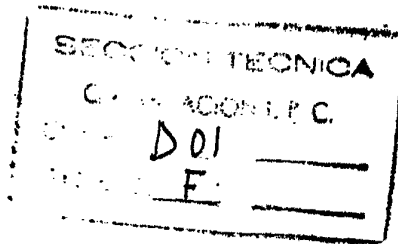


368044

PATENTE DE INVENCION



SC 3362.

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE HILOS
TERMOESTABLES.



Solicitante SOCIETE RHODIACETA, entidad francesa,
residente en : 21, rue Jean-Goujon,
PARIS-8e, Francia.

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la obtención de hilos sintéticos termoestables, de tenacidad elevada.

5. Las fibras sintéticas convencionales poseen una resistencia elevada, una buena flexibilidad, con



relación a las fibras inorgánicas o metálicas, pero su estabilidad térmica es insuficiente para numerosas aplicaciones.

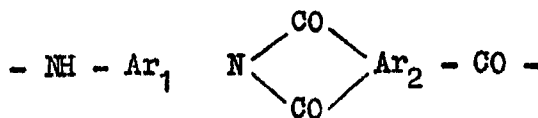
5. Se ha intentado, pues, en el transcurso de estos últimos años obtener hilos y fibras a partir de polímeros termoestables ya conocidos o recientemente descubiertos y que pueden dividirse esquemáticamente en dos clases principales: las poliamidas aromáticas, los polímeros que comprenden heterociclos.

10. La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de fibras a partir de un polímero, que contienen a la vez encadenamientos amida y encadenamientos imida, derivado de un compuesto tricarbonilado, tal como triácido, anhídrido-ácido, etc.

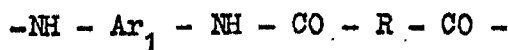
15. La presente invención se refiere igualmente a los hilos o fibras termoestables de poliamida-imida de viscosidad inherente superior a 0,4, que presentan a la vez una tenacidad de, al menos, 30 g/tex, una pequeña recogida de humedad, una excelente estabilidad dimensional y una excelente resistencia a los ácidos.

20. El procedimiento según la invención, consiste en:

25. - extruir, a través de una hilera mantenida a 50 - 180°C en una atmósfera evaporadora mantenida a temperatura próxima o superior al punto de ebullición del disolvente, una solución, en un disolvente orgánico polar, de un polímero de viscosidad inherente superior a 0,4 y que comprende encadenamientos amida-imida de fórmula:



y eventualmente encadenamientos amida de fórmula:



5. en las que: R representa un radical divalente aromático, alifático o aralifático, Ar_1 representa un radical aromático divalente y Ar_2 representa un radical aromático trivalente, que posee, al menos, 6 átomos de carbono,
10. - tratar los hilos obtenidos a temperatura superior a 160°C,
- estirar los hilos a una temperatura superior a la temperatura que corresponde al máximo en valor absoluto de la derivada primera de la función que expresa la variación de la tensión de estirado máximo en función de la temperatura y de preferencia próximo a, superior a, la temperatura que corresponde al máximo en valor algebraico de esta derivada.
15. Las soluciones de tales polímeros, que para mayor claridad en lo que sigue de la descripción se designará por "poliamidas-imidas" pueden obtenerse por reacción en proporciones sensiblemente estequiométricas, en un disolvente orgánico polar, de al menos, un diisocianato aromático y de un reactivo ácido que comprende, al menos, un anhídrido-ácido aromático y eventualmente, al menos, un diácido que puede ser aromático, alifático o cicloalifático.
20. mayor claridad en lo que sigue de la descripción se designará por "poliamidas-imidas" pueden obtenerse por reacción en proporciones sensiblemente estequiométricas, en un disolvente orgánico polar, de al menos, un diisocianato aromático y de un reactivo ácido que comprende, al menos, un anhídrido-ácido aromático y eventualmente, al menos, un diácido que puede ser aromático, alifático o cicloalifático.
25. mayor claridad en lo que sigue de la descripción se designará por "poliamidas-imidas" pueden obtenerse por reacción en proporciones sensiblemente estequiométricas, en un disolvente orgánico polar, de al menos, un diisocianato aromático y de un reactivo ácido que comprende, al menos, un anhídrido-ácido aromático y eventualmente, al menos, un diácido que puede ser aromático, alifático o cicloalifático.



Entre los diisocianatos utilizables para la obtención de estos polímeros, se pueden citar particularmente los diisocianatos monocíclicos, tales como los toluilen diisocianatos y los diisocianatos bicíclicos, de preferencia simétricos, tales como el diisocianatodifenilmetano, el diisocianatodifenilpropano, el diisocianatodifeniléter.

Eventualmente, se puede añadir al diisocianato aromático, un diisocianato alifático o cicloalifático, en proporciones menores, con el fin de mejorar algunas propiedades, tales como la solubilidad del producto terminado, flexibilidad y elasticidad de los artículos conformados.

Como anhídrido-ácido, se utiliza de preferencia al anhídrido trimélico.

Entre los diácidos, se utilizan de preferencia, el ácido tereftálico, el ácido isoftálico, el ácido adípico, el ácido sebácico, el ácido succínico, estando generalmente comprendidas las proporciones del diácido en la mezcla entre 5 y 95 moles %, de preferencia, 20 a 80 moles % con relación a la mezcla de anhídrido y de diácido.

Las soluciones de poliamidas-imidas pueden incluso obtenerse por reacción, en proporciones sensiblemente estequiométricas, en medio disolvente, de una diamina sobre un reactivo que comprende, al menos, un compuesto que comprende una función cloruro de ácido y una función anhídrido y eventualmente, al menos, un dicloruro de un diácido carboxílico que puede ser aromático,



alifático o cicloalifático.

Las soluciones de poliamidas-imidas pueden finalmente obtenerse por reacción en medio disolvente de un diisocianato sobre un diácido que comprende encadenamientos imida.

5.

Según el procedimiento de preparación del polímero, se utiliza la solución de poliamida-imida, tal como se obtiene, o se separa el polímero, que se vuelve a disolver después para ser extruída, con el fin de eliminar los sub-productos que se han formado en el transcurso de la policondensación.

10.

Entre los disolventes orgánicos polares utilizables, se pueden citar la dimetilformamida, la dimetilacetamida, la hexametil-fosforiltriámina, la tetrametilen sulfona y de preferencia la N-metilpirrolidona.

15.

Las poliamidas-imidas utilizables, según la invención, deben presentar una viscosidad inherente superior a 0,4 y de preferencia que no sobrepase de 1,6. Esta viscosidad inherente está medida a 25°C a partir de una solución de 0,5% en peso por volumen en el disolvente de preparación. Se utilizan de preferencia polímeros cuya viscosidad inherente esté comprendida entre 0,8 y 1,4.

20.

Las soluciones de poliamida-imida utilizables según la invención, presentan de preferencia una viscosidad de 300 a 6.000 poises a 25°C (medida por medio de un viscosímetro DRAGE se utiliza la velocidad II y el móvil 47,2). El intervalo preferido, que permite una hilatura estable asegurando al mismo tiempo una filtración y una vehiculación fáciles de la solución está situada

25.

30.



entre 1.500 y 3.000 poises.

5. La solución a hilar debe presentar una concentración en polímero comprendida entre 15 y 35% y de preferencia comprendida entre 19 y 30% y puede contener diferentes adyuvantes, tales como pigmentos, matificantes, etc.

El circuito de alimentación de la solución justo en la cabeza de hilatura puede ser calentado o no según la viscosidad de la solución a vehicular.

10. De ordinario, para las soluciones de viscosidad 1.500 a 2.500 poises a 25°C, utilizadas de preferencia, la temperatura del circuito de alimentación se mantiene en las proximidades de la ambiente.

15. La temperatura de la solución a extruir debe estar comprendida entre 60 y 180°C y de preferencia comprendida entre 90 y 180°C.

20. Para la extrusión, se pueden utilizar hileras de cualquier forma deseada por ejemplo, en forma de placa o de par y provistas de orificios cuyas dimensiones pueden variar entre amplios límites, por ejemplo, de diámetro comprendido entre 0,08 y 0,50 mm.

25. A su salida de la hilera, los filamentos atraviesan una atmósfera mantenida a temperatura próxima o superior al punto de ebullición del disolvente. No es necesario que esta atmósfera esté constituida por un gas inerte, y se utiliza generalmente el aire caliente, por ejemplo, en forma de corriente que circula en el mismo sentido que los filamentos.

30. La velocidad de hilatura puede variar entre amplios límites: se la fija, en general, entre 100 y 400



m/mn, o de preferencia 150 - 200 m/mn. Esta velocidad se elige en función del título unitario o del número de filamentos hilados.

5. El contenido en disolvente de los hilos, a su salida de la cámara evaporadora, se sitúa entre 5 y 30%.

10. Si se desea, se puede someter el hilo, en la célula de hilatura o inmediatamente después de su salida de esta última, a una operación de preestirado con un pequeño grado antes del tratamiento térmico, según la invención.

15. Una de las etapas esenciales del procedimiento según la invención, es el tratamiento térmico al cual se someten los hilos, antes de hacerles sufrir el estirado.

20. Este tratamiento, a una temperatura superior a 160°C, de los hilos obtenidos, puede efectuarse en un gas inerte como el nitrógeno o el gas carbónico o en una mezcla de aire y de gas inerte, eventualmente bajo presión reducida. Puede efectuarse por medio de cualquier dispositivo apropiado. Por ejemplo, se puede recoger el hilo sobre soportes metálicos que son después introducidos en una zona calentada a más de 160°C. Esta zona puede ventajosamente ser estancia y unida a una máquina de
25. vacío para permitir disminuir la presión que reina en el recinto. Igualmente puede estar provista de tuberías apropiadas para permitir eliminar el aire por el nitrógeno, gas carbónico o de otro gas inerte.

30. El tratamiento térmico puede igualmente efectuarse sobre rodillos calentados que giran a una velo-



cidad tal que permiten el tratamiento en continuo. Si se desea, se pueden encerrar estos rodillos en un recinto en el que se puede hacer circular aire caliente o un gas inerte y eventualmente hacer un vacío parcial.

5. El tratamiento térmico se efectúa de preferencia mientras que el hilo se mantiene con longitud constante.

10. Este tratamiento provoca, sobre el polímero que constituye el hilo, modificaciones físicas y/o químicas que conducen a hilos que poseen, tras estirado, propiedades mecánicas excelentes.

Evidentemente, en el transcurso de este tratamiento, el contenido en disolvente de los hilos disminuye hasta valores del orden de 3% o menos.

15. Pero esta eliminación de disolvente no es la única causa del aumento importante de tenacidad que se puede conferir a los hilos obtenidos, según la presente invención, en el transcurso del estirado.

20. En efecto, si se elimina el disolvente por lavado con agua hirviente justo hasta un contenido idéntico al obtenido tras tratamiento térmico, no se puede obtener, por estirado, un hilo que posea una tenacidad tan buena.

25. Se ha comprobado que la viscosidad inherente, medida sobre los hilos obtenidos a partir de soluciones de polímeros de baja viscosidad, era superior a la del polímero de partida tras tratamiento térmico. Sin embargo, este fenómeno de postcondensación que interviene en ciertos casos, no puede considerarse como el único responsable de las propiedades notables de los hilos según
- 30.



la invención, porque no se produce más que poco o nada cuando los hilos se obtienen a partir de soluciones polímeras de elevada viscosidad.

5. La duración del tratamiento térmico varía en función de la temperatura y del título del hilo: a 160°C es de 2 horas como mínimo.

10. Eventualmente, se puede, tras este tratamiento térmico, hacer sufrir al hilo un preestirado de pequeño grado antes del estirado propiamente dicho, según la invención.

15. Tras el tratamiento térmico, los hilos son entonces estirados a una temperatura superior a la temperatura correspondiente al valor máximo, en valor absoluto, de la derivada primera de la función que expresa la variación de la tensión de estirado máximo en función de la temperatura.

20. De preferencia, la temperatura de estirado debe ser próxima a, o incluso superior a, la temperatura que corresponde al valor máximo en valor algébrico de la derivada primera de la citada función de la tensión de estirado máxima en función de la temperatura.

25. Para medir la tensión de estirado máxima se hace pasar el hilo sobre roldanas de entrega, en un horno calentado a las temperaturas deseadas, después sobre roldanas de estirado. Se mide la tensión del hilo justo antes de la rotura, por medio de cualquier aparato apropiado, tal como el tensiómetro Rothschild, cuando se hace crecer la relación de velocidad de las roldanas de estirado y de entrega.

30. Los hilos y fibras de poliamidas-imidas obte-



nidos según la invención, presentan una buena tenacidad de, al menos, 30 g/tex, una pequeña recogida de humedad, una excelente estabilidad dimensional y una excelente resistencia a los ácidos.

5. Pueden utilizarse en todos los empleos en los que estas cualidades son particularmente interesantes, tales como los empleos clínicos y de hospitales en los que resisten bien a las esterilizaciones sucesivas, los trajes de trabajo, por ejemplo, para obreros fundidores, vidrieros o químicos.

10. Los ejemplos siguientes están dados a título indicativo y no limitativo para ilustrar la invención. En estos ejemplos, salvo indicación en contrario, los porcentajes son en peso. La viscosidad DRAGE está medida por medio de un viscosímetro DRAGE utilizando la velocidad II y el móvil 47,2. La viscosidad inherente está medida a 25°C a partir de una solución al 0,5% en peso por volumen de N-metilpirrolidona.

EJEMPLO 1 -

20. Se prepara una solución al 26,5% en N-metilpirrolidona, de una copoliamida-imida obtenida por reacción de:

- | | | |
|------------------------------|---|--------------------|
| - diisocianato difenilmetano | : | 50 partes en moles |
| - anhídrido trimélico | : | 40 " |
| 25. - ácido tereftálico | : | 10 " |

La viscosidad DRAGE a 25°C de esta solución es de 2.380 poises. La viscosidad inherente del polímero es de 0,93.

30. Esta solución se extruye a una temperatura de 132°C a través de una hilera que posee 60 orificios de



0,15 mm de diámetro, de arriba a abajo, en una célula de hilatura vertical de 7 m de alto y 200 mm de diámetro cuyas paredes están mantenidas a 245°C y que es recorrida por aire caliente que entra por la parte inferior de ésta.

5.

El hilo sale de la célula a la velocidad de 150 m/mn. Después es recogido sobre un rodillo a la velocidad de 155 m/mn y es finalmente enrollado sobre soporte metálico a la velocidad de 160 m/mn.

10.

El hilo sobre su soporte se introduce después en un recinto a 240°C que contiene nitrógeno bajo presión reducida y se mantiene allí durante 6 horas. Durante este tratamiento, se hace variar periódicamente la presión en el recinto de la manera siguiente:

15.

- 1-2 mm de mercurio durante 45 minutos

- 50 mm de mercurio durante 15 minutos

y así sucesivamente durante toda la duración del tratamiento.

20.

Se mide la tensión de estirado máxima de este hilo durante su paso en un horno calentado sucesivamente a diferentes temperaturas. Para cada temperatura, la tensión del hilo está medida justo antes de la rotura, por medio de un tensiómetro Rothschild. Se traza la curva que expresa la variación de esta tensión de estirado

25.

máxima en función de la temperatura (figura 1). Después se calcula la derivada de esta curva en cada punto. La figura 2 muestra que esta derivada presenta un máximo en valor absoluto a 220°C (-4,75) y un máximo en valor algébrico en las proximidades de 300°C (+0,75).

30.

El hilo tratado térmicamente se introduce a



EJEMPLO 2 -

Se prepara una solución al 23,1 % en N-metilpirrolidona, de una copoliamida-imida obtenida por reacción de:

- 5.
- diisocianato difenilmetano : 50 partes en moles
 - anhídrido trimélico : 40 "
 - ácido tereftálico : 10 "

10. La viscosidad DRAGE a 25°C de esta solución, medida como se indica anteriormente, es de 1840 poises. La viscosidad inherente del polímero es de 1,01.

15. Esta solución se extruye a una temperatura de 110°C a través de una hilera que presenta 60 orificios de 0,10 mm de diámetro, de arriba a abajo en una célula de hilatura vertical de 7 m de largo de 200 mm de diámetro cuyas paredes están mantenidas a 245°C y que es recorrida por aire caliente que entra en la parte superior de la célula, la mezcla aire y disolvente es aspirada por la parte inferior de ésta.

20. Se obtiene, a la velocidad de 150m/mn, un hilo de 650 dtex/60 filamentos. Se conjuntan 8 hilos idénticos y se retuerce el conjunto a razón de 20 vueltas/m Z, sobre un soporte metálico.

El hilo sobre su soporte es tratado 3 horas a 240°C bajo una presión de 1-2 mm de mercurio.

25. El hilo presenta entonces las características siguientes:

- título : 4.500-3.900 d/tex
- tenacidad en seco : 13,6 a 15,1 g/tex
- alargamiento en seco : 108 a 113 %

30. Este hilo se estira después en aire a 340°C,



1969

5. es decir, a una temperatura superior a la temperatura correspondiente al máximo en valor algébrico de la curva de la figura 2, a un grado de 3,3 X por paso en un tubo de 1 m de longitud y de 8 mm de diámetro, calentado eléctricamente y del cual sale a la velocidad de 24 m/mn.

Posee entonces el hilo las características siguientes:

10. - título : 1.303 dtex
- tenacidad en seco : 45 g/tex
- alargamiento en seco : 18,6 %

15. Presenta las mismas cualidades de recogida de humedad, estabilidad al calor, estabilidad dimensional y resistencia a los ácidos que el hilo obtenido en el ejemplo 1.

EJEMPLO 3 -

Se prepara una solución al 23,9 % en N-metil-pirrolidona de una copoliámid-imida obtenida por reacción de:

20. - diisocianato difeniléter : 50 partes en moles
- anhídrido trimélico : 20 "
- ácido tereftálico : 10 "
- ácido isoftálico : 20 "

25. La viscosidad DRAGE de esta solución es de 2.500 poises. La viscosidad inherente del polímero es de 1,0.

30. Esta solución se extruye a una temperatura de 130°C a través de una hilera que presenta 12 orificios de 0,10 mm de diámetro en la misma célula y en las mismas condiciones de temperatura y de circulación de aire.



que en el ejemplo 1.

El hilo sale de la célula de hilatura a la velocidad de 194 m/mn, es recogido sobre un rodillo giratorio a 199 m/mn y es finalmente enrollado sobre un soporte metálico a la velocidad de 200 m/mn.

Se conjuntan 5 hilos idénticos. El conjunto bobinado sobre un soporte metálico es introducido en una zona a 240° en la que es tratado como en el ejemplo 1 durante 6 horas.

Se miden las variaciones de la tensión de estirado máxima de este hilo en función de la temperatura, como en el ejemplo 1, lo que permite trazar la curva de la figura 3, así como las variaciones de la derivada de esta curva representadas por la figura 4, en la que se ve que la temperatura que corresponde al máximo en valor absoluto de la derivada es de 220°C (-6,38) y la correspondiente al máximo en valor algébrico es de 297°C (+0,25).

Se estira el hilo, tras el tratamiento térmico, a un grado de 3,8 X en aire a 320°C en el mismo tubo y a la misma velocidad de entrada que en el ejemplo 1.

El hilo presenta entonces las características siguientes:

- título : 158 d/tex
- tenacidad en seco : 40,5 g/tex
- alargamiento en seco : 10,9 %
- recogida de humedad a 22°C y 65% de humedad relativa : 3,4 %
- estabilidad al calor:

pérdida de resistencia tras envejecimiento en estufa



ventilada:

300 horas a 177°C : 7 %

300 horas a 260°C : 30 %

- estabilidad dimensional:

5.		<u>Encogido</u>
	10 mn 100°C aire seco	0 %
	10 mn 150°C aire seco	0 %
	10 mn 200°C aire seco	0,17 %
	5 mn agua hirviendo	0,39 %

10. El hilo presenta una buena resistencia a los ácidos.

EJEMPLO 4 -

Se prepara una solución al 19,3 % en N-metilpirrolidona, de una copoliamida-imida obtenida por reacción de:

- 15.
- diisocianato difeniléter : 50 partes en moles
 - anhídrido trimélico : 35 "
 - ácido tereftálico : 7,5 "
 - ácido isoftálico : 7,5 "

20. La viscosidad DRAGE de esta solución es de 2.080 poises. La viscosidad inherente del polímero es de 1,32.

25. Esta solución se extruye a una temperatura de 120°C a través de una hilera que presenta 60 orificios de 0,15 mm de diámetro, de arriba a abajo, en la misma célula de hilatura que en el ejemplo 1.

30. El hilo sale de la célula a la velocidad de 148 m/mn, después pasa sobre un rodillo en el que es arrastrado a la velocidad de 154 m/mn. Finalmente es enrollado sobre un soporte metálico a la velocidad de



156 m/mn.

El hilo sobre su soporte es después introducido en un recinto de 240°C que contiene nitrógeno bajo presión reducida y permanece allí durante 6 horas.

5. Durante este tratamiento, se hace variar periódicamente la presión en el recinto del modo siguiente:

- 1-2 mm de mercurio durante 45 minutos
- 50 mm de mercurio durante 15 minutos

y así sucesivamente durante toda la duración del tratamiento.

10.

Este hilo penetra después a la velocidad de 10 m/mn en un tubo de 1,50 m de longitud y 8 mm de diámetro, calentado eléctricamente en el que es estirado a un grado de 4,86 X en aire a 380°C, es decir, por encima de la temperatura que corresponde al máximo en valor algébrico de la curva de la figura 4.

15.

Entonces el hilo presenta las características siguientes:

20.

- título : 131 dtex
- tenacidad en seco : 67 g/tex
- alargamiento en seco : 10 %

El hilo presenta las mismas cualidades de recogida de humedad, estabilidad al calor y estabilidad dimensional que el hilo obtenido en el ejemplo 3.

25.

EJEMPLO 5 -

Se prepara una solución al 20% en N-metilpirrolidona, de una copoliámid-imida obtenida por reacción de:

30.

- diisocianato difeniléter : 50 partes en moles
- anhídrido trimélico : 40 "
- ácido tereftálico : 10 "



La viscosidad inherente del polímero es de 1,0 y la viscosidad DRAGE de la solución es de 2.280 poises.

5. Esta solución se extruye a una temperatura de 120°C a través de una hilera que presenta 12 orificios de 0,10 mm de diámetro, de arriba a abajo en la misma célula de hilatura que en el ejemplo 1.

10. El hilo sale de la célula a la velocidad de 195 m/mn, después es enrollado sobre un soporte metálico a la velocidad de 200 m/mn.

El hilo sobre su soporte se introduce después en un recinto a 240°C en el que es tratado de la misma manera que en el ejemplo 1.

15. Se conjuntan 10 hilos idénticos. El hilo conjuntado así obtenido penetra a continuación a la velocidad de 10 m/mn en un tubo de 1,50 m de largo y 8 mm de diámetro, calentado eléctricamente donde es estirado a un grado de 4,75 X en aire a 420°C.

20. Entonces el hilo presenta las cualidades siguientes:

- título : 150 dtex
- tenacidad en seco : 66,2 g/tex
- alargamiento en seco : 11 %
- recogida de humedad a 22°C

25. y 65% de humedad relativa : 3,6 %

- estabilidad al calor:

pérdida de resistencia tras envejecimiento en estufa ventilada:

30. 300 horas a 177°C : 18 %
300 horas a 260°C : 27 %



- estabilidad dimensional:

			<u>Encogido</u>
	10 mm	100°C aire seco	0,18 %
	10 mm	150°C aire seco	0 %
5.	10 mm	200°C aire seco	0,48 %
	5 mm	en agua hirviente	0,17 %

El hilo posee una excelente resistencia a los ácidos.

EJEMPLO 6 -

10. Se prepara una solución al 21,8 % en N-metil-pirrolidona, de una copoliámidá-imida obtenida por reacción de:

- diisocianato difenilmetano : 50 partes en moles .
- anhídrido trimélico : 40 "
- 15. - ácido tereftálico : 10 "

La viscosidad DRAGE a 25°C de esta solución es de 2.410 poises. La viscosidad inherente del polímero es de 1,19.

20. Esta solución se extruye a la temperatura de 130°C a través de una hilera que presenta 60 orificios de 0,15 mm de diámetro de arriba a abajo en una célula de hilatura vertical de 9 m de altura cuyas paredes están mantenidas a 245°C y que es recorrida por aire caliente que entra por la parte superior de la célula, la mezcla aire y disolvente se aspira a la parte inferior de ésta.

25. Se obtiene, a la velocidad de 150 m/mn, un hilo de 600 dtex/60 filamentos que presenta una tenacidad en seco de 13 g/tex y un alargamiento a la rotura en seco del 90%.

30.



Este hilo se trata en continuo durante 50 segundos por paso sobre un grupo de 2 rodillos giratorios a la velocidad de 40 m/mn y cuya temperatura superficial es de 240°C.

5. Para este hilo el examen de la derivada primera de la función que expresa la variación de la tensión de estirado máxima en función de la temperatura, muestra que la temperatura de estirado debe ser superior a 200°C y de preferencia superior a 300°C.

10. Este hilo es enviado a la velocidad de 10 m/mn en un tubo de 1,50 m de longitud y de 8mm de diámetro calentado eléctricamente en el que es estirado a 4,3 X en aire a 400°C.

15. Entonces el hilo presenta las cualidades siguientes:

- título : 120 dtex
- tenacidad en seco : 50,1 g/tex
- alargamiento en seco : 14 %

20. Si se examina un hilo idéntico, pero estirado a temperatura comprendida entre 120 y 220°C, se comprueba que su tenacidad varía relativamente poco: de 22,8 g/tex a 27,6 g/tex, mientras que la tenacidad del mismo hilo, estirado a temperaturas que varían entre 300 y 400°C aumenta enormemente pasando de 29 g/tex a 50,1 g/tex.

25. El hilo obtenido presenta las mismas cualidades de recogida de humedad, estabilidad al calor, estabilidad dimensional y resistencia a los ácidos que el hilo obtenido en el ejemplo 1.



EJEMPLO 7 -

5. Se prepara una solución al 20,5% en N-metilpirrolidona, de una copoliamida-imida de viscosidad inherente 1,28 obtenida a partir de los mismos reactivos que en el ejemplo 5. La viscosidad DRAGE a 25°C de esta solución es de 1.890 poises.

10. Esta solución se extruye a la temperatura de 150°C a través de una hilera que presenta 90 orificios de 0,10 mm de diámetro en una célula de hilatura de 7 m de alto cuyas paredes están mantenidas a 245°C, recorrida por aire caliente que entra en la parte superior, y sale cargado de disolvente por la parte inferior.

15. El hilo sale de la célula a la velocidad de 150 m/mn. Entonces es recogido por un rodillo giratorio a una velocidad periférica de 240 m/mn, lo que confiere al hilo un preestirado de 1,6 X.

20. El hilo preestirado se introduce después en un recinto en el que es tratado a longitud constante, durante 6 horas de la misma manera que en el ejemplo 1.

25. El hilo así tratado penetra entonces a la velocidad de 10 m/mn en un tubo de 1,50 m de largo y 8 mm de diámetro calentado eléctricamente en el que es estirado a un grado de 3,6 X en aire a 340°C, es decir, por encima de la temperatura que corresponde al máximo en valor algébrico de la curva de la figura 2.

El hilo presenta las características siguientes:

- 30.
- título : 170 dtex
 - tenacidad en seco : 49 g/tex
 - alargamiento en seco : 15 %



Aún entonces el hilo presenta las mismas cualidades de recogida de humedad, estabilidad al calor, estabilidad dimensional y resistencia a los ácidos que el hilo obtenido en el ejemplo 1.

5. EJEMPLO 8 -

Se prepara una solución al 19% de polímero, en N-metilpirrolidona, una poliamida-imida obtenida por reacción del monocloruro de anhídrido trimélico sobre el diamino-4,4'-difeníl-metano.

10. La solución presenta una viscosidad de 700 poises y el polímero una viscosidad inherente de 1,34.

15. Esta solución se extruye a 120°C a través de una hilera de 12 orificios de 0,20 mm de diámetro en un recinto de 7 metros de longitud, cuyas paredes están mantenidas a 245°C, y que es recorrido por una corriente de aire caliente a 205°C. Los filamentos recogidos, a 150 m/mn, presentan un título de 230 dtex, una tenacidad de 10 g/tex y un alargamiento a la rotura del 90%.

20. Estos filamentos son tratados, bajo tensión, durante 3 horas a 240°C bajo presión de 5 mm de mercurio, después se estiran a 330°C al grado de 5,2.

El hilo obtenido posee las características siguientes:

- | | | | |
|-----|----------------------------------|---|-----------------------|
| | - título | : | 44 dtex/12 filamentos |
| 25. | - tenacidad | : | 57 g/tex |
| | - alargamiento | : | 13 % |
| | - recogida de humedad | | |
| | a 22°C y 65% de humedad relativa | : | 1,9 % |
| 30. | - estabilidad al calor: | | |



- pérdida de resistencia tras envejecimiento en estufa ventilada:

300 horas a 177°C	:	7 %
1.000 horas a 177°C	:	50 %

5. - estabilidad dimensional:

	<u>Encogido</u>
- 10 mn 100°C aire seco	0,1 %
- 10 mn 150°C aire seco	0 %
- 10 mn 200°C aire seco	0,2 %
10. - 5 mn agua hirviente	0,2 %

El hilo presenta una buena resistencia a los ácidos.

EJEMPLO 9 -

15. Según el procedimiento idéntico al descrito en el ejemplo 1 se prepara una solución al 21,5% de polímero en N-metilpirrolidona; la solución tiene una viscosidad de 1.810 poises, el polímero tiene una viscosidad inherente de 1,10.

20. Esta solución se extruye a través de una hileras que posee 12 orificios de 0,25 mm de diámetro mantenida a 130°C.

25. El hilo extruido, tras haber atravesado una atmósfera evaporadora idéntica a la del ejemplo 1, presenta un título de 210 dtex/12 filamentos. Se conjuntan 5 hilos en una mecha de 1.050 dtex que se trata durante 3 horas a 240°C bajo una presión de 5 mm de mercurio.

La mecha se estira, en un tubo de 1 metro de longitud, a 340°C con un grado de 4,9.

30. Se obtiene una mecha de 215 dtex, de tenacidad 51 g/dtex y de alargamiento 13%.



Su recogida de humedad, así como estabilidad al calor y su estabilidad dimensional son idénticas a las del hilo obtenido en el ejemplo 8.

EJEMPLO 10 -

5. Se prepara en N-metilpirrolidona una solución de poliamida-imida al 23,5% por reacción del anhídrido trimélico sobre disocianatodifenil metano.

La solución obtenida presenta una viscosidad de 2.800 poises y el polímero tiene una viscosidad inherente de 1,02.

10.

Se extruye esta solución a 120°C, a través de una hilera con 60 orificios de 0,10 mm de diámetro en un recinto evaporador idéntico al del ejemplo 1.

El hilo de 60 filamentos enrollado a 150 m/mn presenta las características siguientes:

15.

- Contenido en disolvente : 15 %
- Título : 575 dtex
- Resistencia : 11 g/tex
- Alargamiento : 95 %

20. 4 hilos se conjuntan y se tratan térmicamente a longitud constante durante 3 horas a 240°C bajo una presión de 5 mm de mercurio.

La viscosidad inherente del polímero que constituye el hilo es entonces de 1,2.

25. El conjunto presenta las propiedades siguientes:

- Contenido en disolvente : 2 %
- Título : 2.300 dtex
- Resistencia : 14,3 g/tex
- Alargamiento : 106 %

30.



- 10 mn 150°C	aire seco	0 %
- 10 mn 200°C	aire seco	0,25 %
- 5 mn	agua hirviente	0 %

- resistencia a los ácidos:

5.		<u>Pérdida de tenacidad</u>
	100 h en vapor de agua	
	+ SO ₂ a 175°C	10 %
	100 h H ₂ SO ₄ 60 % a 60°C	18 %
	20 h HCl 10 % a 95°C	66 %

10. EJEMPLO 11 -

Una solución al 24% en peso en N-metilpirrolidona de poliamida-imida de viscosidad inherente 1, derivada del anhídrido trimélico y de diisocianato-4,4'-difenil-metano presenta una viscosidad de 2.400 poises. Se transforma, en las condiciones descritas en el Ejemplo 3, esta solución en un hilo de 575 dtex 60 filamentos.

20. Una muestra de hilo se trata térmicamente durante 3 horas a 240°C bajo una presión de 2 mm de mercurio, después se estira sobre placa: el grado de estirado máximo prácticamente realizable a 330°C es de 3,6; el hilo obtenido de 160 dtex presenta una tenacidad de 35 g/tex y un alargamiento de 12%.

25. El hilo presenta las mismas cualidades de recogida de humedad, de estabilidad al calor, estabilidad dimensional y de resistencia a los ácidos que el hilo obtenido según el ejemplo 10.

30. Otra muestra del mismo hilo se lava durante 2 horas en agua hirviente, se seca a 60°C, después se estira a 330°C. Aunque el grado máximo práctico de estirado



1969

sea de 4,2 el hilo correspondiente no presenta más que una tenacidad de 20 g/tex para un alargamiento del 11%.

5. Se ha verificado que tras el tratamiento térmico de una parte, y el lavado con agua hirviendo por otra, el contenido en disolvente de los hilos antes del estirado era en los dos casos de 3% aproximadamente.

EJEMPLO 12 -

10. Una solución al 23% de poliamida-imida, de viscosidad inherente 0,98 preparada a partir de diisocianatodifenil éter y de anhídrido trimélico, presenta una viscosidad de 2.350 poises.

15. Se añade a esta solución 3% en peso, con relación al polímero de negro de carbono, después se le extruye a través de una hilera con 60 orificios de 0,10 mm de diámetro, mantenida a 115°C, en una cámara evaporadora, recorrida por una corriente de aire caliente, cuyas paredes están mantenidas a 245°C. La longitud de esta cámara es de 7 metros.

20. El hilo recogido a 150 m/mn presenta un título de 580 dtex, una tenacidad de 10 g/tex, un alargamiento de 70% y un contenido en disolvente de 16%.

25. Se conjuntan 8 hilos se retuercen a 20 vueltas por metro, torsión Z, después se tratan a longitud constante 3 horas bajo una presión de 2 mm de mercurio. Presentan entonces una tenacidad de 14 g/tex y un alargamiento de 80%.

El hilo conjuntado se estira al grado de 3 a 365°C en un tubo de 1 metro, y posee las propiedades siguientes:

368.044

22 SEP 1940



- título : 1.5/0 dtex
- tenacidad : 50 g/tex
- alargamiento : 13,5 %
- recogida de humedad a 22°C y
- 5. 65% de humedad relativa : 2,1 %

- estabilidad al calor:

- pérdida de resistencia por envejecimiento en estufa ventilada:

- 300 horas a 177°C : 2 %
- 10. 1.000 horas a 177°C : 3 %
- 300 horas a 260°C : 0 %
- 1.000 horas a 260°C : 21 %

El hilo no comienza a descomponerse más que hacia 475°C.

15. - estabilidad dimensional:

	<u>Encosido</u>
- 10 mn 100°C aire seco	0 %
- 10 mn 150°C aire seco	0 %
- 10 mn 200°C aire seco	0,1 %
20. - 5 mn agua hirviente	0 %

- resistencia a los ácidos:

	<u>Pérdida de tenacidad</u>
100 h en vapor de agua + SO ₂	
a 175°C	15 %
25. 100 h H ₂ SO ₄ 60% a 60°C	23 %
20 h HCl 10% a 95°C	47 %

EJEMPLO 13 -

Se prepara por reacción de anhídrido trimélico sobre diisocianato difenil metano en N-metilpirrolidona una solución al 26% de poliamida-imida de viscosidad

30.



inherente 1,05.

La solución, que presenta una viscosidad de 4.200 poises, se extruye como en el ejemplo 3.

5. Los hilos recogidos se tratan durante 3 horas a 200°C en una corriente de nitrógeno después se estiran al grado de 3,6 a 330°C, tienen las propiedades siguientes:

- título	:	188 dtex
- tenacidad	:	32,5 g/tex
- alargamiento	:	17 %

10.

Este hilo presenta las mismas cualidades de recogida de humedad, estabilidad al calor, estabilidad dimensional y resistencia a los ácidos que en el ejemplo 10.

15.

- N O T A -

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente, presentada en Francia, con fecha 4 de junio de 1968, bajo el número PV 50.063 (Rhône), acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE HILOS TERMOESTABLES; caracterizándose por lo siguiente:

20.

25.

30.

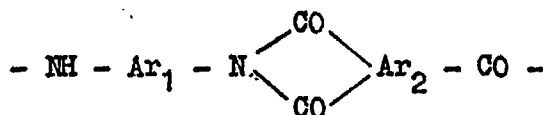


1ª.- Procedimiento para la obtención de hi-

los termoestables de poliamidas-imidas de viscosidad inherente superior a 0,4 que presentan a la vez una tenacidad de, al menos, 30 g/tex, una recogida de hu-

- 5. medad a 22°C y 65% de humedad relativa, inferior a 4%, un encogido al agua hirviente inferior al 0,4% y una excelente resistencia a los ácidos, caracterizado por- que comprende: extruir, a través de una hilera manteni- da a una temperatura comprendida entre 60 y 180°C, en
- 10. una atmósfera evaporadora mantenida a temperatura pró- xima o superior al punto de ebullición del disolvente, una solución en un disolvente orgánico polar, de un polímero de viscosidad inherente superior a 0,4 y que comprende encadenamientos amida-imida de fórmula:

15.



y eventualmente encadenamientos de fórmula:



- 20. en las que R representa un radical divalente aromático, alifático o aralifático, Ar₁ representa un radical aró- mático divalente y Ar₂ representa un radical aromático trivalente, que posee, al menos, seis átomos de carbo- no; tratar los hilos obtenidos a temperatura superior
- 25. a 160°C; estirar los hilos a una temperatura que co- rresponde al máximo en valor absoluto de la derivada primera de la función que expresa la variación de ten- sión de estirado máxima en función de la temperatura y de preferencia próxima de, o superior a, la temperatura



correspondiente al máximo en valor algébrico de esta derivada.

5. 2ª.- Procedimiento para la obtención de hilos termoestables; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos que se acompañan.

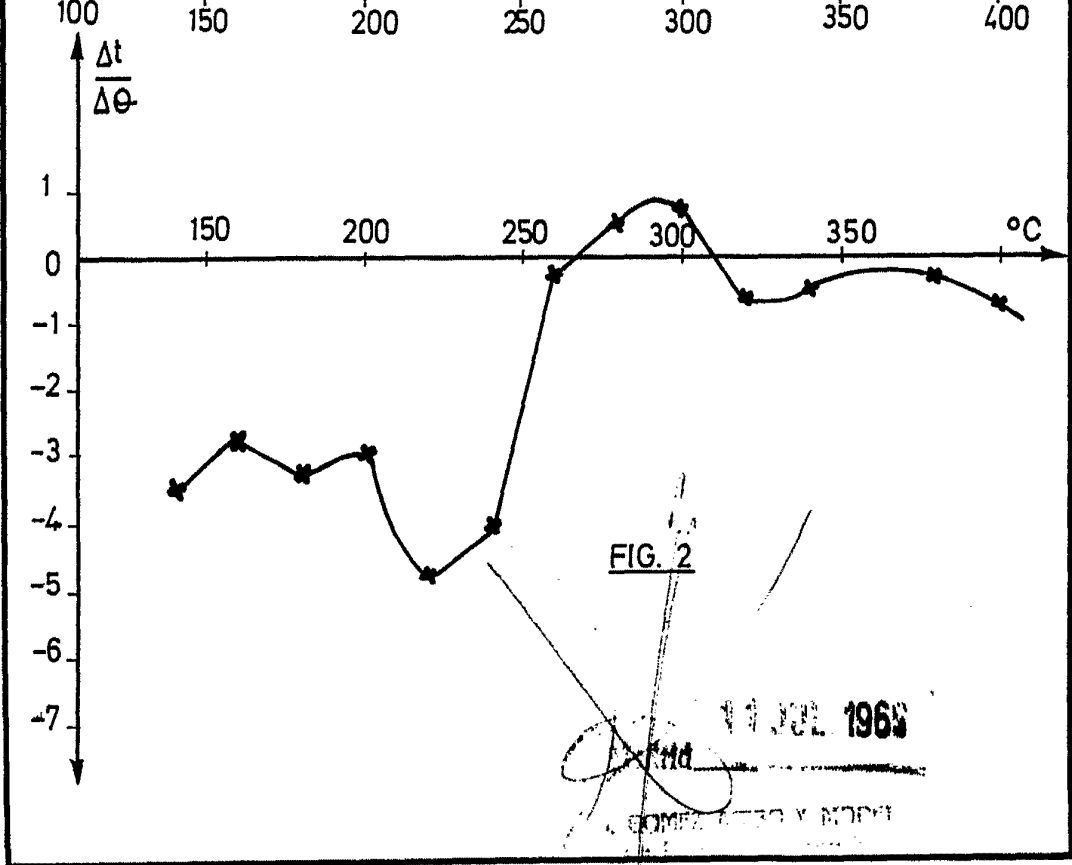
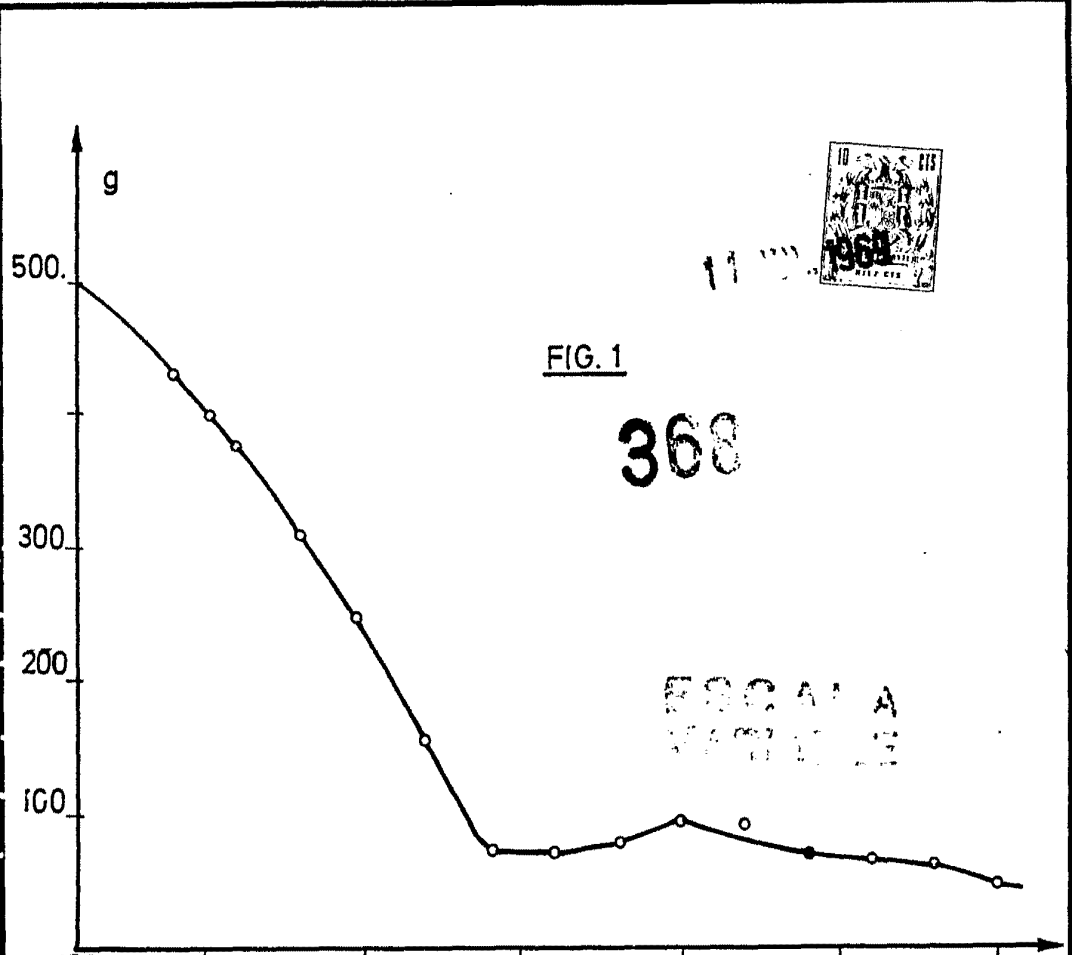
Esta Memoria consta de treinta y una hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

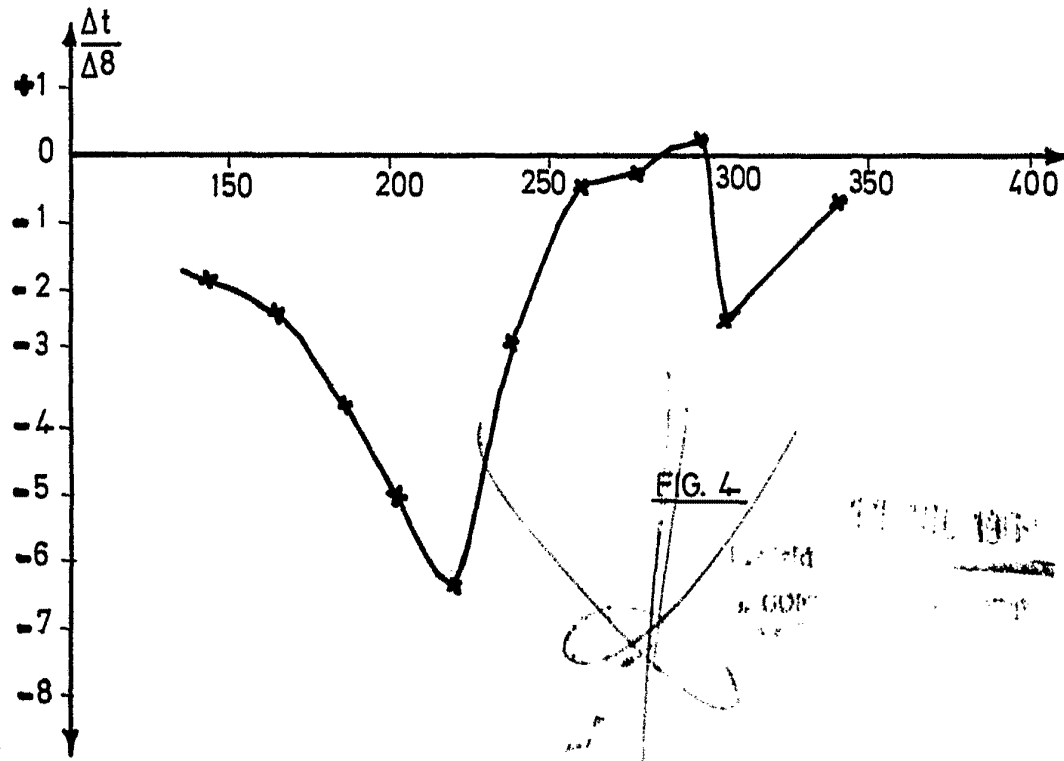
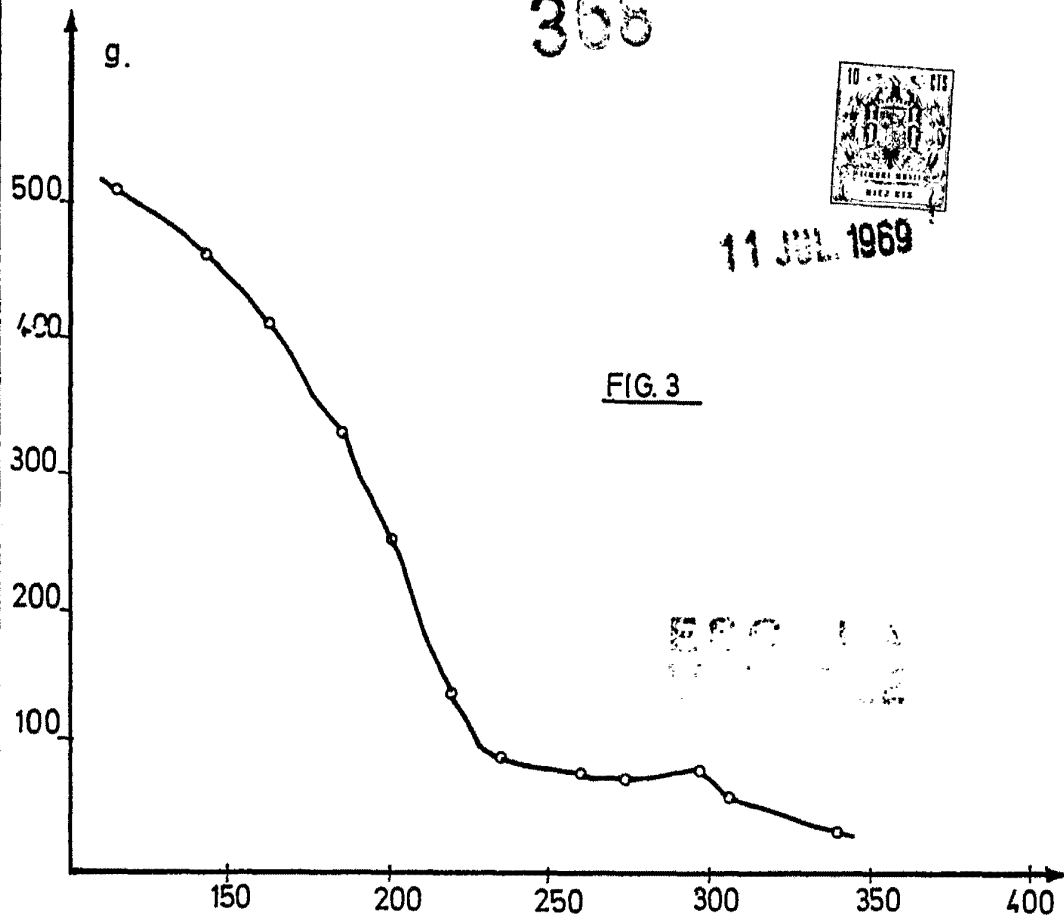
JUN. 1969

SOCIETE RHODIACETA,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY
Firmado: F. Hernández Rola



366



368044

11 JUL 1969

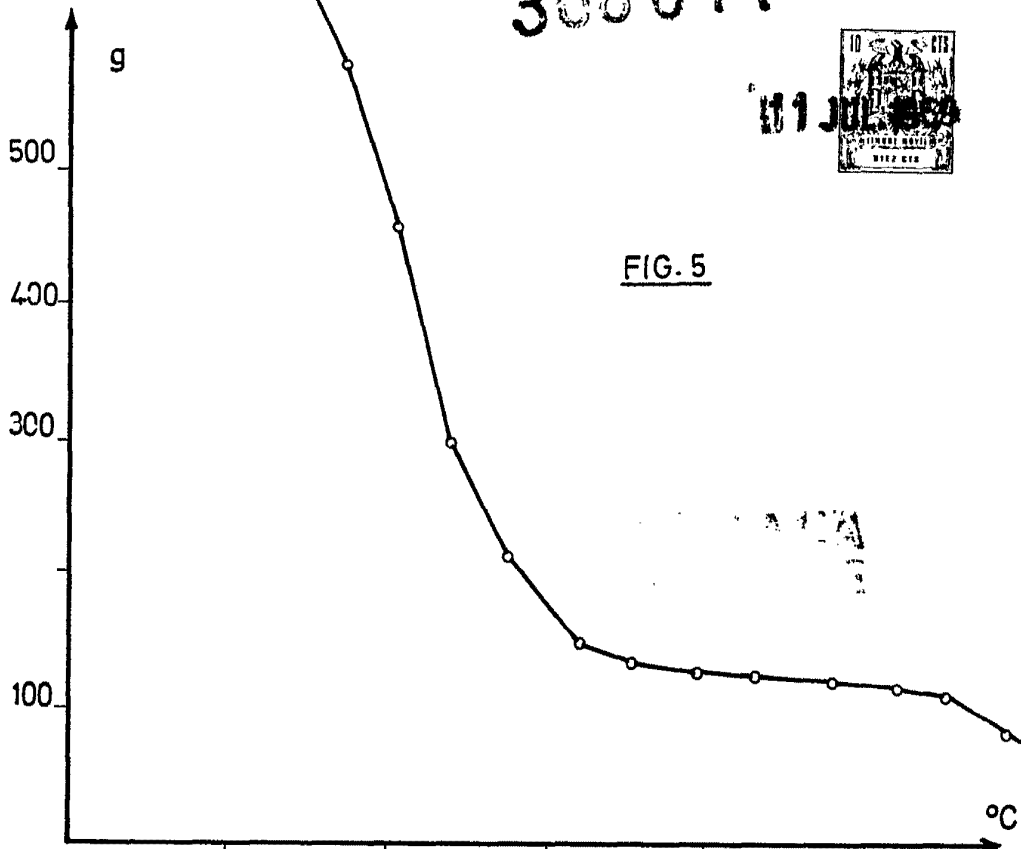


FIG. 5

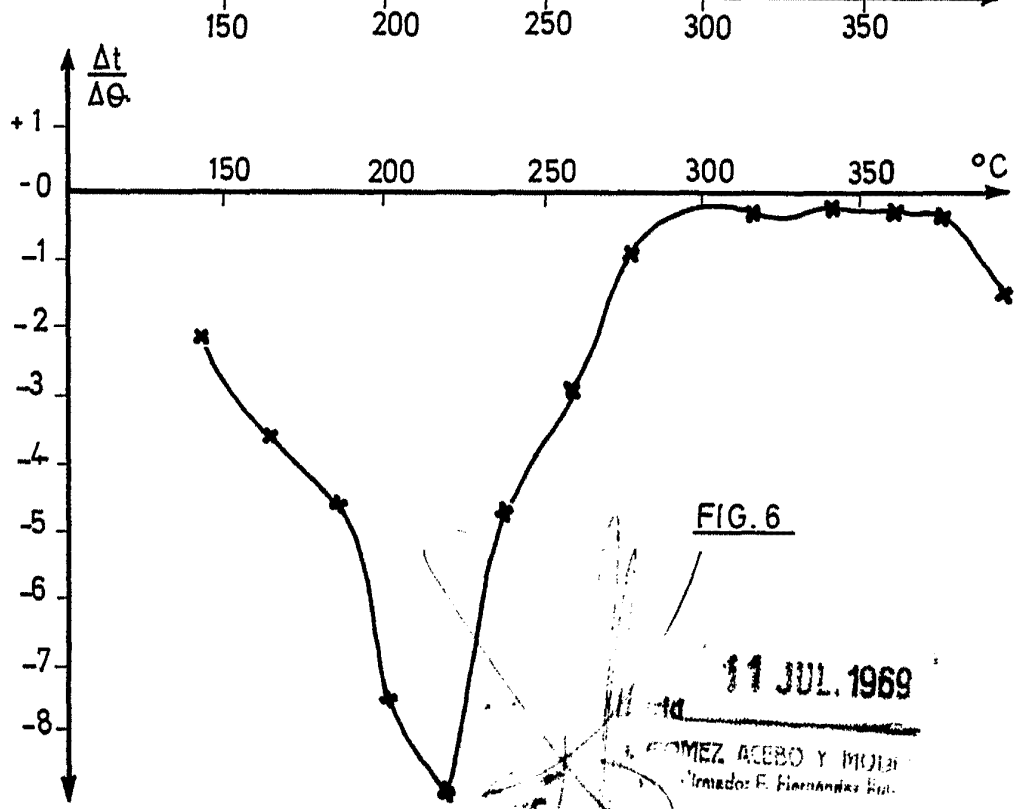


FIG. 6

11 JUL 1969

SOCIETE RHODIACETA
S. GOMEZ ACEBO Y MUJICA
Firmado: F. Hernández Esp.