y que pasa a través de la posición del haz primario de rayos X, pueden determinarse y calcularse los factores de orientación $\frac{M - E}{M + E}$. Por conveniencia, estos factores de orientación se designan O_i para la anilla interna y O_o para la anilla externa, mediante cuyos términos se hará referencia en adelante a estos factores.
- 10.
- 15.
- 20.

- En el hilado normal del nylon-6,6, por ejemplo, los factores de orientación O_i y O_o , tal como se definen anteriormente para el hilo recién hilado, son ordinariamente negativos y con frecuencia difieren ligeramente en su valor numérico. El signo negativo indica que el eje "c" de la célula unitaria de la rejilla cristalina, es decir el eje de la cadena molecular, se orienta hacia el eje del filamento, es decir la estructura puede describirse como dotada de una preferida
- 25.
- 30.

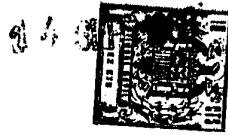


orientación en el eje "c". El grado de orientación es generalmente bajo, indicado por la magnitud de la birrefringencia hilada. En un hilo totalmente estirado, naturalmente, la orientación del eje "c" es elevada y O_1 y O_0 tienden al valor de -1.

Si el proceso de orientación es simplemente un alineamiento progresivo de las cadenas moleculares cada vez más paralelas al eje del filamento, entonces $O_1 = O_0$ para todos los grados de orientación. Sin embargo, esta condición no existe frecuentemente y se considera que cuando $(O_1 - O_0)$ difiere de cero, entonces el proceso de orientación es más complejo y es útil considerar el tamaño y magnitud de $(O_1 - O_0)$. En el hilo normal recién hilado, de nylon-6,6 por ejemplo, O_0 es con frecuencia numéricamente algo mayor que O_1 y entonces $(O_1 - O_0)$ es pequeño pero positivo, es decir tiene un valor del orden 0 a 0,2.

Generalmente, la magnitud y naturaleza de la orientación hilada controlarán el grado de extrusión obtenible en el proceso de estirado para conseguir la deseada extensión del hilo estirado en el punto de rotura. Es bien sabido que la relación de estirado requerida a aplicar a un hilo recién hilado para producir un hilo estirado que tenga la deseada extensión en el punto de rotura, disminuye al incrementarse la velocidad de hilado.

Sorprendentemente, hemos observado que pueden obtenerse filamentos de poliamida mediante el hilado de masa fundida, que en el estado recién hilado, posean valores para $(O_1 - O_0)$ superiores a 0,2 y que es



5. tos filamentos pueden hilarse a velocidades superiores, es decir velocidades de devanado, con un consiguiente incremento en la productividad, en relación con los filamentos anteriormente conocidos que tienen valores inferiores para $(O_1 - O_0)$. Tales filamentos exhiben un menor grado de sobreenfriamiento en el punto de solidificación en el proceso de hilado bajo condiciones por lo demás comparables, lo que presenta unas evidentes ventajas para el proceso.
10. Además, hemos observado que los filamentos de poliamida recién hilados, en los que $(O_1 - O_0)$ es superior a 0,2 y que han sido hilados a velocidades superiores a 450 metros por minuto aproximadamente, pueden estirarse con superiores relaciones de estirado respecto a los filamentos recién hilados en los que $(O_1 - O_0)$ es inferior a 0,2 y que son hilados a la misma velocidad. Así, estos filamentos exhiben unas características de orientación que permiten un mayor incremento en la productividad a obtener en el hilado.
15. Cuando la magnitud de $(O_1 - O_0)$ es grande, es decir superior a 0,7, O_1 tiene un valor positivo y O_0 un valor negativo. Esta condición implica que el eje "a" de la célula unitaria de la rejilla cristalina se orienta hacia el eje del filamento, es decir la estructura puede describirse como dotada de una preferida orientación en el eje "a", que contrasta con la preferida orientación en el eje "c" de los filamentos poliamidas recién hilados anteriormente conocidos.
20. Por consiguiente, en un aspecto la presente
25. invención proporciona un hilo que comprende uno o más
- 30.



filamentos de poliamidas sin estirar dotados de orientaciones moleculares que exhiben espectros de reflexión de rayos X en los que $(O_1 - O_0)$ es superior a 0,2. Preferiblemente, $(O_1 - O_0)$ es superior a 0,7 e incluso más preferiblemente O_1 es superior a cero.

5. Una característica de la presente invención consiste en que el cambio de orientación hilada de los filamentos permite conseguir una relación de estirado para una requerida extensión en el punto de rotura del hilo estirado, que es grandemente insensible a la velocidad de hilado.

10. Los valores de O_1 y O_0 se determinan de la siguiente manera.

15. La muestra de hilo es devanada como haz paralelo de fibras sobre un soporte para muestras de fibras, que se monta luego en una cámara de rayos X evacuable usando una película plana. La cámara se evacúa durante un período mínimo de 5 minutos (a un vacío superior a 0,2 mm de Hg) y se aplica a cada muestra una exposición de 15 minutos a 40 KV y 15 mA., siendo continuamente evacuadas las cámaras durante la exposición. Se emplea una radiación Cu. Ka filtrada con Ni desde un tubo de rayos X sellado que funciona en un generador Philips PW1008/30.

20. La película expuesta se trata del siguiente modo: 5 minutos en un revelador de películas por rayos X Ilford PQX-1 (a 20°C), 1 minuto de lavado, 4 minutos en un fijador M & B Perfix (a 20°C), seguido de un lavado de 30 minutos o más, para dar una densidad óptica máxima en la película de 1,0 aproximadamente.

30.



Empleando un microdensitómetro registrador de haz doble Joyce-Loebl (Modelo E.12 Mk III), se efectúan exploraciones diametrales a través del ecuador y meridiano del espectro de difracción, extendiéndose el eje de la fibra a lo largo del meridiano. Los dos registros se producen superpuestos sobre una carta. Se extiende un fondo común antes de realizarse mediciones de la intensidad (E y M, respectivamente) en el ecuador y el meridiano para las dos reflexiones principales. Luego se determinan las relaciones $\frac{M - E}{M + E}$ y $\frac{M - E}{M + E}$.

La figura 1 de los dibujos es una representación de un esquema de rayos X obtenido de un filamento recién hilado de nylon-6,6 de la presente invención, que indica las reflexiones desde los planos principales paratrópicos de rejilla de la estructura cristalina, que se usan en la determinación de los valores de O_1 y O_0 . La figura 2 de los dibujos es una representación obtenida de un hilo recién formado, normal, de nylon-6,6. La comparación de las figuras muestra la naturaleza de las diferencias de orientación en los dos filamentos.

Como ejemplos de poliamidas para las que la presente invención es especialmente útil, pueden mencionarse la polihexametilén adipamida (nylon-6,6) y polihexametilen suberamida (nylon-6,8).

La orientación deseada puede inducirse en los filamentos de poliamidas recién hilados mediante la incorporación del 0,05% por lo menos y preferiblemente del 0,5 al 1,5% en peso, de un agente nucleador



- finamente dividido en el polímero, antes del hilado. El agente nucleador es preferiblemente polímero y deberá tener un punto de fusión óptico superior a la temperatura de mantenimiento de la masa fundida en el hilado.
5. Preferiblemente, el punto de fusión óptico del agente nucleador polímero es por lo menos de 10°C ; o incluso más preferiblemente de 30°C , por lo menos, superior a la temperatura de mantenimiento de la masa fundida en el hilado.
10. El punto de fusión óptico del agente nucleador polímero se determina observando al microscopio una muestra del material sustentada entre portaobjetos de vidrio que se apoyan sobre una plataforma eléctricamente calentada; el punto de fusión se toma como la temperatura a que desaparece la birrefringencia óptica de la muestra.
15. La temperatura de mantenimiento de la masa fundida en el hilado se define como la temperatura en la base de la masa fundida, por encima de la bomba reforzadora en una unidad convencional de hilado de masa fundida, tal como se usa en la fabricación de nylon-6,6.
20. Es conocida la incorporación de un agente nucleador en polímeros tales como poliamida que han de emplearse en moldeos y en la producción de películas, por ejemplo para mejorar, entre otras cosas, la transparencia del producto resultante. Sin embargo, no se conoce la incorporación deliberada de agentes nucleadores en polímeros que han de hilarse en estado fundido en forma de filamentos textiles.
- 25.
- 30.



- Por consiguiente, de acuerdo con otro aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para la fabricación de un hilo consistente en filamentos de poliamidas sin estirar, que comprende la incorporación
5. de un agente nucleador finamente dividido en una poliamida, el forzado de la poliamida fundida que contiene al agente nucleador a través de un medio filtrante, la extrusión de dicha poliamida a través de orificios contenidos en una placa de hilera y el devanado de los filamentos.
10. Preferiblemente, el polímero contiene por lo menos un 0,05% en peso y más preferiblemente del 0,5 al 1,5% en peso del agente nucleador.
- Aunque es preferible que el polímero contenga
15. por lo menos un 0,05% del agente nucleador, el límite inferior efectivo para la concentración del agente nucleador dependerá de la finura de su estado de división y puede ser muy bien inferior al 0,01% en peso.
- El término "agente nucleador" deberá entenderse
20. como referido a sustancias sólida que cuando se encuentran presentes en un estado finamente dividido, es decir con un tamaño de partícula inferior a 0,4 micras de diámetro en los filamentos de poliamidas recién hilados, inducen la formación y desarrollo de una textura cristalina que no exhibe en el microscopio polarizante en la posición de extinción ningún espectro resolvi-
25. ble y disgregado, característico de las esferulitas bien conocidas, es decir el denominado espectro en cruz de Malta. El desarrollo de las esferulitas, si se halla presente, ha de limitarse por consiguiente a tamaños
- 30.



aproximadamente iguales o inferiores a la longitud de onda de la luz visible, que es inferior a 1,5 micróas, aproximadamente de diámetro.

5. Como agentes nucleadores pueden emplearse útilmente poliamidas que tengan puntos de fusión ópticos superiores a la temperatura de mantenimiento de la masa fundida y preferiblemente de 10°C, por lo menos, superiores a la misma, en el hilado del polímero básico. Especialmente eficaces son las poliamidas o copoliamidas que contengan un grupo arilo en la cadena polímera. Como ejemplos de esta clase de nucleadores, pueden mencionarse las poliamidas que comprenden a la poli(metilén)_x tereftalamida, donde x es un número entero comprendido entre 2 y 12, tales como la polihexametilén tereftalamida (nylon-6.T), polioctametilén tereftalamida (nylon-8.T), polidecametilén tereftalamida (nylon-10.T) y dodecametilén tereftalamida (nylon-12.T). Son particularmente útiles las copoliamidas de las tereftalamidas con otras poliamidas, por ejemplo copolímero de polihexametilén adipamida/polihexametilén tereftalamida (6.6:6.T), copolímero de polihexametilén adipamida/polioctametilén tereftalamida (6.6:8.T), copolímero de polihexametilén adipamida/polidecametilén tereftalamida (6.6:10.T), copolímero de poli-épsilon-caprolactama/polihexametilén tereftalamida (6:6.T) y copolímero de polihexametilén suberamida/polihexametilén tereftalamida (6.8:6.T), siendo el copolímero 6.6:6.T el preferido agente nucleador para el nylon-6.6. Las proporciones del material alifático respecto a las poliamidas que contienen arilo en las copoliamidas, para dar el agente
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- nucleador más efectivo para cualquier poliamida determinada, han de establecerse mediante experimento; para la efectiva nucleación de nylon-6.6 por el copolímero 6.6:6.T, se considera que el copolímero debe contener
5. por lo menos un 30% en peso y preferiblemente un 40 % en peso, por lo menos, de polihexametilén tereftalamida. También son eficaces como agentes nucleadores la poli-p-xililén adipamida y sus copolímeros con nylon-6.6, así como la polihexametilén hexahidrotereftalamida
10. y sus copolímeros con nylon-6.6.

- Además de un agente nucleador, los filamentos de la presente invención pueden contener también la habitual serie de aditivos, tales como agentes deslustradores, pigmentos, antioxidantes, estabilizadores contra los efectos del calor y la luz, etc., y hasta un
15. 5% aproximadamente en peso de otra poliamida.

- Se ha observado que los filamentos de esta invención tienen una superior temperatura en el punto de solidificación en la chimenea de hilado, es decir muestran un menor grado de sobreenfriamiento, que los filamentos anteriormente conocidos. Este efecto puede verificarse fácilmente mientras los filamentos están siendo producidos, cortando muestras del filamento en
20. forma fundida o sólida, usando métodos conocidos. Después de la determinación del punto de solidificación por este método, la temperatura asociada a este punto puede medirse utilizando un pirómetro de par termoeléctrico o infrarrojo.
- 25.

- Este incremento en la temperatura en el punto
30. de solidificación de los filamentos en la chimenea puede



- determinarse más convenientemente mediante el uso de análisis térmico diferencial, puesto que a un ritmo definido de enfriamiento, el punto de congelación de un polímero nucleado es superior al punto de congelación del polímero básico. Este incremento es ordinariamente del orden de 5°C por lo menos y puede ser de hasta 10°C . El punto de congelación por análisis térmico diferencial puede usarse por consiguiente para dar una indicación de si una poliamida ha sido o no nucleada de manera que, cuando el polímero se hila en estado fundido, produzca un hilo sin estirar dotado de los parámetros definidos. Por ejemplo, la polihexametilén adipamida tiene un punto de congelación por análisis térmico diferencial de 223°C aproximadamente; la inclusión de un 1% de un copolímero 6.6:6.T (50:50) puede elevar el citado punto de congelación a 234°C .
- 5.
 - 10.
 - 15.

- El punto de congelación por análisis térmico diferencial se determina usando un calorímetro de barrido DSC-1 obtenible de la Perkin-Elmer Corporation, de Norwalk (Connecticut, Estados Unidos), en combinación con un registrador, siendo el instrumento vendido como Modelo W por Leeds and Northrup Co. perfectamente satisfactorio. La energía diferencial (es decir, la diferencia entre la energía suministrada a muestras de ensayo y de control para mantenerlas a la misma temperatura y con el mismo ritmo de incremento o decremento de temperatura), que es equivalente a la temperatura, puesto que el incremento o decremento de temperatura es lineal, con el tiempo, se traza automáticamente contra el tiempo en el registrador. La escala de temperaturas se marca automá-
- 20.
 - 25.
 - 30.



- ticamente en el lado del papel de la carta. En muchos casos es conveniente determinar sobre la misma muestra su punto de fusión, a un ritmo lineal de incremento de temperatura de 2°C por minuto, y el punto de solidificación, es decir el punto de congelación del material fundido, usando un ritmo de descenso de temperatura de 64°C por minuto, aunque para los fines de esta descripción, el último punto, que puede determinarse con mayor precisión que el primero, es generalmente el más importante.

El método detallado que se utiliza en la realización del ensayo de análisis térmico diferencial usando los citados ritmos de calentamiento y enfriamiento, es como sigue:

- Se corta una muestra de 5 a 15 mg de peso de viruta de polímero con una hoja de afeitar y se sella en un recipiente para muestras de aluminio (como el suministrado por Perkin-Elmer) y se coloca en el soporte DSC-1 de dicho recipiente.
- Fluyendo nitrógeno seco a temperatura ambiente a través del aparato, a razón de 25 cm^3 por minuto, se eleva la temperatura de la muestra usando un control manual, con bastante rapidez (invirtiendo unos 10 segundos para 200°C) hasta 232°C . Se deja a esta temperatura durante dos minutos, para que la totalidad de la muestra alcance el estado de equilibrio, fijándose luego la velocidad de barrido del instrumento en 2°C por minuto y se eleva automáticamente la temperatura de la muestra. Se deja funcionando la máquina hasta que ha pasado la temperatura de transición de masa fun

14 SEP 50



dida, momento en que se endereza la curva que se está trazando por el estilo del registrador.

5. Luego se eleva la temperatura manualmente a la temperatura de mantenimiento, que para cualquier polímero particular, es la temperatura de la masa fundida de una unidad hiladora, por ejemplo de 285°C en el caso del nylon-6.6. La muestra se mantiene a esta temperatura durante dos minutos. Luego se fija la velocidad de barrido en 64°C por minuto y se desciende automáticamente la temperatura al ritmo requerido. Cuando se termina la transición, la temperatura se desciende manualmente al valor ambiente.

10. Para tomar las lecturas de la carta registradora así obtenida, se coloca una regla a lo largo de la porción del trazado inmediatamente antes de la transición, para establecer la mejor línea básica recta sobre la que se ajuste la curva ligeramente desigual y se toma la temperatura de transición (solidificación y/o fusión) como el punto en que la curva se separa por primera vez de la línea básica. La precisión de esto puede considerarse como superior a la de 1°C .

15. El ensayo se usa también para determinar el punto de congelación de filamentos sin estirar, es decir recién hilados.

20. Pueden emplearse varios métodos, algunos de los cuales se describirán seguidamente con mayor detalle, para introducir el agente nucleador en la poliamida.

25. Por ejemplo, en un método, al que se hace aquí referencia, por conveniencia, por método de mezclado de soluciones, se mezclan conjuntamente soluciones del po-
- 30.



- límero y agente nucleador en disolventes miscibles y el material disuelto es coprecipitado mediante la adición de un líquido en el que sea insoluble. Al emplear este método, es con frecuencia necesario, generalmente con
5. el fin de ajustar la proporción de agente nucleador en la poliamida al nivel deseado, someter el coprecipitado, que puede considerarse como una "carga maestra" del agente nucleador en el polímero, en una forma adecuada, a una ulterior mezcla con poliamida adicional. Este ulterior
10. mezclado puede conseguirse mediante la mezcla de virutas, es decir mediante la adición de virutas de la carga maestra a la cantidad requerida de virutas de poliamida, o mediante el revestimiento de las virutas, es decir la formación de una pasta de la carga maestra, y
15. el uso de esta pasta para revestir la viruta de poliamida.

- El agente nucleador puede incorporarse también en la poliamida en las proporciones correctas mediante un procedimiento de dispersión de masa fundida, por
20. ejemplo pasando los componentes mezclados a través de un extrusionador de tornillo calentado, discrecionalmente combinado con una bomba dosificadora, por ejemplo una bomba Duplex. Este método puede usarse para formar una carga maestra del agente nucleador en la poliamida,
25. que puede mezclarse luego con la cantidad requerida de poliamida adicional mediante el mezclado o revestimiento de las virutas.

- El agente nucleador podría incorporarse a la poliamida introduciéndolo en el autoclave durante la polimerización de la sal formadora de la poliamida, o en
- 30.



el serpentín de polimerización en un procedimiento de polimerización continua.

5. En procedimientos que implican la dispersión en masa fundida de un agente nucleador en una poliamida, es muy importante que la temperatura no exceda de un límite que depende del punto de fusión óptico del agente nucleador, pues de lo contrario se pierde la eficacia de dicho agente. Hemos observado que la temperatura de dispersión en masa fundida no debe exceder de 1,08 y preferiblemente de 1,04 veces el punto de fusión óptico del agente nucleador.

10. Puede emplearse cualquier otro método conveniente de mezclado, tal como el uso de un molino Banbury. Es muy importante, sin embargo, que el agente nucleador se disperse bien en la poliamida, puesto que una dispersión deficiente tendrá por resultado un polímero inadecuadamente nucleado y no se obtendrán de él ^{los} nuevos filamentos de la presente invención.

15. El polímero nucleado puede extrusionarse en filamentos usando cualquier método de hilado convencional que implique el filtrado del polímero a través de un paquete filtrante convencional, antes de la extrusión a través de orificios de hileras a temperaturas normales, por ejemplo del orden de 290°C, como se emplea normalmente en el hilado del nylon-6.6.

20. Los siguientes ejemplos son ilustrativos de las formas en que pueden prepararse los nuevos filamentos de la presente invención y de las diversas composiciones de dichos filamentos. Se entenderá que los ejemplos no pretenden limitar en modo alguno el ámbito de la in-

25. 30.



vención.

EJEMPLO 1

Preparación de un agente nucleador copolímero
6.6:6.T (50:50).

5. Se mezclaron conjuntamente proporciones moleculares equivalentes de adipato hexamtilen-diamónico y tereftalato hexamtilen-diamónico y una pequeña cantidad de agua (usada para mantener la homogeneidad) y se calentaron con agitación constante en un autoclave a una temperatura de 230°C y bajo una presión de 23,85 kg/cm², durante un período de 3 horas. El polímero de bajo peso molecular fue luego adicionalmente polimerizado en estado sólido mediante calentamiento a 290°C en vapor de agua durante un período de 5,5 horas. El copolímero así obtenido tenía un punto de fusión óptico de 330°C.
- 10.
- 15.

Incorporación del agente nucleador copolímero en nylon-6.6.

20. El aditivo copolímero fue luego incorporado en nylon-6.6 mediante un método de mezclado de soluciones, como sigue.

25. Se disolvieron 72 g del aditivo copolímero en 648 g de fenol acuoso al 90% (solución al 10% peso por peso) refluendo y agitando bajo una atmósfera de nitrógeno. Se realizó otra solución que contenía 1368 g de polihexamtilen adipamida con una viscosidad relativa de 40, disolviendo la poliamida en 12.312 g de fenol acuoso al 90% (solución al 10% peso por peso).

30. Las dos soluciones fueron mezcladas, mediante agitación conjunta, a una temperatura de 40°C aproxima



- damente, en proporciones tales que la relación final de los materiales disueltos fuese de 1 parte en peso del agente nucleador copolímero por 19 partes de nylon-6.6. La solución fenólica homogénea fué vertida en metanol
5. y el precipitado fue filtrado y lavado con metanol y luego hervido con agua durante varios días para destilar por vapor de agua el fenol residual. El precipitado, después del secado, presentaba la forma de un polvo bastante fino (polvo de la carga maestra).
10. Se homogeneizaron 940 g del polvo de la carga maestra con 2 litros de agua usando una mezcladora a elevada velocidad "Ultra Turrax" para formar una pasta. Se añadieron también 280 g de base de nylon pigmentoso (20% de nylon pigmentoso, un nylon-6.6 de bajo peso molecular y muy finamente dividido, más 80% de agua) y
15. se mezclaron con el polvo de la carga maestra. Esto fué necesario para asegurar una adherencia satisfactoria del polvo a la viruta polimera en la operación final de revestimiento de la viruta, particularmente al nivel relativamente elevado requerido.
20. La pasta preparada como se describe anteriormente fue aplicada como revestimiento a viruta de nylon-6.6 de producción standard (viscosidad relativa de 40 y un contenido del 0,3% en TiO_2) en una mezcladora Gardner usando 3,60 kilos de viruta de nylon, de manera que
25. la relación entre el polvo de la carga maestra y la viruta de nylon-6.6 fuese de 1:4, dando un nivel final del 1% del agente nucleador copolímero de la viruta revestida para su hilado.
30. El resultante polímero tenía un punto de congel



ción según análisis térmico diferencial de 234°C , mientras que un polímero de control sin nucleante tenía un punto de congelación según análisis térmico diferencial de 223°C .

5. El polímero fue fundido en un fundidor por gravedad y la masa fundida se extrusionó a través de una hilera de 10 orificios (siendo cada uno de éstos de 0,33 milímetros de diámetro) en filamentos a razón de 0,024 kilos aproximadamente de polímero total por minuto, a una temperatura de hilado de 289°C . Los filamentos fueron hilados en una cámara de templado en la que se enfriaron mediante una corriente transversal de aire y en la que se solidificaron. El hilo de 10 filamentos así obtenido, en el que cada uno de los filamentos era de un denier 9, se recogió a temperatura y humedad relativa ambiente, a una velocidad de 1179 metros por minuto, en forma de embalado de hilo. Para proporcionar la información comparativa, se formó un hilo de control, derivado de virutas de polihexametilén adipamida de una viscosidad relativa de 40 y conteniendo un 0,3% de TiO_2 como deslustrante, pero sin agente nucleador copolímero, reuniéndose bajo idénticas condiciones. El hilo que contenía los filamentos de la presente invención tenía un valor de birrefringencia de 0,0101 y el hilo de control un valor de 0,0185. Ambos hilos/estirados usando una operación de estirado y torsión del tipo de producción, a una velocidad de estirado de 456 metros por minuto. Las relaciones de estirado se ajustaban para cada hilo de manera que se produjese un hilo estirado de denier 30 con 0,5 vuelta en Z por cada 25,4 mil-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



metros de torsión y con una extensión nominal en el punto de rotura del 30% aproximadamente.

5. El hilo que contenía los filamentos de esta invención hubieron de estirarse con una relación de estirado de 4,40 para producir un hilo con una extensión en el punto de rotura del 30% aproximadamente, mientras que la misma extensión en el punto de rotura pudo obtenerse en el hilo de control estirándolo con una relación de estirado de sólo 3,12. El incremento en la productividad de hilado, derivado de la oportunidad que se ofreció de usar mayores empleos del polímeros, fue por consiguiente del orden del 40%.

10. Sin limitar la invención a ninguna teoría particular, se supone que la incorporación de un agente nucleador tal como el descrito en el ejemplo 1, en una poliamida, influye en el desarrollo de cristalinidad en los filamentos hilados a partir del polímero fundido, hasta el extremo de que los filamentos se solidifican más cerca de la placa de la hilera que los filamentos sin nuclear, con un grado reducido de sobreenfriamiento en el punto de solidificación. El nucleador causa también la formación de un gran número de pequeñas regiones ópticamente birrefringentes uniformemente distribuidas por todo el filamento, con la exclusión de grandes esferulitas, cuyas regiones, observadas con luz polarizada, no exhiben ningún espectro resoluble de orientación preferida, tales como los conocidos espectros de extinción normalmente asociados a estructuras esferulíticas, siendo ordinariamente de una dimensión transversal inferior a 1 micra.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



La influencia del agente nucleador empleado en el ejemplo 1, es decir un copolímero 6.6:6T (50:50), a concentraciones variables, sobre el punto de congelación según análisis térmico diferencial del nylon-6.6, se muestra gráficamente en la figura 3, en la que se traza el punto de congelación contra el ritmo de enfriamiento. Las curvas de la figura 3 se identifican como sigue:

Curva A - Polihexametilen adipamida	sin ningún agente nucleador copolímero.
Curva B - "	con un 0,05% de agente nucleador.
Curva C - "	con un 0,1% de agente nucleador.
Curva D - "	con un 0,3% de agente nucleador.
Curva E - "	con 1% de agente nucleador.
Curva F - "	con un 3,5 y un 10% de agente nucleador.

La figura muestra que el punto de congelación del polímero aumenta con el incremento en la concentración del agente nucleador hasta unos niveles comprendidos entre el 1 y el 3%, habiendo poco cambio detectable al incrementarse la concentración del 3 al 10% (curva F).

Las figuras 4 y 5 muestran gráficamente a escalas lineal y ramificada, respectivamente, la variación en el punto de congelación según análisis térmico diferencial, de nylon-6.6 que contiene diferentes cantidades del agente nucleador copolímero, siendo determinados los puntos de congelación a un ritmo fijo de enfriamiento, es decir de 64°C por minuto. Se observa poco cambio en



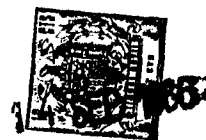
5. el punto de congelación hasta que la concentración del agente nucleador alcanza por lo menos el nivel del 0,01%, incrementándose luego rápidamente dicho punto de congelación hasta el nivel del 2% aproximadamente, después de lo cual hay poco o ningún incremento. Una concentración en agente nucleador copolímero del orden del 0,5 al 1,5% parecería ser de un valor práctico satisfactorio.

10. Aunque los gráficos antes mencionados se construyeron a partir de resultados obtenidos de polímeros a granel, las conclusiones son igualmente aplicables a filamentos hilados a partir del polímero que sería normalmente enfriado a un ritmo superior a 64° C por minuto.

15. En los ulteriores ejemplos descritos más adelante, el incremento de productividad se indica mediante la relación de productividad (R.P.), que se define como sigue:

$$R.P. = \frac{\text{Relación de estirado para producir una extensión del 30\% en el punto de rotura en un filamento que contiene agente nucleador}}{\text{Relación de estirado para producir una extensión del 30\% en el punto de rotura en un filamento sin agente nucleador}}$$

20. Los hilos recién formados se caracterizan también por referencia a la relación de estirado a una tensión nominal de 0,5 g/d. Este parámetro se determina midiendo la tensión de estirado del hilo cuando se estira a una velocidad en los rodillos de estirado de 240 metros por minuto, con relaciones de estirado de



1,25, 1,50, 1,75, etc., hasta que se rompe el hilo. Los valores de tensión de estirado se convierte en tensión nominal mediante la relación:

$$\text{Tensión nominal} = \frac{\text{Tensión de estirado}}{\text{denier hilado}}$$

5. donde el denier hilado es el denier del hilo sin estirar. Luego se traza la tensión nominal contra la relación de estirado y se señala la relación de estirado a una tensión nominal de 0,5 g/d. La determinación debe efectuarse a una temperatura de $21,81 \pm 4,5^{\circ}\text{C}$ y una humedad relativa del $67,8 \pm 2,5\%$, midiéndose la
10. tensión de estirado del hilo entre el pasador refrigerador y el rodillo de estirado. Una comparación de las relaciones de estirado a una tensión nominal de 0,5 g/d de filamentos recién hilados que contienen agente nucleador, con filamento recién hilado sin agente nucleador, muestra claramente que pueden obtenerse superiores relaciones de estirado con los primeros.
- 15.

20. A fin de obtener los filamentos de la presente invención, es esencial que el agente nucleador permanezca en el polímero en forma de partículas disgregadas durante el hilado y también durante la dispersión de la masa fundida cuando se usa este método para incorporar el agente nucleador en el polímero. Es también importante bajo estas circunstancias que el tiempo de mantenimiento del polímero que contiene al agente nucleador en estado fundido durante la dispersión
25. de la masa fundida y el hilado, se mantenga tan corto como sea practicable para limitar el grado de inter-



cambio de amidas que tiene lugar entre el polímero y el agente nucleador que destruiría efectivamente al último.

5. Por las anteriores razones, es evidente que un agente nucleador polímero debe tener un punto de fusión óptico por lo menos superior a la temperatura de mantenimiento de la masa fundida en el hilado. Preferiblemente, el punto de fusión óptico del agente nucleador es por lo menos de 10°C o incluso más preferiblemente de 30°C , por lo menos, superior a la temperatura de mantenimiento de la masa fundida en el hilado.

10. A un agente nucleador polímero que tenga un punto de fusión óptico que se considere demasiado bajo para ser completamente efectivo en un particular sistema poliamida, puede elevarse su punto de fusión mediante un tratamiento térmico. Así, se ha establecido que el punto de fusión óptico de un copolímero 6.6:6T (50:50) puede elevarse desde 325°C a 344°C mediante calentamiento a 325°C durante una hora bajo vapor de agua y a presión atmosférica.

20. EJEMPLOS 2, 3 y 4

En estos ejemplos la poliamida básica era nylon-6.6 (40.R.V. conteniendo un 0,3% de TiO_2) y el agente nucleador un copolímero 6.6:6T (50:50).

25. La velocidad de hilado, en estos ejemplos y en todos los siguientes, era de 1179 metros por minuto, salvo indicación en contrario.

30. El agente nucleador se preparó mezclando conjuntamente, en presencia de una pequeña cantidad de agua, preparados molares equivalentes de adipato hexa-



metilén-diamónico y tereftalato hexametilen-diamónico. El mezclado se efectuó en un autoclave con agitación continua a una temperatura de 250°C y una presión de 35,86 kg/cm² durante dos horas. El polímero de bajo peso molecular fue adicionalmente polimerizado en estado sólido mediante calentamiento a 290°C en vapor de agua durante un período de 5,5 horas. El punto de fusión óptico del copolímero era de 330°C.

La dispersión del agente nucleador en nylon-6.6 se efectuó usando el procedimiento general descrito en el ejemplo 1, empleándose diversas relaciones entre polímero básico y agente nucleador en la preparación de la carga maestra. En la siguiente tabla 1 se ofrecen detalles de la dispersión del agente nucleador copolímero en polímero básico de nylon-6.6.

TABLA I

Ejemplo	2	3	4
Relación de la carga maestra (nucleador:polímero básico)	1 : 19	1 : 9	1 : 2
Disolvente	Fenol acuoso al 90%	Fenol acuoso al 90%	Fenol acuoso al 90%
Precipitador	Benceno	Metanol	Metanol
Disolvente volumen:volumen	10 : 1	10 : 1	10 : 1
Relación de revestimiento de virutas (carga maestra: polímero básico)	1 : 4	1 : 9	1 : 32.3
Concentración de agente nucleador	1 %	1 %	1 %
Punto de congelación según análisis térmico diferencial del polímero nucleado	233°C	233°C	233°C



Los polímeros se transformaron en hilos de 10 filamentos a una velocidad de hilado de 1179 metros por minuto, a una temperatura de hilado de 290.°C y seguidamente se estiraron a razón de 450 metros por minuto. En la tabla 2 se ofrecen detalles de las propiedades y relaciones de estirado del hilo formado.

TABLA II

Ejemplo	2	3	4
<u>Propiedades del hilo formado</u>			
Denier/filamento	13.4	13.0	11.4
Birrefringencia	0.0110	0.0106	0.0098
O_i	0.21	0.09	0.04
O_o	-0.57	-0.46	-0.45
$O_i - O_o$	0.78	0.55	0.49
Punto de congelación, °C, según análisis térmico diferencial	231	232	232
Relación de estirado para una extensión del 30% en el punto de rotura	4.36	3.85	4.09
Relación de productividad	1.39	1.24	1.32
Relación de estirado a una tensión nominal de 0,5	3.90	4.0	2.50

EJEMPLOS 5, 6 y 7

Los presentes ejemplos ilustran un método de incorporación de un agente nucleador en un polímero básico mediante "dispersión en masa fundida". El po-

10.



- límnero básico y un agente nucleador polímero 6.6:6T (50:50) se mezclaron inicialmente entre sí en diversas relaciones entre nucleador y polímero básico, mezclando el polímero y el agente nucleador entre sí
5. en estado seco y luego dispersando en masa fundida el nucleador pasándolo a través de un extrusionador de tornillo. El polímero fundido que contenía al agente nucleador disperso, fué enfriado, reducido a virutas y mezclado con la viruta polímera básica para proporcionar la concentración correcta de agente nucleador. El extrusionador de tornillo usado tenía un diámetro de tornillo de 19,05 milímetros y funcionaba a una velocidad de 25 rpm. La temperatura máxima del cilindro del extrusionador fue de 325 °C y la cantidad
10. tratada de 30 ml por minuto, proporcionando un tiempo de tránsito del polímero en el extrusionador de 1 minuto aproximadamente.
- 15.

- La mezcla final de las virutas se hiló y estiró bajo las condiciones usadas en los anteriores experimentos. Los detalles de los procedimientos y propiedades del hilo se indican en la tabla 3.
- 20.



TABLA III

Ejemplo	5	6	7
<u>Dispersión de la masa fundida</u>			
Relación entre agente nucleador y polímero básico en la carga maestra	1 : 99	1 : 19	1 : 9
Temperatura, °C	315	325	325
<u>Mezclado de las virutas</u>			
Relación entre la mezcla fundida y el polímero básico		1 : 4	1 : 9
Concentración de agente nucleador %	1	1	1
Punto de congelación, según A.T.D. del polímero nucleado °C.	231	229	231
<u>Propiedades del hilo recién formado</u>			
Denier/filamento	13,0	13.7	13.9
Birrefringencia	0.0128	0.0113	-
O_i	0.24	0.08	0.26
O_o	-0.60	-0.53	-0.68
$O_i - O_o$	0.84	0.61	0.94
Punto de congelación, según A.T.D., °C	231	229	231
Relación de estirado para una extensión del 30% en el punto de rotura	4.12	4.20	4.40
Relación de estirado a una tensión nominal de 0,5	4.25	3.84	3.12
Relación de productividad	1.32	1.33	1.40



El ejemplo 8 ilustra la eficacia de un agente nucleador 6.6:6T (50:50) en cuanto a incrementar la productividad en la fabricación de filamentos de nylon-6.8. El ejemplo 9 es un experimento de control.

5. El agente nucleador se preparó como en los anteriores ejemplos y se dispersó en el mismo polímero básico por el método de dispersión de masa fundida. En la tabla 4 se ofrecen detalles de la preparación del polímero y de las propiedades del hilo recién formado y estirado.
- 10.



TABLA IV

Ejemplo	8	9
<u>Dispersión de masa fundida</u>		
Relación entre agente nucleador y polímero básico	1 : 19	-
Temperatura °C	325	-
<u>Mezclado de las virutas</u>		
Relación entre mezcla fundida y polímero básico	1 : 4	-
Concentración de agente nucleador, %	1.0	-
Punto de congelación, según A.T.D. del polímero, °C	206	198
<u>Propiedades del hilo recién formado</u>		
Denier/filamento	9.2	9.0
Birrefringencia	10.0112	-
O_i	10.06	-0.51
O_o	-0.54	-0.71
$O_i - O_o$	10.60	0.2
Punto de congelación, según A.T.D., °C	205	201
Relación de estirado para una extensión del 30% en el punto de rotura	3.88	2.78
Relación de estirado a una tensión nominal de 0,5	2.75	1,10
Relación de productividad	1.39	1.0



Los ejemplos 10, 11 y 12 ilustran la eficacia en el nylon-6.6 de diferentes agentes nucleadores poliamidas que contienen un enlace tereftalamida en la cadena polimera y el ejemplo 13 es un control de nylon-6.6 incluso a efectos de comparación. El hilado y estirado de polímeros nucleados se efectuaron bajo las condiciones anteriormente descritas. En la tabla 5 se indican detalles.

TABLA V

Ejemplo	10	11	12	13
Agente nucleador	(50:50) 6.6:6.T	Nylon-6.T	Nylon-10.T	-
Método de dispersión del agente nucleador	Dispersión de masa fundida	Mezclado de soluciones	Dispersión de masa fundida	-
Temperatura de la dispersión de masa fundida, °C	325	-	340	-
Relación entre agente nucleador y polímero básico en la carga maestra	1 : 9	1 : 19	1 : 19	-
Relación entre el mezclado y el revestimiento de virutas, entre la carga maestra y el polímero básico	1 : 9	1 : 4	1 : 4	-
Concentración de agente nucleador, %	1.0	1.0	1.0	-
Punto de congelación según A.T.D., del polímero	234	-	232	223
Propiedades del hilo recién formado				
Denier/filamento	13.6	9.1	9.1	9.2
Birrefringencia	-	0.0068	0.0123	-
O ₁	0.26	0.0	-0.01	-0.56
O ₀	-0.68	-0.28	-0.59	-0.65
O ₁ - O ₀	0.94	0.37	0.58	0.09
Punto de congelación, según A.T.D., °C	231	235	232	226

• El disolvente era de fenol acuoso al 90% y el precipitador metanol.



TABLA V (Continuación)

Ejemplo	10	11	12	13
Relación de estirado para una extensión del 30% en el punto de rotura	4.12	3.77	3.81	2.94
Relación de estirado a una tensión nominal de 0,5	4.25	4.10	3.30	1.25
Relación de productividad	1.32	1.21	1.22	-

Los siguientes ejemplos 14 al 19 comparan la eficacia de varias concentraciones, del 0,01 al 5,0% en peso, del agente nucleador preferido, nylon-6.6:6.T (50:50) en nylon-6.6 que contiene un 0,3% de TiO_2 . En la tabla 6 se muestran detalles.

TABLA VI

Ejemplo	14	15	16	17	18	19
Método de dispersión del agente nucleador	Mezclado de soluciones	Mezclado de soluciones	Dispersión de masa fundida	Mezclado de soluciones	Mezclado de soluciones	Dispersión de masa fundida
Temperatura de la dispersión de masa fundida °C.	-	-	325	-	-	325
Relación entre agente nucleador y polímero básico en la carga maestra	1 : 19	1 : 19	1 : 19	1 : 19	1 : 2	1 : 19
Mezclado de virutas/revestimiento de las mismas:relación entre carga maestra y polímero básico	1:499	1 : 49	1 : 9	1 : 4	1:32.2	
Concentración de agente nucleador, %	0.01	0.1	0.5	1.0	2.0	5.0

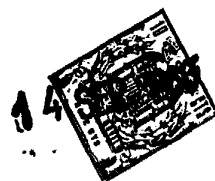


TABLA VI (Continuación)

Ejemplo	14	15	16	17	18	19
Punto de congelación, según A.T.D., °C	-	-	232	233	-	-
<u>Propiedades del hilo recién formado</u>						
Denier/filamento	10.9	12.4	13.1	13.4	13.1	9.1
Birrefringencia	0.0103	0.0093	0.0125	0.0110	0.009	-
O_1	-0.37	0.07	0.15	0.21	0.17	0.05
O_0	-0.51	-0.38	-0.53	-0.57	-0.49	-0.61
$O_1 - O_0$	0.14	0.45	0.68	0.97	0.56	0.66
Punto de congelación según A.T.D., °C	229	231	229	231	-	232
Relación de estirado para una extensión del 30% en el punto de rotura	3.52	4.05	4.26	4.36	4.48	3.87
Relación de estirado a una tensión nominal de 0.5	1.88	4.15	4.0	3.90	3.50	3.48
Relación de productividad	1.05	1.29	1.37	1.39	1.38	1.24

Los anteriores ejemplos indican que, en el particular sistema empleado y bajo las condiciones de dispersión utilizadas, un 0,01% del agente nucleador es insuficiente para producir filamentos de acuerdo con la presente invención. Así, $O_1 - O_0$ es inferior a 0,2, no hay sustancialmente ningún incremento de productividad y la relación de estirado a una tensión nominal de 0,5 g/d y la relación de estirado para una extensión



del 30% en el punto de rotura es inferior a la de los restantes ejemplos que ilustran la invención. Sin embargo, hay indicaciones de que se había producido la nucleación, puesto que el hilo recién formado tenía un incrementado punto de congelación, según análisis térmico diferencial, en comparación con el hilo de control del ejemplo 13. Los resultados indican también que no hay ninguna ventaja en el uso de una concentración de agente nucleador superior al 0,1%, aunque en la práctica sería preferible una concentración comprendida entre el 0,5 y el 1,5 % aproximadamente, por razones puramente técnicas asociadas a la obtención de un adecuado grado de dispersión del agente nucleador.

Los ejemplos 20, 21 y 22 ilustran el uso de diferentes proporciones de nylon-6.6 y 6.T en el preparado agente nucleador copolímero al nivel del 1% de nucleador en el nylon-6.6. En el ejemplo 20, el agente nucleador se preparó mezclando conjuntamente soluciones acuosas de adipato hexamtilen-diamónico y tereftalato hexamtilen-diamónico, en las correctas proporciones en peso, y polimerizando la mezcla como proceso continuo en un serpentín tal como el descrito en la patente británica número 924.630. En los ejemplos 21 y 22, los agente nucleadores se prepararon mediante el procedimiento normal adoptado en la preparación por cargas de polímero de nylon-6.6. Los agentes nucleadores fueron dispersados en estado fundido con el nylon-6.6 para dar una carga maestra y ésta se mezcló con virutas de nylon-6.6 para dar una concentración final del 1% en peso del agente nucleador en el nylon-6.6. En la



tabla 7 se muestran detalles.

TABLA VII

Ejemplo	20	21	22
Relación entre agente nucleador y polímero básico en la carga maestra	1 : 99	1 : 19	1 : 9
Temperatura de la dispersión de masa fundida, °C.	335	315	295
Relación entre la carga maestra y el polímero básico en la mezcla de virutas	-	1 : 4	1 : 9
Relación nylon 6.6:6.T en el nucleador	45:55	55:45	60:40
<u>Propiedades del hilo recién formado</u>			
Denier/filamento	12.5	13.3	9.0
Birrefringencia	0.0131	0.0099	-
O ₁	0.21	-0.16	-0.26
O ₀	-0.59	-0.42	-0.52
O ₁ - O ₀	0.80	0.26	0.26
Punto de congelación, según A.T.D., °C.	230	231	232
Relación de estirado para una extensión del 30% en el punto de rotura	3.99	3.82	3.43
Relación de estirado a una tensión normal de 0,5	-	3.52	2.78
Relación de productividad	1.28	1.23	1.11

EJEMPLO 23

Este ejemplo se relaciona con la fabricación de monofilamento de nylon-6.6 a partir de un polímero que contiene un 1% de agente nucleador copolímero 6.6:6.T (50:50). Se preparó una carga maestra con una rela

5.



14 SEP 1956

ción 1:9 entre agente nucleador y polímero básico, mediante dispersión de masa fundida a 310°C y la viruta de la carga maestra se mezcló con más polímero básico en una relación de 1:9 para dar la deseada concentración de agente nucleador. El polímero se hiló usando equipo convencional para producir un monofilamento. La velocidad de hilado y los parámetros del filamento se muestran en la tabla 8.

TABLA VIII

Velocidad de hilado, pies por minuto	29.30
Denier recién hilado, denier por pie	66
Punto de congelación, según A.T.D., °C	233
O_1	0.33
O_0	-0.51
$O_1 - O_0$	0.84
Relación de estirado para una extensión del 30% en el punto de rotura	4.20

10. Como un monofilamento de 66 denier por cada 0,30 metros sólo puede hilarse normalmente a velocidades de hasta 464,4 metros por minuto, es evidente que la presencia del agente nucleador tuvo por resultado un considerable incremento de productividad en el hilado.

15. El hilo pudo estirarse a velocidades de hasta 1350 metros por minuto usando un pasador refrenador calentado a 110-125°C, con relaciones de estirado de 4,0 a 4,2, para producir un hilo estirado de una tenacidad de 4,34 g/d, una extensión en el punto de ro



tura del 29,3% y un módulo inicial de 26,5 g/d/100% de extensión.

EJEMPLO 24

5. Este ejemplo ilustra el efecto de la dispersión en estado fundido de un agente nucleador copolímero 6.6:6.T (50:50), con un punto de fusión óptico de 330°C, en nylon-6.6 a elevada temperatura. En la tabla 9 se indican detalles:

TABLA IX

Ejemplo	24
Temperatura de la dispersión en estado fundido, °C	361
Relación entre agente nucleador y polímero básico	1 : 99
Concentración de agente nucleador, %	1
<u>Propiedades del hilo recién formado</u>	
Denier/filamento	48
Birrefringencia	0.0128
θ_1	-0.32
θ_0	-0.45
$\theta_1 - \theta_0$	0.13
Punto de congelación, según A.T.D., °C	220
Relación de estirado para una extensión del 30%, en el punto de rotura	3.12
Relación de estirado a una tensión nominal de 0,5	2.78
Relación de productividad	1.00

10. La temperatura empleada en la dispersión en estado fundido del agente nucleador en el polímero



fue superior a la preferida, es decir 1,08 veces el punto de fusión óptico del agente nucleador y en consecuencia no hubo ningún incremento de productividad y no se obtuvo un hilo según la presente invención.

5.

NOTA

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 Inglaterra, son fecha 14 de septiembre de 1965, No. 39122/65; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del rederido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UN HILO"; caracterizándose por lo siguiente:

20.

1ª.- "Procedimiento para la fabricación de un hilo", que comprende uno o más filamentos ^{de} poliamidas sin estirar, caracterizado porque comprende la incorporación de un agente nucleador finamente dividido en una poliamida, el forzamiento de la poliamida fundida que contiene al agente nucleador a través de un medio filtrante, la extrusión de la citada poliamida a través de orificios contenidos en una placa de hilera y el devanado de los filamentos.

25.

30.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1,



caracterizado porque el agente nucleador es polímero.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la poliamida contiene por lo menos un 0,05% en peso del agente nucleador.

5. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la poliamida contiene del 0,5 al 1,5% en peso del agente nucleador.

10. 5ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado porque el agente nucleador tiene un punto de fusión óptico superior a la temperatura de mantenimiento de la masa fundida en el hilado.

15. 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el agente nucleador tiene un punto de fusión óptico no inferior a 10°C por encima de la temperatura de mantenimiento de la masa fundida en el hilado.

20. 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el agente nucleador tiene un punto de fusión óptico por lo menos de 30°C por encima de la temperatura de mantenimiento de la masa fundida en el hilado.

25. 8ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el agente nucleador se incorpora en la poliamida mediante preparación de una carga maestra con una porción de dicha poliamida por coprecipitación de soluciones mezcladas de la misma, formación de la carga maestra como pasta, aplicación en forma de revestimiento de dicha carga maestra sobre la porción restante de la

30.



poliamida y fusión conjunta en el hilado.

5. 9ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el agente nucleador se incorpora en la poliamida mediante dispersión en estado fundido del agente nucleador en la poliamida antes de la extrusión en filamentos.

10. 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la dispersión de la masa fundida es solidificada, transformada en virutas y subsiguientemente extrusionada en filamentos mediante hilado de masa fundida.

15. 11ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el agente nucleador se incorpora en la poliamida mediante preparación de una carga maestra con una porción de dicha poliamida dispersando en estado fundido el agente nucleador en la poliamida, transformando la carga maestra en virutas y mezclando éstas con la porción restante de la poliamida y fundiendo conjuntamente en el hilado.

20. 12ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado porque la temperatura de la dispersión en estado fundido es inferior a 1,08 veces el punto de fusión óptico del agente nucleador.

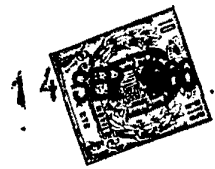
25. 13ª.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque la temperatura de la dispersión en estado fundido es inferior a 1,04 veces el punto de fusión óptico del agente nucleador.

30. 14ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, caracterizado porque el agente



nucleador se incorpora en la poliamida mediante dispersión en estado fundido en un extrusionador de tornillo.

5. 15^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente nucleador comprende una poliamida o copoliamida que contiene enlaces arilos en la cadena polimera.
10. 16^a.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque el agente nucleador comprende tereftalamida de poli(metileno)_x, en la que x es un número entero de 2 a 12.
15. 17^a.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque el agente nucleador es ^{polihexametilén} tereftalamida.
15. 18^a.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque el agente nucleador es polidecamentilén tereftalamida.
20. 19^a.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque el agente nucleador es un copolímero de polihexametilén adipamida y polihexametilén tereftalamida.
25. 20^a.- Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque el agente nucleador es un copolímero de polihexametilén adipamida y polihexametilén tereftalamida, que contiene por lo menos un 30% en peso de polihexametilén tereftalamida.
30. 21^a.- Procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado porque el agente nucleador es un copolímero de polihexametilén adipamida y polihexametilén tereftalamida que contiene por lo menos un 40% en peso



de polihexametilén tereftalamida.

22ª.- Procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado porque el agente nucleador es un copolímero de polihexametilén adipamida y polihexametilén tereftalamida, en iguales proporciones en peso.

5.

23ª.- "Procedimiento para la fabricación de un hilo", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en los adjuntos dibujos.

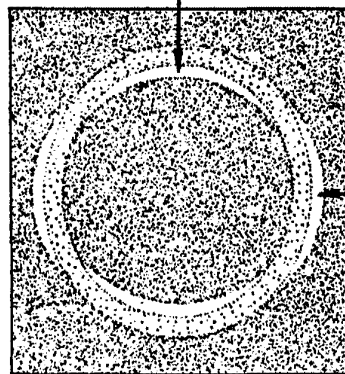
Esta Memoria consta de 44 hojas escritas a máquina por una sola cara.

10.

Madrid
14 SEP 1966
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. GÓMEZ ACEBO Y MODEY
Firmado: F. Hernández Rula

Fig.1. (100)



(010)
+

Fig.2.

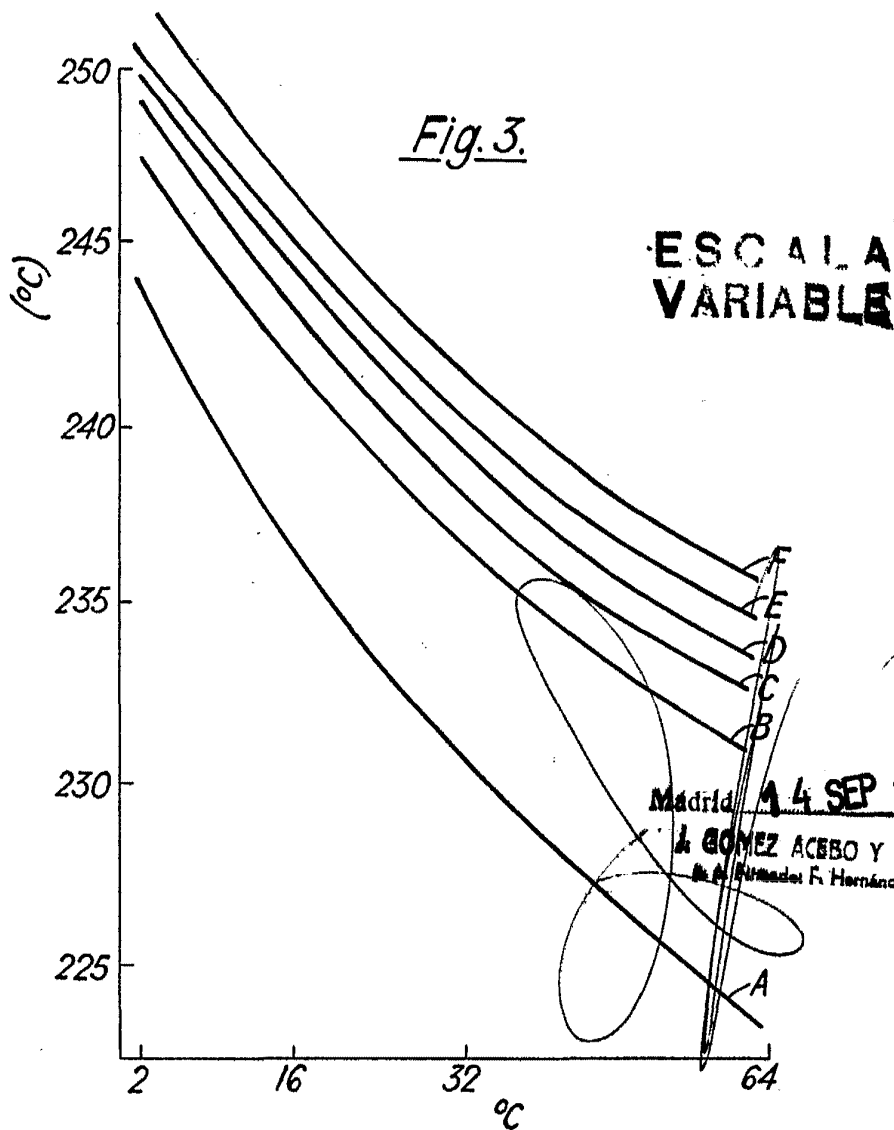
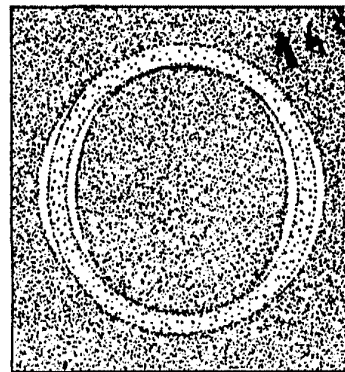
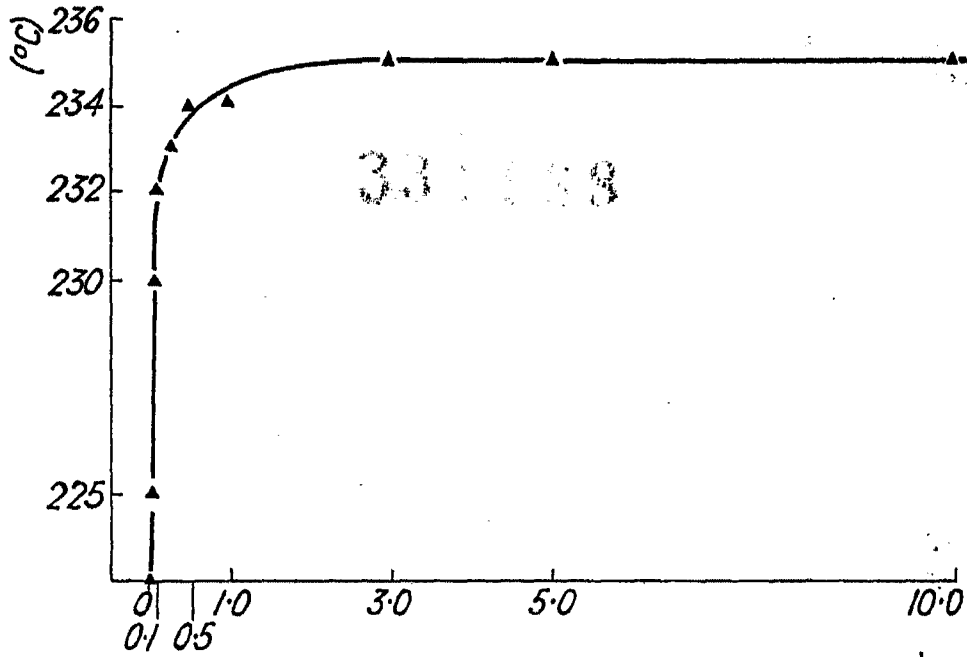




Fig. 4.

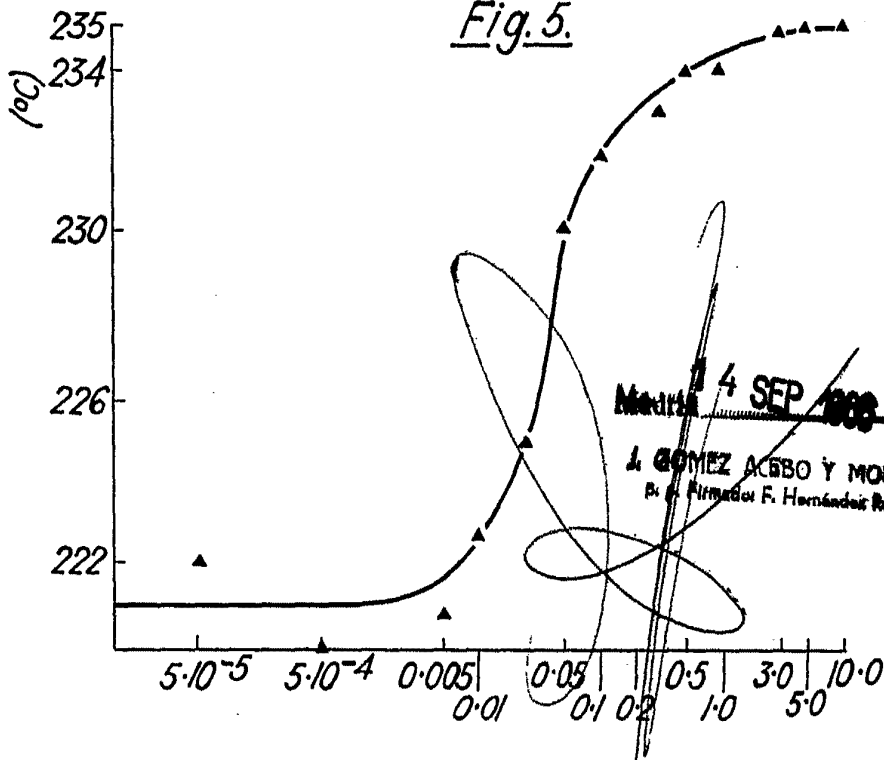
14 SEP 1908



331188

ESQUEMA
VARIABLE

Fig. 5.



14 SEP 1908

J. GOMEZ ACEDO Y MODET
P. F. Hernandez F. Hernandez