Núm. 348.990

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

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

Residencia: Wilmington, Delaware 19898, EE. UU.

Enunciado: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN HILO DE ENCOGIDO MIXTO DE FILAMENTOS CONTINUOS ORIENTADOS DE POLIAMIDA".

Prioridad: de las solicitudes de patentes estadounidenses núm. 608.281 del 10 de enero de 1.967 y nº 667.095 del 12 de septiembre de 1.967.

gc.-

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Campo de la invención

En los últimos años, la introducción de hilos sintéticos, como los formados por poliamidas, ha dado lugar a géneros que poseen una gran resistencia mecánica, una resistencia mejorada al desgaste y que en algunos casos son más lavables y resistentes a las arrugas. No obstante, los géneros fabricados a partir de estos hilos, especialmente de hilos de filamento continuo, suelen tener un tacto resbaladizo y frío y presentan deficiencias en su poder cubriente y lustre en muchas aplicaciones finales. Así, a pesar de sus propiedades funcionales superiores, los géneros producidos a partir de estos hilos no poseen las propiedades estéticas deseables de los géneros de seda como son un tacto cálido y seco y un buen lustre. Se han conseguido mejoras de aspecto con hilos de encogido mixto. Cuando se calienta el género resultante, por ejemplo con agua caliente o hirviendo, algunos de los filamentos se encogen más que otros, dando así al tejido mayor voluminosidad y un tacto mejorado. Sin embargo, es difícil obtener un hilo de encogido mixto que presente un equilibrio adecuado de propiedades, es decir, una diferencia relativamente alta de encogido entre los filamentos que encogen mucho y poco, un encogido total del hilo relativamente

bajo, ausencia de la tendencia a formar bucles del filamento inicialmente producido para facilitar el procesado para formar un tejido y buenas propiedades funcionales. Los hilos de poliamida de encogido mixto en los que la diferencia de encogidos aumenta por termofijado no estaban disponibles para la técnica anterior antes del presente invento.

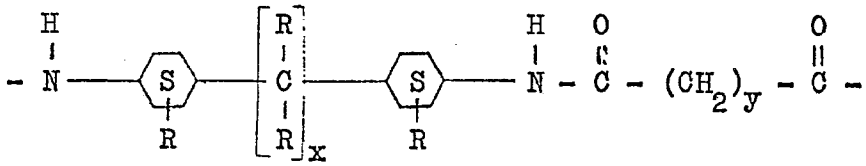
Estado previo de la técnica

La patente estadounidense 3.225.534 concedida el 28 de Diciembre de 1965 a R.H. Knospe describe y reivindica unos hilos de encogido mixto que gracias a un procesado cuidadosamente regulado presentan una diferencia razonable de encogido entre los filamentos y, al mismo tiempo, están exentos de formaciones objetables de bucles cuando se sacan de la bobina para formar el tejido. No obstante, el termofijado del hilo de Knospe no produce un aumento sustancial en el volumen o en el encogido diferencial del hilo. Además, aunque el invento de Knospe proporciona un camino comercialmente atractivo para la producción de géneros muy interesantes, para producir un hilo más voluminoso son necesarias unas diferencias mayores de encogido. Por lo tanto es muy conveniente disponer de un hilo de encogido mixto que pueda ser tratado térmicamente para reducir el encogido total del hilo al mismo tiempo que se aumenta

la diferencia entre los encogidos de los filamentos. Además, es especialmente importante disponer de un hilo de encogido mixto que desarrolle un buen grado de diferencia de encogidos bajo una carga apreciable, de forma que pueda conseguirse la voluminosidad deseada bajo las tensiones existentes en el género y las impuestas en los procesos de acabado del tejido.

RESUMEN DEL INVENTO

El hilo del presente invento comprende una pluralidad de filamentos de poliamida orientados y continuos, seleccionados entre dos grupos por lo menos con diferente encogido. Los filamentos están constituídos por policarbonamidas, en las cuales por lo menos el 50 % en moles de las unidades repetidas responden a la fórmula:

I 

donde x es 1 o 2, y es un número entero comprendido entre 7 y 14 y los radicales R son miembros iguales o diferentes del grupo constituído por hidrógeno y metilo. Cuando los hilos de este invento son sometidos a la acción del agua hirviendo presentanuna DLF mayor de 1,0 % bajo una carga de 4 mgd y un aumento del 0,5 % por lo menos en el valor de DLF cuando se somete a una operación de termofijado co

mo la que se describe más adelante.

Por lo tanto, uno de los grupos de filamentos antes mencionados en el hilo constituye un grupo de -- gran encogido y el otro un grupo de pequeño encogido. Su selección se describirá con más detalle más adelante.

El sustituyente diamino de fórmula (I), debido a su naturaleza carbocíclica, es una mezcla de isómeros de configuraciones trans-trans (tt), cis-trans -- (ct) y cis-cis (cc). Las condiciones de hidrogenación empleadas en la preparación de las diaminas utilizadas en la síntesis del polímero dan lugar a una mezcla de isómeros, conduciendo unas condiciones de hidrogena-- ción distintas a una distribución isomérica diferente, como se demuestra en las patentes estadounidenses --- 2.494.563 y 2.606.924.

En una realización preferida,los diferentes grupos de filamentos en el hilo se proveen combinando un primer grupo de filamentos constituídos esencialmente por un homopolímero de poliamida que contiene las unidades repetidas de fórmula (I) y un segundo grupo de filamentos constituídos por un copolímero de poliamida que contiene del 50 al 95% en moles de las unidades repetidas de la fórmula (I) y del 5 al 50% en moles de otro tipo de unidad repetidora de poliamida preparada a partir de un miembro de

14 MA

una clase constituída por (1) la misma diamina empleada para la producción de la unidad repetida de fórmula (I) con un ácido dicarboxílico diferente y (2) el mismo ácido dicarboxílico empleado para la producción de la unidad repetida de fórmula (I) con una diamina diferente.

En otra realización, ambos grupos de filamentos están constituídos por homopolímeros de poliamida que constan esencialmente de las unidades repetidoras de fórmula (I), conteniendo las unidades repetidoras de la poliamida que constituye el segundo grupo de filamentos una cantidad notablemente inferior, es decir, por lo menos alrededor del 10 % en peso menos de constituyentes diamino trans-trans, cis-trans o cis-cis que la poliamida que constituye el primer grupo de filamentos.

En otra realización, ambos grupos de filamentos están preparados a partir de polímeros que constan esencialmente de las unidades repetidoras de fórmula (I), estando constituído el segundo grupo de filamentos por una poliamida de menor viscosidad relativa, es decir, como mínimo unas 9 unidades de viscosidad menos que la policarbonamida que constituye el primer grupo de filamentos.

En otra realización, ambos grupos de filamentos están preparados a partir de poliamidas que constan esencialmente de las unidades repetidoras de fórmula (I),

siendo la longitud de la cadena del constituyente diácido de las unidades repetidoras que forman el segundo grupo de filamentos menor que la longitud de la cadena del constituyente diácido de las unidades repetidoras que forman el primer grupo de filamentos.

En otra realización, ambos grupos de filamentos constan esencialmente de las unidades repetidoras de fórmula (I), teniendo el segundo grupo de filamentos un índice de orientación que es como mínimo alrededor de 1,0 mayor que el del primer grupo de filamentos.

En otra realización, ambos grupos de filamentos están constituídos por un copolímero de poliamida que contiene del 50 al 95% en moles de las unidades repetidas de fórmula (I) y del 5 al 50% en moles de otro tipo de unidad repetidora preparada a partir de un miembro de la clase constituída por (1) la misma diamina empleada para la producción de la unidad repetida de fórmula (I) con un ácido dicarboxílico diferente y (2) el mismo ácido dicarboxílico empleado para la producción de la unidad repetida de fórmula (I) con una diamina diferente, estando constituído el primer grupo de filamentos por un copolímero de poliamida que contiene un porcentaje considerablemente mayor, es decir, como mínimo alrededor del 5% en moles más de unidades repetidas de fórmula (I) que el copolímero que constituye el segundo grupo de filamentos.

Para alcanzar los objetivos del invento pueden emplearse, si se desea, ciertas combinaciones de las características anteriores del filamento. Por ejemplo, cuando se emplea una diferencia en el contenido en isómero trans-trans, generalmente es conveniente variar la viscosidad relativa, es decir, la viscosidad relativa del polímero más bajo en trans-trans debe ser mayor que la del polímero más alto en trans-trans. Mediante tales combinaciones es posible, naturalmente, conseguir las diferencias de encogido deseadas fuera de los límites preferidos antes mencionados.

Igualmente, cuando se emplea una combinación homopolímero-copolímero y el copolímero tiene tendencia a ser isomorfo, es decir, cuando la segunda unidad repetidora no perturba grandemente la estructura del filamento, es conveniente que el copolímero tenga una viscosidad relativa mayor que la del homopolímero. El efecto de la diferencia de viscosidades es mayor en este caso que el observado normalmente en las combinaciones de homopolímeros que difieren en su viscosidad relativa.

Los ácidos dicarboxílicos adecuados se pueden sustituir a una porción del constituyente diácido de fórmula (I) para dar el polímero adecuado son el ácido isoftálico, tereftálico, ácido 1,4-ciclohexildicarboxílico y los ácidos dicarboxílico alifáticos que contienen de 6 a 16 átomos de carbono. Las diaminas adecuadas que pueden susti

tuir a una porción del constituyente diamino de fórmula (I) para dar el polímero adecuado son la m-xilendiamina y la p-xililendiamina, 1,4-aminometilciclohexano y otras diaminas alifáticas,aromáticas o cicloalifáticas. De preferencia, el copolímero de poliamida contiene de 75 a 94 % en moles, aproximadamente, de las unidades repetidas de fórmula (I).

No obstante, cuando se emplean combinaciones de homopolímero-copolímero de poliamida, es preferible que el copolímero no sea isomorfo con objeto de que pueda conseguirse la diferencia de encogido necesaria sin variar otras características. Un copolímero de poliamida preferido es el preparado sustituyendo parte del ácido de fórmula (I) por ácido isoftálico. El uso de la sustitución de parte de la diamina de fórmula (I) por diaminas tales como hexametilendiama o m-xililendiamina es menos conveniente,a menos que exista una diferencia en las viscosidades relativa.

El copolímero de poliamida puede ser un copolímero al azar o un copolímero de bloque. Los copolímeros de -- bloque se preparan generalmente mezclando en estado fundido dos polímeros de composiciones diferentes y manteniendo la mezcla de polímeros en estado fundido para permitir el intercambio de unidades poliméricas.

Cuando se emplea un copolímero de poliamida para preparar los filamentos de mayor encogido,el contenido en isómero tt

del constituyente diamino en el homopolímero y copolímero puede ser igual o puede no serlo. Es preferible que las proporciones de isómero tt sean prácticamente iguales, no obstante, puesto que esto conduce a un mejor comportamiento en la hilatura.

De preferencia, el contenido en isómero tt del polímero utilizado para preparar los filamentos de bajo encogido es por lo menos alrededor del 50 % en peso, para formar filamentos que puedan ser procesados facilmente dando un encogido pequeño en las soluciones acuosas calientes utilizadas en el acabado de tejidos. Naturalmente, se observará que, a menos que el encogido de los filamentos menos encogibles sea bastante pequeño, es imposible desarrollar un buen grado de encogido diferencial entre los filamentos y mantener todavía el encogido total del hilo en el bajo nivel deseado. Para la mayor parte de las aplicaciones finales, el encogido del hilo en agua hirviendo bajo una carga de 4 mgd no debe ser mayor del 12-14 % aproximadamente.

Para conseguir una mejora sustancial y notable en la estética del tejido, tal como poder cubriente y tacto, el hilo debe presentar una DLF superior a 1,0 % bajo una carga de 4 mgd, cuando se somete a la acción del agua hirviendo. No obstante, lo más importante es que la DLF aumente apreciablemente a las temperaturas de termofijado,

como indica un aumento de 0,5 % o más cuando se somete a una temperatura de 177°C, durante dos minutos, bajo una carga de 4 mgd. Debe observarse, naturalmente, que en los procesos de termofijado de los tejidos, éstos pueden someterse, a elección, a tensiones suficientemente altas para evitar el aumento de la DLF del hilo pero, en este caso, la tendencia a aumentar el DFL contribuirá a impedir o reducir al mínimo las pérdidas en DFL que de otra forma se producirían.

Para seleccionar las composiciones poliméricas, los valores de las viscosidades relativas, los contenidos en isómeros, etc, para los diferentes grupos de filamentos que hay que emplear en los hilos de este invento, dichos grupos de filamentos pueden ser hilados por separado y determinar el encogido como un medio para predecir aproximadamente las diferencias en encogido que pueden obtenerse cuando los grupos de filamentos se combinan en un solo hilo. No obstante, el procedimiento preferido es seleccionar unas madejas de igual denier de cada uno de los grupos de filamentos como se describe más arriba, utilizando el mismo aspe de forma que las longitudes de las madejas sean idénticas. Se combinan las dos madejas, identificadas independientemente de forma adecuada, y se mide la longitud con precisión. Las madejas combinadas se lavan a ebullición después como se describe más adelante, bajo una car-

ga de 4 mgd calculado sobre el denier total de las madejas combinadas y se secan como se describe más arriba. A continuación se mide de nuevo la longitud de cada madeja y se calculan las diferencias de encogido. Las madejas combinadas se colocan entonces durante dos minutos en una estufa a 177ºC, después de lo cual se vuelven a determinar las longitudes de las madejas individuales y a calcular las diferencias de encogido entre las madejas. Si se desea variar las proporciones de filamentos de alto encogido y de bajo encogido en los hilos apartándose del valor 50:50,el peso de los hilos en las dos madejas debe ser ajustado en consecuencia para obtener una predicción más exacta de las diferencias en encogido que pueden aparecer.

NORMAS Y CALCULOS

Los ejemplos que siguen se dan para ilustrar la invención y no la limitan en forma alguna. En los ejemplos, el encogido de los hilos se determina en madejas de longitud medida de la siguiente forma: Se prepara una madeja de unos 1500 deniers arrollando en un aspe un número apropiado de vueltas de unos 110 cm. de longitud por vuelta. Para un hilo de 60 deniers se emplean 25 vueltas. La madeja se ata ventajosamente en dos puntos diamétricamente opuestos antes de sacarlo del aspe. Se mide con precisión la longitud de la madeja aplastada (aproximadamente

55 cm.) bajo una carga de 4 mgd (miligramos por denier) basada en el denier de la madeja aplastada, es decir, - alrededor de 3.000, es decir una carga total de más o - menos 12 gramos.Se calienta un baño de agua a ebullición a lo largo de un período de media hora. Cuando la temperatura alcanza los 50ºC, se introducen en el baño las - madejas, con un peso suspendido en uno de los puntos atados que asciende a 4 mgd, y se dejan allí durante 10 minutos después de haber alcanzado el punto de ebullición. A continuación se sacan y se secan al aire con los pesos colocados. Después se determina de nuevo la longitud y - se calcula el porcentaje de encogido a partir de la ecuación

$$\text{Porcentaje de encogido, } S = \frac{100\ (L_o - L_1)}{L_o}$$

donde L_o es la longitud de la madeja antes de hervir y L_1 es la longitud de la madeja después de haber sido hervida.

La diferencia porcentual en la longitud del filamento (DLF) entre los filamentos de alto encogido y bajo encogido se determina de la forma siguiente: Se separa de la madeja hervida y seca un cabo de hilo tal como un cabo representante de 40 cm., que contiene los filamentos de alto encogido y de bajo encogido, se corta en cada punto de atar, se dobla y los extremos libres se atan entre sí para formar un período de bucle. Los extremos libres por en

cima del nudo se sujetan en una regla graduada y se mide la longitud de los bucles de filamento individuales colgando de cada uno de ellos un clip de papel de 0,6g.De esta forma se miden por lo menos 5 filamentos de bajo encogido y 5 de alto encogido. La DLF porcentual se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$\text{DLF porcentual} = \frac{100(L_2 - L_3)}{L_3}$$

donde L_2 es la longitud media de los filamentos más largos y L_3 es la longitud media de los filamentos más cortos.

La DLF después de exposición a la temperatura de termofijado se miden colgando una madeja similarmente hervida y secada al aire en una estufa a 177ºC,durante dos minutos, bajo la misma carga total utilizada en la ebullición y determinando después la DLF en la forma descrita más arriba para la madeja hervida.

La expresión "viscosidad relativa" en el sentido utilizado aquí significa la relación entre el tiempo que tarda en fluir en un viscosímetro una solución del polímero y el tiempo que tarda en fluir el propio disolvente.Las medidas de las viscosidades relativas aquí y en los ejemplos se realizan en una solución de 3,7 g de poliamida en 50 ml de una mezcla 1:1 de ácido fórmico al 98-100 % y fenol a25ºC, a menos que se indique lo contrario.

El índice de orientación, citado anteriormente, se mide independientemente en los filamentos de alto y bajo

encogido, mediante los diagramas de difracción de rayos X en placa plana y con un ángulo grande. Las fibras orientadas, hiladas y estiradas como se ha descrito aquí, presentan una característica única de difracción que consiste en una reflexión meridional bien definida que se produce a una distancia Bragg de unos 11,4 Å para los polímeros preparados con ácido dodecanodioico y a distancias ligeramente distintas para los polímeros de diferentes longitudes de la unidad. La existencia de esta mancha meridional bien definida permite desarrollar el parámetro de orientación, denominado aquí índice de orientación, en muestras con grados de cristalinidad variables entre amplios límites. Este índice de orientación se obtiene midiendo los picos o intensidades máximas de esta mancha de difracción meridional y los de la difracción ecuatorial, o halo amorfo, encontrado a una distancia Bragg de unos 4,7 Å. Este índice se calcula como la relación de la intensidad máxima de la mancha meridional a la intensidad máxima de la región ecuatorial. Las intensidades se miden en los negativos de rayos X utilizando técnicas microfotométricas convencionales. Los diagramas de difracción se obtienen de la forma habitual en una muestra del hilo, teniendo cuidado de asegurarse de que todos los filamentos del hilo están alineados en direcciones exactamente paralelas. Se emplea un espesor de la muestra no mayor de 20 mils (0,51 mm) con una distancia de la muestra a la película de 7,5 cm. Los -

14 MAR 1963

tiempos de exposición para los negativos de rayos X deben ser tales que el microfotómetro registre densidades ópticas no superiores a 1,0 y no menores de 0,10.El análisis de ambas regiones debe realizarse sobre el mismo negativo de rayos X. Debe emplearse una técnica microfotométrica cuidadosa para estar seguros de medir las densidades máximas en las dos direcciones meridional y ecuatorial y también para calcular la corrección de fondo apropiada pertinente a cada trazo, que se resta de la densidad total antes de calcular el índice de orientación.

En general el hilo del invento está constituído por cantidades aproximadamente iguales (en peso) de filamentos de encogido alto y bajo. Naturalmente pueden variarse estas proporciones. Como regla general, cuanto mayor sea la diferencia de encogidos, menor será el porcentaje en peso de filamentos de alto encogido requerido para producir resultados significativos en el tejido. Se cree que es necesario un mínimo de alrededor del 10% en peso de filamentos de alto encogido para que el hilo presente el efecto deseado. Dentro del intervalo de diferencias de encogido comprendido entre 1,5% y 10% aproximadamente, se prefiere emplear por lo menos alrededor del 25% en peso de cada componente (de alto y bajo encogido).Para mejorar la estabilidad del hilo,es decir,para mantener en un valor mínimo la migración y agregación del componente de alto encogido y/o la separación de componentes cuando se produce el encogido -

del hilo, los filamentos del mismo deben ser hilados conjugadamente o entrelazados íntimamente.

En los ejemplos que siguen la cantidad de isómero cis-cis no se aparta mucho del 5 % aproximadamente, --- por lo tanto dando el contenido en trans-trans de cualquier mezcla de isómeros queda ésta eficazmente identificada.

EJEMPLO 1

Se prepara un polímero en un autoclave que contiene 50 partes de agua y 50 partes de la sal de bis-(4-aminociclohexil)metano y ácido dodecanodioico. La diamina está constituída por 70 % del isómero tt.

Como estabilizador de la viscosidad se agregan 12 milimoles de ácido acético por cada mol de la sal - poliamídica. La solución también contiene 0,005 % de - hipofosfito manganoso, calculado sobre el peso de la sal. Esta solución se calienta bajo una presión de 350 psi (24,8 atmósferas) durante 2 horas, mientras se eleva la temperatura hasta 285ºC, añadiéndose una cantidad - suficiente de una suspensión acuosa al 20 % de caolinita finamente dividida cuando la temperatura alcanza los 210ºC para dar una concentración del 2 % en peso de la caolinita en el polímero final. A continuación se reduce la presión hasta la atmosférica mientras se eleva la temperatura a 315ºC y el polímero se mantiene bajo

un vacío de 14,3" (36,4 cm), durante 1 hora. A continuación se extruye y se corta en escamas. La viscosidad relativa de las escamas es de 45,9.

De forma análoga se prepara un copolímero a partir de una sal de bis-(4-aminociclohexil)metano y una mezcla de ácidos dodecanodioico e isoftálico. La mezcla de ácidos contiene 8,7 % en peso de ácido isoftálico que es suficiente para proporcionar un 10 % en peso o 12,3 % en moles del componente copolimérico isoftálico en el polímero final. La diamina contiene 70 % del isómero tt y se emplean 6,8 milimoles de ácido acético por mol de sal. La viscosidad relativa de las escamas es de 52,5.

El polímero y el copolímero se funden por separado a 325°C en fundidores del tipo de hélice. A continuación se extruyen simultáneamente a través de orificios diferentes en la misma hilera, a 325°C, para formar 34 filamentos trilobulares (17 de cada polímero), como se describe en la patente estadounidense 3.225.534. La viscosidad relativa de los filamentos de homopolímero es de 36,2 mientras que la de los filamentos de copolímero es de 34,7. Los filamentos de los dos polímeros se enfrían bruscamente y después se pasan sobre un rodillo aplicador del acabado donde se aplica un acabado lubricante corriente. A continuación los filamentos pasan

a una pareja de cilindros alimentadores impulsados a motor, que giran a una velocidad periférica de 800 yardas/minuto (731 metros/minuto). Después de los cilindros alimentadores, el hilo pasa alrededor de un perno estirador calentado a 120°C y después a una pareja de cilindros estiradores con una velocidad periférica de 1680 yardas/minuto (1535 metros/minuto), calentados a 120°C. El hilo pasa después a una pareja de cilindros de recocido que giran a una velocidad periférica de 1680 yardas/minuto (1535 metros/minuto), calentándose el hilo a 150-160°C sobre estos cilindros. A continuación el hilo se entrelaza para formar un haz de filamentos cohesivo, como describen Bunting y Nelson en la patente estadounidense 2.985.995. Después el hilo pasa por una pareja de cilindros sin calentar, que giran a una velocidad periférica de 1689 yardas/minuto (1544 metros/minuto) y después es arrollado en una bobina en la forma habitual, a 1650 yardas/minuto (1508 metros/minuto). El hilo es sometido a 6 pasadas alrededor de los cilindros alimentadores, 8 pasadas alrededor de los cilindros estiradores y de recocido y 6 pasadas alrededor de los cilindros finales sin calentar. El denier del hilo final es 63. El encogido del hilo en agua hirviendo con una carga de 4 mgd es de 9,4 % y la DLF es de 5,7 %. Cuando el hilo se somete a ebullición y se termofija a 177°C bajo una carga de 4 mgd, el

encogido del hilo es del 32 % y la DLF del 34,5 %. En comparación, un hilo de encogido mixto, preparado prácticamente en la forma descrita en el Ejemplo V de la patente estadounidense 3.225.534, da un encogido del hilo del 8,6 % y una DLF de 1,5 % después de hervir bajo una carga de 4 mgd y un encogido del hilo del 9,5 % y una DLF de 1,5 % después de termofijar durante 2 minutos a 177°C, bajo una carga de 4 mgd. La preparación de este hilo difiere de las condiciones dadas en el Ejemplo V de la patente estadounidense 3.225.534 en que la viscosidad relativa de las escamas 66 es de 35,2, la temperatura del compartimiento caliente es de 155°C y el hilo recibe 7 pasadas alrededor de los cilindros en el compartimiento caliente.

Un género de tafetán tejido con el hilo preparado en la forma descrita se lava en estado de relajación a ebullición, se seca y se termofija. El género resultante tiene un volumen y un poder cubriente marcadamente mejorados en comparación con los géneros de nylon convencionales de la misma construcción. El tejido tiene un tacto cálido, terso y sedoso muy superior al de los géneros de nylon convencionales. Este tejido también es superior a los géneros de hilo de encogido mixto preparados en la forma descrita en la patente estadounidense 3.225.534 en voluminosidad, poder cubriente, aspecto y caracterís

14 MAR

ticas de lavar y poner.

EJEMPLO 2

Se preparan escamas de homopolímero y copolímero siguiendo el procedimiento general del Ejemplo 1. La diamina utilizada para preparar tanto el homopolímero como el copolímero contiene el 70 % de isómero tt. La viscosidad relativa de las escamas de homopolímero es de 57,3 y de las de copolímero es de 37,2. El homopolímero y el copolímero se funden por separado en fundidores de hélice y después se bombean a unos homogeneizadores separados donde se mezcla con los polímeros un 5 % de un agente antiestático, éter-alcohol polietilénico terminado en grupos nonilfenoxi con un peso molecular de 1600 aproximadamente. A continuación los dos polímeros se extruyen a una temperatura de 310°C, como se describe en el Ejemplo 1. El hilo se pasa después alrededor de una pareja de cilindros alimentadores que giran con una velocidad periférica de 800 yardas/minuto (731 metros/minuto), a continuación alrededor de un tambor caliente a una temperatura de 120°C y después a una pareja de cilindros estiradores que giran con una velocidad periférica de 1923 yardas/minuto (1758 metros/minuto) y se calienta a una temperatura de 120°C. A continuación el hilo pasa a una pareja de cilindros que giran con una velocidad periférica de 1919 yardas/minuto

14 MAR

(1754 metros/minuto) y se calienta a una temperatura de 152°C y después se entrelaza como en el Ejemplo 1 y se pasa a una pareja de cilindros sin calentar que giran a 1932 yardas/minuto (1766 metros/minuto). El hilo se arrolla después en la forma habitual a 1908 yardas/minuto (1744 metros/minuto). El hilo recibe 6 pasadas alrededor de los cilindros alimentadores, 8 pasadas alrededor de los cilindros estiradores, 8 pasadas alrededor de los cilindros a 150°C y 6 pasadas alrededor de los cilindros finales sin calentar. La viscosidad relativa de los filamentos de homopolímero es de 29,9 y la de los filamentos de copolímero es de 26,3. El denier del hilo es 60. El encogido del hilo es 6,6 y la DLF es de 3,8 % con una carga de 4 mgd. Cuando el hilo se somete a ebullición bajo una carga de 4 mgd y después se termofija a 177°C durante 2 minutos, bajo una carga de 4 mgd, el encogido es de 13,1 % y la DLF es de 8,0 %.

Se prepara un género de tafetán a partir del hilo anterior y se termina como se ha descrito en el Ejemplo 1. El género es similar al del Ejemplo 1 en volumen, poder cubriente y tacto y, además, es equivalente al género de algodón en resistencia a la acumulación de carga estática altamente indeseable.

EJEMPLO 3

Se prepara un polímero en un autoclave que contiene 50 partes de agua y 50 partes de la sal de bis-(4-aminociclohexil)metano y ácido dodecanodioico. La diamina contiene 80 % del isómero tt.

Como estabilizador de la viscosidad se agregan 23,8 milimoles de ácido acético por cada mol de la sal poliamídica. La solución también contiene TiO_2 suficiente para dar una concentración de 0,3 % en peso en el polímero final y 0,005 % de hipofosfito manganoso calculado sobre el peso de la sal. Esta solución se calienta durante 2 horas a una presión de 350 psi (24,8 atmósferas), mientras se eleva la temperatura a 285°C. A continuación se reduce la presión a la atmosférica mientras se eleva la temperatura hasta 315°C y se mantiene el polímero en estas condiciones durante 1 hora. A continuación se éxtruye y se corta en escamas. Las escamas tienen una viscosidad relativa de 51,0 (medida con 5,5 g en 50 ml de solución al 98 % de ácido fórmico).

De forma análoga se prepara un polímero a partir de una sal en la que el constituyente diamina contiene 45 % del isómero tt. Las condiciones de polimerización se ajustan para producir unas escamas con una viscosidad relativa de 112 (medida con 5,5 g en 50 ml

de solución al 98 % de ácido fórmico).

Los dos polímeros se funden por separado en fundidores del tipo de hélice a 300°C y se extruyen simultáneamente a través de dos grupos de orificios diferentes en la misma hilera para formar 34 filamentos trilobulares (17 de cada polímero). El peso molecular de los filamentos que contienen 80 % de isómero tt es 11.400, mientras que el de los filamentos que contienen 45 % de isómero tt es 17.700. Los filamentos de los dos polímeros son enfriados bruscamente y después se pasan sobre un cilindro aplicador de acabado donde se aplica un acabado lubricante corriente. A continuación los filamentos convergen y pasan a una pareja de cilindros alimentadores que giran a una velocidad periférica de 900 yardas/minuto (822,6 metros/minuto). El hilo pasa después a una pareja de cilindros de estiraje sin calentar que giran a una velocidad periférica de 1.800 yardas/minuto (1645,2 metros/minuto) de forma que el hilo se estira hasta dos veces su longitud original. Después el hilo pasa y rodea a una pareja de cilindros impulsados a motor que giran con una velocidad periférica de 1650 yardas/minuto (1508 metros/minuto), situados en el interior de un armario caliente, cuya temperatura es de 125°C. El hilo pasa después desde el armario a una pareja de cilindros que giran a 1650 yardas/minuto (1508 metros/minuto) y a con-

14 MAY 1999

tinuación a un aparato de arrollado convencional donde el hilo se arrolla en una bobina a 1640 yardas/minuto (1499 metros/minuto). El hilo recibe 6 pasadas alrededor de los cilindros alimentadores, 8 pasadas alrededor de los cilindros estiradores, 8 pasadas alrededor de los cilindros calientes y 6 pasadas alrededor de los cilindros finales sin calentar. El denier del hilo final es 63. El encogido del hilo en agua hirviendo bajo una carga de 4 mgd es de 7,0 % y la DLF es de 5,0 %.

Un género de tafetán preparado a partir de este hilo y acabado en la forma descrita en el Ejemplo 1 es similar al género de dicho ejemplo en volumen, poder cubriente y aspecto.

Se repite el ejemplo anterior con polímeros de diferente viscosidad relativa. La viscosidad relativa del polímero al 80 % de isómero tt después de la extrusión es de 22,6, mientras que la del polímero al 45 % de isómero tt es de 30,5. El encogido del hilo y la DLF en agua hirviendo, bajo una carga de 4 mgd, son 7,0 % y 5,5 %, respectivamente. Después de hervir y termofijar bajo una carga de 4 mgd, el encogido vale 11,1 % y la DLF 7,6 %.

EJEMPLO 4

Se preparan unos polímeros designados por A y B a partir de soluciones acuosas que contienen alrededor de

30-35 % de la sal de bis-(4-aminociclohexil)metano y ácido azelaico. El polímero A se prepara a partir de la sal que contiene 55 % en peso del isómero tt, mientras que el polímero B se prepara a partir de la sal que contiene el 70 % en peso del isómero tt.

La solución A se evapora hasta una concentración de 53-55 % en peso de sal y se pasa a un autoclave. Como estabilizador de la viscosidad se agregan 17,5 milimoles de ácido acético por mol de sal. La solución también contiene 0,005 % de hipofosfito manganoso, calculado sobre el peso de sal. La presión en el autoclave se eleva a 300 psi (21,4 atmósferas) y la temperatura asciende a 265°C. Cuando la temperatura llega a 210°C, se agrega una suspensión acuosa que contiene el 20 % en peso de dióxido de titanio finamente dividido, en cantidad suficiente para proporcionar el 0,3 % en peso en el polímero final. Cuando la temperatura alcanza los 265°C, la presión se reduce a la atmosférica a lo largo de un periodo de 90 minutos, mientras la temperatura aumenta gradualmente hasta 300°C. Entonces se mantiene el polímero durante 1 hora a esta temperatura con una corriente de nitrógeno, después de lo cual se extruye y corta en escamas en la forma habitual.

La solución B se evapora hasta una concentración del 50 % de sal y se pasa a un autoclave. Se agrega so-

lución acuosa de ácido acético, 30 milimoles por mol de sal, y 0,005 % de hipofosfito manganeso y la presión se eleva a 375 psi (26,6 atmósferas). Entonces se eleva la temperatura hasta 300°C. Se añade dióxido de titanio en la forma descrita para el polímero A. A continuación se reduce la presión hasta la atmosférica a lo largo de un periodo de 90 minutos, mientras la temperatura asciende a 320°C. El polímero se mantiene a esta temperatura durante 1 hora, con corriente de nitrógeno, y después se extruye y corta en escamas en la forma habitual.

Los polímeros A y B se funden por separado en fundidores de hélice a unas temperaturas de 290°C y 320°C respectivamente y se extruyen simultáneamente en la forma descrita en el Ejemplo 1, a 306°C, para formar 34 filamentos trilobulares. La viscosidad relativa (medida con 5,5 g de poliamida en 50 ml de ácido fórmico al 98 %) de los filamentos que contienen 55 % de isómero tt es 56,7 mientras que la de los filamentos con el 70 % de isómero tt es de 39,4. Los filamentos de los dos polímeros se enfrían bruscamente y se pasan sobre un cilindro aplicador del acabado donde se aplica un acabado lubricante convencional. A continuación los filamentos se arrollan en una bobina a 750 yardas/minuto (686 metros/minuto).

14 MAR 1969

El hilo se estira y recibe un tratamiento de templado en caliente en la forma siguiente: Desde la bobina alimentadora el hilo pasa alrededor de los cilindros alimentadores y después da 5 pasadas alrededor de un primer elemento de calefacción, que está calentado a una temperatura de 120°C. Después de la placa caliente, el hilo da 5 pasadas alrededor de un cilindro estirador sin calentar y un cilindro separador asociado, llevando el cilindro estirador una velocidad periférica de 454 yardas/minuto (415 metros/minuto), suficiente para estirar el hilo en una proporción de 2,43. Desde el cilindro estirador, el hilo pasa a otro cilindro a la misma velocidad periférica que el cilindro estirador, dando 5 pasadas alrededor de este cilindro y un cilindro separador asociado y un elemento de calefacción, estando este último a una temperatura de 175°C. De este cilindro el hilo pasa a un tercer cilindro que tiene la misma velocidad periférica que el cilindro estirador, pasando 5 veces alrededor de este cilindro y de un cilindro separador asociado y un elemento de calefacción, estando este último a una temperatura de 175°C. Desde este cilindro el hilo pasa a un cuarto cilindro con la misma velocidad periférica donde da 2 vueltas alrededor del mismo y de su cilindro separador asociado para permitir que el hilo se enfríe antes de ser arro

14 MAR 1969

llado en la bobina.

El denier del hilo final es 66. El encogido del hilo bajo una carga de 4 mgd en agua hirviendo es del 9 % mientras que la DLF es del 5,6 %.

Cuando el hilo se teje formando un género de tafetán y se somete a un tratamiento de acabado del tejido que implica un lavado en estado de relajación y un termofijado como en el Ejemplo 1, el género resultante es muy superior a los géneros similares de hilo de nylon 66 de encogido mixto en lo que respecta a sus características de lavar y poner, volumen, poder cubriente y aspecto.

EJEMPLO 5

Se prepara un hilo de 10 filamentos y 26 deniers, que contiene 5 filamentos trilobulares de gran encogido y 5 filamentos trilobulares de pequeño encogido, siguiendo prácticamente el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 3, a excepción de que la relación de estiraje es 2,7 y la velocidad de hilatura es 465 yardas/minuto (425 metros/minuto). El peso molecular de los filamentos que contienen 45 % de isómero tt es 17.500 mientras que el de los filamentos 80 tt es de 10.900. La DLF vale 3,0 %. El hilo se transforma en un género de tricot de basta larga de 64 columnas y 50 hileras horizontales. El género se lava en agua hirviendo y después se seca. A

14 MAR 1966

continuación se termofija en estado relajado a 190°C, durante 20 segundos. El volumen del género es de 6,18 cc/gramo comparado con 3,76 cc/gramos de un género de tricot de nylon comercial de 10 filamentos y 30 deniers, con 60 columnas y 58 hileras horizontales, acabado de forma idéntica.

EJEMPLO 6

Siguiendo el procedimiento general del Ejemplo 3, se prepara un polímero con el 45 % de isómero tt y una viscosidad relativa de 40,2 y otro polímero al 80 % de isómero tt con una viscosidad relativa de 23,9. Los polímeros se hilan simultáneamente como se ha descrito en el Ejemplo 4 para formar un hilo de 10 filamentos que después se arrolla en una bobina en la forma habitual. A continuación el hilo se estira en frío sobre un perno de una arrolladora de estiraje, a una relación de estiraje de 2,35. Del cilindro estirador el hilo pasa a otro cilindro impulsado a motor y un cilindro separador asociado, encontrándose una zapata calentada a 110°C entre el cilindro impulsado a motor y el cilindro separador para ponerse en contacto con el hilo a medida que pasa alrededor de los dos cilindros. El hilo da 5 vueltas alrededor de estos cilindros, después pasa a otro cilindro impulsado a motor y finalmente se arrolla en una bobina a una velocidad de 450 yardas/minuto (411 me

tros/minuto). La DLF media para el hilo vale 4,1 %. Procediendo como en el Ejemplo 5, el hilo se transforma en un género de tricot, se lava y se seca. Unas muestras del género se termofijan después en estado de relajación a diversas temperaturas, durante 20 segundos. A 140°C, el volumen es de 5,8 cc/gramo mientras que a 192°C el volumen ha aumentado a 6,65 cc/gramo.

EJEMPLO 7

Se prepara un homopolímero en un autoclave conteniendo 40 partes de agua y 60 partes de la sal de bis-4-aminociclohexil)metano y ácido dodecanodioico. La diamina contiene 70 % del isómero tt.

Como estabilizador de la viscosidad se agregan 12 milimoles de ácido acético por cada mol de la sal poliamídica. La solución también contiene 0,005 % de hipofosfito manganoso, calculado sobre el peso de la sal. Esta solución se calienta durante 2 horas bajo una presión de 350 psi (24,8 atmósferas), mientras se eleva la temperatura a 285°C. Se continúa calentando y cuando la temperatura alcanza los 200°C se agrega una cantidad de caolinita finamente dividida suficiente para proporcionar una concentración del 5 % en peso de caolinita en el polímero final. La presión se reduce entonces hasta la atmosférica mientras la temperatura se eleva a 315°C y el polímero se mantiene bajo una capa de nitrógeno durante 3 ho

14 MAR 1968

ras. Durante este periodo, se pasa nitrógeno a través del autoclave a pequeña velocidad para eliminar el agua adicional. A continuación se extruye y se corta en escamas. La viscosidad relativa de las escamas es de 29,9.

De forma similar se prepara un copolímero (A) a partir de una sal de ácido dodecanodioico y una mezcla de bis-(4-aminociclohexil)metano al 70 % de isómero tt y meta-xililendiamina. La mezcla de diaminas contiene 8,1 % en peso de meta-xililendiamina, que es suficiente para proporcionar un 10 % en peso o un 11,90 % en moles de las unidades poliméricas correspondientes en el copolímero final. Durante la polimerización se agrega caolinita finamente dividida en cantidad suficiente para proporcionar una concentración del 2 % en peso del polímero. La viscosidad relativa de las escamas és de 43,1.

De forma análoga se prepara otro copolímero (B) a partir de la sal de ácido dodecanodioico y una mezcla de bis-(4-aminociclohexil)metano al 70 % de isomero tt y hexametilendiamina. La mezcla de diaminas contiene 11,3 % en peso de hexametilendiamina, que es suficiente para proporcionar 15 % en peso o 18,8 % en moles de las unidades poliméricas correspondientes en el copolímero final. Durante la polimerización se agrega caolinita finamente dividida en cantidad suficiente para proporcionar un 2 % en pe

so del polímero. La viscosidad relativa de las escamas es 46,2.

El homopolímero y el copolímero de ácido dodecano dioico y mezcla de bis-(4-aminociclohexil)metano y metaxililendiamina se funden por separado y se extruyen como en el Ejemplo 1 para formár una mezcla de 17 filamentos de homopolímero de sección transversal circular y 17 filamentos de copolímero de sección transversal circular. La cara frontal de la hilera se cubre con vapor a 250°C. Los filamentos se procesan como en el Ejemplo 1, a excepción de que se omite la operación de entrelazado y la velocidad del cilindro alimentador es 1349 yardas/minuto (1233 metros/minuto), la velocidad del cilindro estirador es 3000 yardas/minuto (2742 metros/minuto) la velocidad del cilindro de recocido es de 2804 yardas/minuto (2563 metros/minuto) a la temperatura indicada en la Tabla I y la velocidad del cilindro final sin calentar es de 2870 yardas/minuto (2623 metros/minuto). El hilo se arrolla en una bobina a 2805 yardas/minuto (2564 metros/minuto) y el denier del hilo final es 60. La viscosidad relativa del homopolímero después de la extrusión es 31 y la del copolímero es 44,8.

Se prepara un hilo de 60 deniers constituído por una mezcla de 17 filamentos de homopolímero y 17 filamentos de copolímero, a partir del homopolímero y copolíme-

ro preparado con la mezcla de bis-(4-aminociclohexil)metano y hexametilendiamina y ácido dodecanodioico, siguiendo el procedimiento indicado más arriba a excepción de que la velocidad de los cilindros finales sin calentar es de 2848 yardas/minuto (2603 metros/minuto) y la velocidad de arrollado es de 2792 yardas/minuto (2552 metros/minuto). La viscosidad relativa después de la extrusión es 31 para el homopolímero y 49,6 para el copolímero.

Los hilos anteriores se lavan a ebullición bajo una carga de 4 mgd y se termofijan a 177°C bajo una carga de 4 mgd. Los encogidos del hilo y los porcentajes de DLF bajo estas condiciones están indicados en la tabla siguiente para ambos hilos. Como puede observarse, la DLF porcentual del hilo aumenta notablemente con el termofijado.

TABLA I

Copolímero	Cilindro de recocido Temp., °C	Ebullición		Ebullición + termofijado	
		Encogido, %	DLF, %	Encogido, %	DLF, %
A	140	9,3	4,6	12,4	5,9
A	165	7,7	3,9	12,2	5,5
B	140	9,9	4,8	14,4	7,2
B	165	7,4	3,8	12,7	6,6

EJEMPLO 8

Se prepara una serie de polímeros a partir de bis-(4-aminociclohexil)metano al 60 % en isómero tt y ácido

dodecanodioico siguiendo el procedimiento del Ejemplo 7, a excepción de que se varía la cantidad de estabilizador de la viscosidad y el periodo de retención al final del ciclo de polimerización se modifica algo para obtener polímeros de viscosidades relativas diferentes.

Las parejas de polímeros con viscosidades diferentes se extruyen formando filamentos circulares y se procesan como en el Ejemplo 7. La relación de estiraje se varía en la proporción necesaria para dar hilos con un alargamiento de rotura aproximadamente igual, con objeto de conseguir una comparación más precisa entre los diversos hilos.

El encogido y la DLF porcentuales de los hilos bajo una carga de 4 mgd se miden como en el Ejemplo 1. Los resultandos de estos ensayos están indicados en la Tabla dada a continuación.

TABLA II

Hilos	Viscosidades relativas			Ebullición		Ebullición + termofijado	
	Primer polímero	Segundo polímero	Diferencia	Encogido,%	DLF. %	Encogido,%	DLF, %
A	35,7	31,2	4,5	3,2	1,7	7,7	1,6
B	40,2	31,0	9,2	3,2	1,7	7,3	2,2
C	49,6	31,0	18,6	5,0	3,7	9,0	4,5
D	52,0	31,2	20,8	4,8	4,5	9,6	5,8
E	61,8	31,2	30,6	4,5	4,3	10,8	5,1

TABLA II

Hilos	Viscosidades relativas			Eb
	Primer polímero	Segundo polímero	Diferencia	Encogi
A	35,7	31,2	4,5	3,2
B	40,2	31,0	9,2	3,2
C	49,6	31,0	18,6	5,0
D	52,0	31,2	20,8	4,8
E	61,8	31,2	30,6	4,5

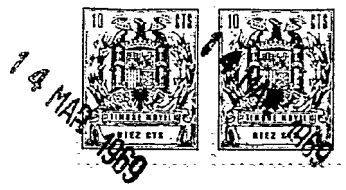


TABLA II

ativas		Ebullición		Ebullición + termofijado	
olímero	Diferencia	Encogido,%	DLF. %	Encogido,%	DLF. %
2	4,5	3,2	1,7	7,7	1,6
)	9,2	3,2	1,7	7,3	2,2
)	18,6	5,0	3,7	9,0	4,5
2	20,8	4,8	4,5	9,6	5,8
2	30,6	4,5	4,3	10,8	5,1

EJEMPLO 9

Siguiendo el procedimiento general del Ejemplo 1, se preparan dos copolímeros a partir de sales de bis-(4-aminociclohexil)metano al 70 % en isómero tt y una mezcla de ácidos dodecanodioico e isoftálico. Las cantidades de ácido isoftálico en la mezcla de ácidos se ajustan para proporcionar copolímeros conteniendo respectivamente 10 % y 30 % en peso de unidades poliméricas isoftálicas.

Los dos copolímeros se funden por separado y se extruyen como en el Ejemplo 7 para formar 34 filamentos de sección transversal circular, 17 de cada uno de los copolímeros, a excepción de que la manta de vapor en la superficie frontal de la hilera se encuentra a unos 100°C. Los filamentos se enfrían bruscamente y se pasan sobre un cilindro de acabado donde se aplica un acabado lubricante convencional y finalmente se arrollan en una bobina a 206 yardas/minuto (188 metros/minuto). A continuación el hilo se desenrrolla de la bobina a 10 yardas/minuto (9,1 metros/minuto) dando 6 vueltas alrededor de un cilindro alimentador y un cilindro separador asociado y después pasa a una combinación de cilindro estirador y zapata caliente, actuando el cilindro estirador a una velocidad superficial suficientemente superior a la del cilindro alimentador para pro-

porcionar una relación de estiraje de 2,5. El hilo da 7 vueltas alrededor de la combinación de cilindro estirador y zapata caliente. Este aparato consiste en un cilindro estirador, un cilindro separador asociado y un elemento de calefacción situado entre el cilindro separador y el cilindro estirador de forma que el hilo establece contacto con el elemento de calefacción a medida que pasa por el cilindro separador recorriendo alrededor de 3,5 pulgadas (8,9 cm) a cada lado. La temperatura del elemento de calefacción es de 160°C. El denier del hilo final es 132. La viscosidad relativa del copolímero 90/10 después de la extrusión es de 24,1 y la del copolímero 70/30 es de 26,9. Cuando se determinan el encogido y la DLF porcentual en agua hirviendo, como se ha descrito previamente se encuentra que el encogido es de 7,6 % y la DLF es de 3,2 %. Después de ebullición y termofijado a 177°C, el encogido es de 42 % y la DLF es de 42,2 %.

EJEMPLO 10

Se prepara un copolímero 90/10 a partir de la sal de bis-(4-aminociclohexil)metano al 70 % en isómero tt y una mezcla de ácidos dodecanodioico e isoftálico, como se ha descrito en el Ejemplo 1. De forma similar se prepara otro copolímero a partir de la sal de bis-(4-aminociclohexil)metano al 70 % en isómero tt y una mezcla de ácidos dodecanodioico y sebácico conteniendo una can-

tidad de ácido sebácico suficiente para proporcionar 10 % en peso de las unidades poliméricas sebácicas en el copolímero. Los dos copolímeros se funden, extruyen y transforman en un hilo estirado de 60 deniers siguiendo el procedimiento del Ejemplo 9. La viscosidad relativa del copolímero preparado con el ácido isoftálico, después de la extrusión, es 53,0 mientras que la del copolímero con ácido sebácico es de 65,3. El encogido y la DLF porcentual en agua hirviendo bajo una carga de 4 mgd se determinan como se ha descrito anteriormente. El encogido es de 7,6 % y la DLF es de 3,3 %. Después de ebullición y termofijado a 177°C bajo una carga de 4 mgd, el encogido es de 21,5 % y la DLF es de 14,7 %.

EJEMPLO 11

Siguiendo el procedimiento general del Ejemplo 4, se prepara un polímero a partir de bis-(4-aminociclohexil)metano al 70 % en isómero tt y ácido azelaico. De forma análoga, siguiendo el procedimiento general del Ejemplo 7, se prepara un polimero a partir de bis-(4-aminociclohexil)metano al 70 % en isómero tt y ácido dodecanodioico. Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 7, los dos polimeros se funden por separado y se extruyen por la misma hilera para formar 34 filamentos, 17 de cada polimero. Los filamentos se transforman de acuerdo con el Ejemplo 9, con las siguientes excepcio-

nes. El hilo sin estirar se arrolla a 200 yardas/minuto (183 metros/minuto), la relación de estiraje es 2,7 y el hilo da una vuelta alrededor de un perno estirador calentado a 130°C entre los cilindros alimentador y estirador. La temperatura de la zapata caliente entre el cilindro estirador y el cilindro separador es 175°C. El denier del hilo es 57. La viscosidad relativa del polímero preparado a partir de ácido dodecanodioico, después de la extrusión, es 31,2, mientras que la del otro polímero es 32,7. El encogido y la DLF del hilo después de ebullición en agua bajo una carga de 4 mgd son 3,1 % y 2,6 %, respectivamente. Después de ebullición y termofijado bajo una carga de 4 mgd, el encogido es 6,5 % y la DLF es 3,3 %.

EJEMPLO 12

La sal de bis-(4-aminociclohexil)metano y ácido hexadecanodioico se prepara añadiendo 178 g de la diamina al 70 % en isómero tt en 870 ml de alcohol desnaturalizado de fórmula 2-B sobre una solución agitada de 244 g del ácido en 1800 ml del mismo disolvente. El pH de la solución se ajusta a 8,2 aproximadamente. La sal precipitada se separa por filtración y se obtiene una segunda masa de sal concentrando el filtrado hasta unos 1200 ml, enfriando y añadiendo un volumen igual de isopropanol. A continuación se concentra el filtrado, se enfría y pre-

14 MAR 1969

cipita una tercera masa de sal por adición de dioxano. Las tres masas de sal se secan a unos 70°C bajo vacío y después se combinan y se mezclan en un mortero. El rendimiento de sal es de 395 g.

Unas porciones de esta sal se introducen en tubos de polímero de vidrio de paredes gruesas. Los tubos se lavan con nitrógeno, se evacúan, se sellan y se calientan durante 2 horas a 250°C. A continuación se abren los tubos y el sólido contenido en cada uno de ellos se transfiere a un tubo de ensayo mayor provisto de un tapón con un tubo de entrada. A continuación se calienta el tubo durante 2 ó 3 horas en una atmósfera de vapor a 305°C. Entonces se combinan los polímeros de los diversos tubos. La viscosidad relativa del polímero combinado es 60,1.

Sobre 189 g de la sal anterior se agregan 21 g de la sal de bis-(4-aminociclohexil)metano y ácido isoftálico. Esta última sal se prepara agregando una solución de 42,8 g de bis-(4-aminociclohexil)metano al 70 % en isómero tt en unos 200 ml de isopropanol sobre 33,2 g de ácido isoftálico en unos 1500 ml de isopropanol, filtrando la sal y secando a 70°C a vacío. Las sales se mezclan íntimamente entre sí y la mezcla se coloca en tubos de polímero de vidrio. Los tubos se calientan a 280-300°C durante unas 2 horas. A continuación se abren los tubos y el sólido de cada uno de ellos se transfie-

re a un tubo de ensayo mayor provisto de un tapón con un tubo de entrada. La polimerización se completa entonces calentando este material durante 2 horas en una atmósfera de vapor a 325°C. El polímero combinado de estos tubos tiene una viscosidad relativa de 50,7. Basándose en las cantidades relativas de sales empleadas, el copolímero preparado de esta forma debe contener 10 % en peso de las unidades poliméricas isoftálicas. Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 9, el homopolímero y el copolímero antes preparados se funden por separado y se extruyen por la misma hilera para formar 34 filamentos, 17 de cada uno de los polímeros. Los filamentos se transforman de acuerdo con el Ejemplo 11, a excepción de que la temperatura de la zapata caliente entre el cilindro estirador y el cilindro separador es 140°C y la temperatura del perno de estiraje es 65°C. El denier del hilo final es 130. La viscosidad relativa del polímero después de la extrusión, medida sobre los filamentos extruídos, es 95,8 para el homopolímero y 83,9 para el copolimero. El encogido y la DLF del hilo después de ebullición en agua bajo una carga de 4 mgd son 9,7 % y 3,7 %, respectivamente. Después de hervir y termofijar bajo una carga de 4 mgd, el encogido es 18,7 % y la DLF es 6,3 %.

EJEMPLO 13

Un polímero preparado a partir de la sal de bis-(4-aminociclohexil)metano al 70 % en isómero tt y ácido dodecanodioico, se extruye para formar 34 filamentos de sección transversal trilobular y los filamentos se enfrían bruscamente siguiendo prácticamente el procedimiento del Ejemplo 7. La viscosidad relativa de las escamas de polímero antes de la extrusión es de 86,5 y la superficie frontal de la hilera se cubre con vapor a 160°C. Después de enfriados bruscamente, los filamentos dan 6 vueltas alrededor de una pareja de cilindros alimentadores que giran a una velocidad periférica de 1150 yardas/minuto (1051 metros/minuto). Al abandonar los cilindros alimentadores, los filamentos se separan en dos haces de 17 filamentos. Un haz de filamentos pasa y rodea a un tubo de 1-1/4 pulgadas (3,2 cm) calentado a 120°C, después a una pareja de cilindros estiradores a 150°C que giran a una velocidad periférica de 1435 yardas/minuto (1312 metros/minuto) y después a una pareja de cilindros sin calentar que giran a una velocidad periférica de 1425 yardas/minuto (1302 metros/minuto). El otro haz de filamentos es pasado desde los cilindros alimentadores alrededor de un tambor de 6 pulgadas (15,2 cm) calentado a 120°C y después a una pareja de cilindros estiradores a 180°C girando a 1410 yardas/minuto (1289 me-

tros/minuto). Desde los cilindros estiradores los filamentos pasan a los cilindros sin calentar, citados más arriba, donde se combinan con el primer grupo de filamentos y dan 8 vueltas alrededor de estos cilindros. El haz de filamentos combinados pasa después sucesivamente a través de dos chorros de entrelazado del tipo descrito por Dahlstrom y Wert en su patente estadounidense número 3.069.836, llevando direcciones opuestas las corrientes de aire procedentes de los dos chorros. A continuación el hilo se arrolla en una bobina en la forma acostumbrada a 1390 yardas/minuto (1270 metros/minuto). El índice de orientación cristalina de los filamentos, medido en la forma descrita anteriormente, es 1,60 para los filamentos de gran encogido, es decir, para los calentados a 150°C y de 2,86 para los filamentos de pequeño encogido.

Después de hervir en agua bajo una carga de 4 mgd, el encogido es de 7,2 % y la DLF de 4,0 %. Después de ebullición y termofijado a 177°C, el encogido es de 10,3 % y la DLF de 4,6 %.

PREPARACION DEL HILO

Los hilos de este invento pueden ser preparados mezclando los filamentos de alto y bajo encogido como se describe en los ejemplos o, si se desea, pueden extruirse los filamentos de alto y bajo encogido por hile

ras diferentes y combinarse cuando pasan por el cilindro aplicador del acabado o mediante otro sistema adecuado. Otra posibilidad es entremezclar los filamentos haciéndolos atravesar un chorro de aire u otro dispositivo donde son sometidos a la acción de un fluído turbulento que entrelaza y entremezcla los filamentos.

Los filamentos pueden ser de forma circular o no, como se desee, pero generalmente es preferible utilizar filamentos no circulares tales como las formas multilobulares o de rejilla de las patentes estadounidenses 2.939.201 y 2.939.202.

Frecuentemente es conveniente que los hilos de este invento contengan un agente antiestático duradero. En general el agente antiestático debe encontrarse presente en una concentración de por lo menos el 2 % del peso del filamento y puede ser adicionado a una cualquiera o a las dos composiciones poliméricas utilizadas en la producción de estos hilos. Los agentes antiestáticos adecuados son los poli(alquilen-éteres) de elevado peso molecular, es decir, aquéllos cuyo peso molecular está comprendido entre 1300 y 200.000. Los agentes de este tipo que pueden ser utilizados están descritos en la patente inglesa número 963.320. Los hilos de este invento también pueden contener estabilizadores térmicos adecuados, antioxidantes, estabilizadores a la luz,

absorbentes de la luz ultravioleta, deslustradores, pigmentos, tintes y similares. También pueden encontrarse presentes otros aditivos de polímeros para mejorar la capacidad de teñido, la repelencia a la suciedad, la resistencia a las arrugas, el tacto, la repelencia al agua, la resistencia mecánica, el alargamiento, el módulo, la propensión a la carga estática, la capacidad de formar mechas o el punto de fusión de la fibra.

LA OPERACION DE ESTIRAJE

Las relaciones de estiraje empleadas con los hilos de este invento suelen ser algo menores que las empleadas con los hilos preparados a partir de polímeros como el 6 y el 66. Pueden emplearse relaciones de estiraje del orden de 1,4 a 3,0 para producir hilos satisfactorios, dependiendo la relación exacta seleccionada de la viscosidad del polímero y de la velocidad de hilatura, siendo la relación baja cuando la viscosidad y la velocidad de hilatura son relativamente elevadas. Los hilos pueden ser estirados en frío o bien en caliente a temperaturas de hasta 140-180°C con resultados satisfactorios. La aplicación de calor en la zona de estiraje no es esencial pero frecuentemente es conveniente para reducir la tensión de estiraje.

CONTROL DEL ENCOGIDO DEL HILO

Como en la preparación de los géneros es habitual

mente conveniente que el encogido del hilo en agua hirviendo sea relativamente bajo, es decir alrededor de 12-14 % o menor, generalmente se requiere cierto tratamiento térmico después del estirado. Para realizarlo, el hilo puede pasar sobre una serie de cilindros calentados, placas calientes u otros elementos de calefacción adecuados. Cuando se emplean cilindros calentados del tipo descrito en los ejemplos, generalmente son adecuadas unas temperaturas del orden de 110-160°C para conseguir la reducción deseada en el encogido del hilo. Naturalmente, la temperatura exacta debe seleccionarse teniendo en cuenta variables tales como la viscosidad del polímero, el contenido en isómeros, las composiciones de los copolímeros, etc. Al pasar el hilo sobre los cilindros calientes, es conveniente mantener la tensión a un nivel relativamente bajo y, por consiguiente, si el hilo tiene tendencia a encoger, las velocidades relativas de los cilindros se ajustan para permitir este encogido manteniendo una baja tensión sobre el hilo.

Cuando se prepara un hilo de encogido diferencial a partir de un solo polímero procesando los dos grupos de filamentos en diferente forma, pueden ser aconsejables unas temperaturas en el cilindro más altas, del orden de 180°C y más, para los filamentos de pequeño en

cogido. En general, pueden prepararse hilos de encogido diferencial a partir de un solo polímero procesando dos grupos de filamentos de tal forma que se produzca una orientación menor en un grupo de filamentos que en el otro y después combinando los grupos de filamentos en la forma previamente descrita. Las diferencias de orientación pueden conseguirse con mayor facilidad variando la temperatura durante el estiraje y recocido, pero pueden emplearse otras técnicas tales como variar el denier del filamento o las condiciones de extrusión o de enfriado rápido.

OPERACIONES DE ACABADO

Los hilos de encogido mixto objeto de este invento son adecuados para la preparación de géneros tejidos o de punto. No obstante, para alcanzar las ventajas de este invento, por lo menos una de las operaciones de acabado debe permitir cierta relajación del género, es decir, no debe imponerse una tensión demasiado alta porque, de otro modo, no podría desarrollarse la voluminosidad deseada. Esto puede conseguirse sometiendo el género a una operación convencional de lavado en caliente, en condiciones tales que el hilo esté relajado. Otra posibilidad es lavar el género en frío y/o bajo gran tensión y después termofijar a pequeña tensión para permitir que se desarrolle la voluminosidad en esta

etapa. Como se ha indicado previamente, los hilos de este invento tienen la ventaja de que tienen tendencia a desarrollar un volumen adicional en la operación de termofijado si se aplica al género una tensión suficientemente baja, proporcionando así una mayor versatilidad en el diseño del tejido de la que era posible con los hilos de encogido mixto de la técnica anterior.

GENEROS

Los hilos de encogido mixto de este invento proporcionan géneros de aspecto marcadamente mejorado al mismo tiempo que conservan sus excelentes propiedades funcionales. Estos hilos no presentan una tendencia significativa a la formación de bucles en sus filamentos cuando son sacados de la bobina de hilo para transformarlos en telas y por consiguiente no causan problemas de procesado en esta línea. Además, pueden ser tratados para dar un encogido del hilo relativamente bajo de forma que el encogido del género crudo no es excesivo, al mismo tiempo que mantienen un nivel bueno de encogido diferencial bajo las tensiones impuestas por el proceso de acabado del género y por la estructura del mismo. Por lo tanto, estos hilos forman géneros atractivos de voluminosidad y poder cubriente excelentes.

Además, el aspecto de los géneros preparados a partir de estos hilos puede variarse de forma controlada

debido a la respuesta única del hilo a las altas temperaturas. Regulando el grado de refrenamiento del género en los procedimientos de termofijado convencionales, puede variarse el volumen y el tacto de la tela dentro de límites considerables. Igualmente, aunque el lavado del género u otra operación de acabado previa al termofijado se realice de tal forma que inhiba el desarrollo del volumen (y esto se cumple con ciertos procedimientos de acabado de tejidos convencionales), puede conseguirse la voluminosidad deseada en la operación de termofijado. Estas ventajas no se han logrado con los hilos de encogido mixto de la técnica anterior.

Los expertos en la técnica observarán que pueden realizarse muchas modificaciones equivalentes del presente invento sin apartarse del concepto inventivo.

En resúmen, la Patente de Invención que se solicita, recaerá sobre las siguientes:

-

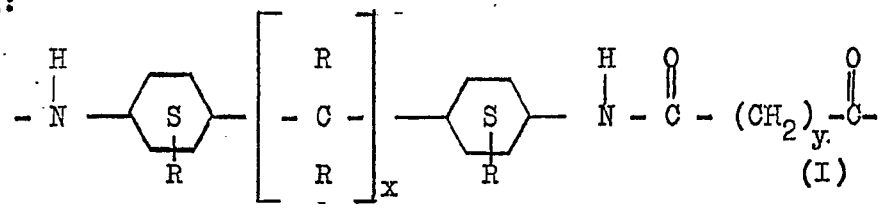
-

-

-

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de un hilo de encogido mixto de filamentos continuos orientados de poliamida que comprende un grupo de filamentos de elevado encogido y un grupo de filamentos de encogido más bajo, cuyo procedimiento está caracterizado por combinar dos grupos de filamentos en los que por lo menos el 50 % en moles de las unidades periódicas de las poliamidas que constituyen cada grupo de filamentos son de la fórmula:



(I)

donde x es 1 o 2, y es 7-14 y R es un miembro igual o diferente del grupo constituído por hidrógeno y metilo, para dar un hilo con un DLF mayor de 1,0 % bajo una carga de 4 mg/denier en el tratamiento a ebullición, aumentando el valor de DLF en un 0,5 % como mínimo cuando se termofija a 177°C durante dos minutos, bajo la misma carga.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque uno de los grupos de filamentos está formado por filamentos de una poliamida constituída esencialmente por unidades periódicas de fórmula (I).

14 MAR 1969

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque ambos grupos de filamentos están formados por filamentos de copoliamidas.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque uno de los grupos de filamentos está formado por filamentos de un miembro del grupo formado por:

(a) una copoliamida conteniendo de 50 a 95 moles por ciento de unidades periódicas de fórmula (I) y de 5 a 50 moles por ciento de otra unidad poliamídica preparada a partir de un miembro del grupo formado por (1) la misma diamina empleada para la producción de la unidad periódica de la fórmula (I) con un ácido dicarboxílico diferente y (2) el mismo ácido dicarboxílico empleado para la producción de la unidad periódica de la fórmula (I) con una diamina diferente,

(b) una poliamida constituída esencialmente por unidades de fórmula (I) pero diferenciándose de la policarboamida que constituye el otro grupo de filamentos en la configuración estérica del constituyente diamino, por lo menos en un 10 % en peso en una forma estérica,

(c) una poliamida constituída esencialmente por unidades de fórmula (I) y con una viscosidad relativa

inferior en unas nueve unidades como mínimo a la viscosidad relativa de la policarboamida que constituye el otro grupo de filamentos,

(d) una poliamida constituída esencialmente por unidades de fórmula (I) en la que la longitud de cadena del constituyente diácido de las unidades poliméricas que constituyen uno de los grupos de filamentos es menor que la longitud de cadena del constituyente diácido de las unidades poliméricas que constituyen el otro grupo de filamentos y

(e) una poliamida constituída esencialmente por unidades de fórmula (I), teniendo uno de los grupos de filamentos un Indice de Orientación que es por lo menos alrededor de 1,0 unidades mayor que el del otro grupo de filamentos.

5. Un procedimiento según la Reivindicación 4, caracterizado porque cada uno de los dos grupos de filamentos constituyen por lo menos el 25 % del peso del hilo.

6. Un procedimiento según la Reivindicación 4, caracterizado porque $\underline{x}$ es 1, $\underline{y}$ es 7 y R es hidrógeno.

7. Un procedimiento según la Reivindicación 4, caracterizado porque $\underline{x}$ es 1, $\underline{y}$ es 10 y R es hidrógeno.

8. Un procedimiento según la Reivindicación 4, caracterizado porque las unidades periódicas de fórmula

14 MAR. 1969

(I) en ambos grupos de filamentos son iguales.

9. Un procedimiento según la Reivindicación 8, caracterizado porque uno de los grupos de filamentos está constituído esencialmente por filamentos de una poliamida que contiene unidades periódicas de fórmula (I).

10. Un procedimiento según la Reivindicación 9, caracterizado porque alrededor del 5 % en peso del constituyente diamino de las unidades periódicas de fórmula (I) en ambos grupos de filamentos se encuentra en la configuración estereoisómera cis-cis y por lo menos el 50 % en peso se encuentra en la configuración estereoisómera trans-trans.

11. Un procedimiento según la Reivindicación 10, caracterizado porque x es 1, y es 10 y R es hidrógeno.

12. Un procedimiento según la Reivindicación 4, caracterizado porque uno de los grupos de filamentos está formado por filamentos de una copoliamida que contiene de 50 a 95 moles por ciento de las unidades periódicas de fórmula (I) y de 5 a 50 moles por ciento de otra unidad poliamídica preparada a partir de un miembro de la clase formada por (1) la misma diamina empleada en la producción de la unidad periódica de la fórmula (I) con un ácido dicarboxílico diferente y (2) el mismo ácido dicarboxílico empleado para la producción de la

14 MAR 1969

unidad periódica de la fórmula (I) con una diamina diferente.

13. Un procedimiento según la Reivindicación 12, caracterizado porque la copoliamida se prepara utilizando ácido isoftálico.

14. Un procedimiento según la Reivindicación 13, caracterizado porque la copoliamida contiene entre 70 y 94 moles por ciento de las unidades periódicas de fórmula (I).

15. Un procedimiento según la Reivindicación 14, caracterizado porque la copoliamida contiene alrededor del 90 % de las unidades periódicas de fórmula (I).

16. Un procedimiento según la Reivindicación 15, caracterizado porque cada uno de los dos grupos de filamentos constituye alrededor del 50 % del peso del hilo.

17. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque uno de los grupos de filamentos está formado esencialmente por un filamento de poliamida que contiene unidades periódicas de fórmula (I) donde x es 1 o 2, y es 7-12, R es un miembro del grupo formado por hidrógeno y metilo, siendo por lo menos el 50 % en peso del constituyente diamino de las unidades periódicas de configuración estereoisómera trans-trans y porque el otro grupo de filamentos está formado esencialmente por filamentos de poliamida seleccionada entre

14 MAR 1969

el grupo formado por una copoliamida que contiene de 50 a 95 moles por ciento de otra unidad poliamídica preparada a partir de un miembro del grupo formado por (1) la misma diamina de la fórmula (I) con un ácido dicarboxílico diferente y (2) el mismo ácido dicarboxílico de la fórmula (I) con una diamina diferente y una poliamida constituída esencialmente por unidades de fórmula (I) en la que por lo menos el 40 % en peso de la composición diamino de las unidades poliméricas es de configuración trans-trans, habiendo como mínimo un 10 % en peso menos de los constituyentes diamino de las unidades poliméricas de configuración trans-trans en la poliamida que constituye el otro grupo de filamentos que en la poliamida que constituye el primer grupo citado de filamentos.

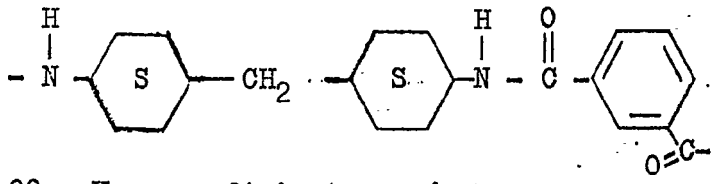
18. Un procedimiento según la Reivindicación 17, caracterizado porque x es 1, y es 7 y R es hidrógeno.

19. Un procedimiento según la Reivindicación 17, caracterizado porque x es 1, y es 10 y R es hidrógeno.

20. Un procedimiento según la Reivindicación 19, caracterizado porque el otro grupo de filamentos está formado por filamentos de una copoliamida que contiene de 50 a 95 moles por ciento de las unidades periódicas de fórmula (I) y de 5 a 50 moles por ciento de otra unidad poliamídica preparada a partir de un miembro del gru

po formado por (1) la misma diamina de la fórmula (I) con un ácido dicarboxílico diferente y (2) el mismo ácido dicarboxílico de la fórmula (I) con una diamina diferente.

21. Un procedimiento según la Reivindicación 20, caracterizado porque la copoliamida contiene 12 moles por ciento de unidades periódicas de fórmula



22. Un procedimiento según la Reivindicación 19, caracterizado porque el otro grupo de filamentos está formado por filamentos de una poliamida constituída esencialmente por unidades de fórmula (I), donde por lo menos el 40 % en peso de la composición diamino de las unidades poliméricas es de configuración trans-trans, habiendo como mínimo de 10 % en peso de los constituyentes diamino de las unidades poliméricas de una configuración trans-trans en la poliamida que constituye los filamentos del segundo grupo de filamentos citado menos que en la poliamida que constituye los filamentos del citado primer grupo de filamentos.

23. Un procedimiento según la Reivindicación 22, caracterizado porque el constituyente diamino de la poliamida de un grupo de filamentos tiene un contenido en es-

1969

tereoisómero trans-trans del 80 % en peso del constituyente diamino y el constituyente diamino de la poliamida del otro grupo de filamentos tiene un contenido en estereoisómeros trans-trans del 45 % del peso del constituyente diamino.

24. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN HILO DE ENCOGIDO MIXTO DE FILAMENTOS CONTINUOS ORIENTADOS DE POLIAMIDA".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria, que consta de cincuenta y ocho páginas mecanografiadas.

Madrid, 5 de enero de 1 968

BERNARDO UNGRIA

p.p.