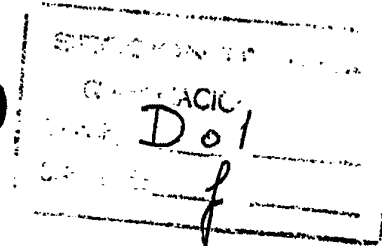




378880



P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormalis Meister
Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en
Frankfurt (Main) (República Federal Alemana), por:
"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE HILOS Y FIBRAS DE
POLI-BETA-AMIDAS".

Memoria descriptiva

Como es sabido, las poli-beta-amidas son mate-
rias primas adecuadas para la producción de fibras, hilos
y hojas (H. Bestian, Angew. Chem. [80] 1968, pág. 304
- 312). Sin embargo, las poli-beta-amidas de elevado pe-
so molecular, provistas de propiedades formadoras de fi-
bras, tienen en la mayoría de los casos puntos de fusión



378880

tan elevados que sólo pueden ser elaboradas en solución. En la Patente francesa 1.416.414, por ejemplo, se describe un procedimiento de hilado en el cual se disuelve poli-4,4-dimetil-acetidina-2-ona en una mezcla de sulfocianuro de calcio y metanol y se hila esta solución en un baño de precipitación de agua destilada o desalada. Sin embargo, por dicho procedimiento puede obtenerse material fibroso utilizable sólo cuando se respetan con precisión condiciones especiales de ensayo; entre otros, la temperatura del baño de precipitación no puede diferir sino en ± 12 C. Como es sabido, según la Patente alemana 1.290.657, pueden disolverse en ácidos a temperatura ambiente poli-beta-amidas monosustituídas en posición 4, sin que se produzca degradación apreciable alguna del polímero. Por el contrario, las poli-beta-amidas disustituídas en posición 4 producen con ácidos sólo soluciones inestables de hilado. En la Patente belga 662.739 se describe un procedimiento de hilado en húmedo en el cual tales poli-beta-amidas monosustituídas en posición 4 son disueltas en ácidos y las soluciones de hilado son hiladas en hilos o fibras en agua o en baños de precipitación acuosos que contienen sales. Un procedimiento similar de hilado en húmedo para el hilado de poli-4-metil-acetidina-2-ona está descrito en la DAS 1.238.613. Según el mismo, los baños de precipitación requieren adiciones de distintas sales alcalinotérreas.

Hasta aquí, las poli-beta-amidas pudieron ser elabo

378880



35 radas en hilos y fibras sólo por uno de los procedimientos
anteriormente descritos de hilado en húmedo. Sin embargo, con
todos estos procedimientos se alcanzan solo velocidades míni-
mas de hilado. El hilo no puede apenas ser sacado de la tobe-
ra a una velocidad superior a 20 m/min., de modo que, con un
estiramiento de cinco veces, no se superan velocidades de -
arrollamiento de 100 m/min. Sin embargo, en la mayoría de los
casos, se consigue un desarrollo normal de hilado solo a velo-
40 cidades de hilado considerablemente inferiores. La eliminación
del disolvente y de las sales procedentes de los baños de pre-
cipitación de los hilos hilados requiere medios considerables
y a veces, en el caso de hilado de hilos sin fin de grandes
títulos individuales, implica grandes dificultades. Además, no
45 puede evitarse, en general, una preparación de los baños de
precipitación y de lavado para recuperar los disolventes.

Ahora bien, se ha comprobado que las poli-beta-ami-
das monosustituídas en posición 4, y eventualmente sustitui-
das también en posición 3, pueden ser hiladas por un procedi-
50 miento de hilado seco, partiendo de solución, en hilos y fi-
bras de excelentes propiedades y a grandes velocidades si se
hilan las soluciones de estas poliamidas en ácido fórmico por
una tobera en una atmósfera seca de gas inerte de una tempera-
tura comprendida entre 70 y 300° C. y se elaboran ulteriormen-
55 te, eventualmente en fibras, los hilos así obtenidos. Para la
producción de los hilos, son adecuados los polímeros, copolí-

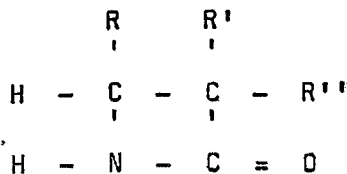
378880

23



meros o mezclas de polímeros de beta-lactamas de la fórmula.

60



65

70

75

donde R representa un resto de alquilo-(C₁-C₁₈), de arilo, de aralquilo o de cicloalquilo. Los restos pueden eventualmente estar sustituidos. R' y R'' representan también restos - eventualmente sustituidos - de alquilo-(C₁-C₁₈), de arilo, de aralquilo o de cicloalquilo, o también hidrógeno. Los restos de alquilo pueden ser de cadena recta o ramificada. Las beta-lactamas que caen bajo la fórmula indicada, en que se basan los polímeros, copolímeros o mezclas de polímeros para hilar por el procedimiento según la invención, son por ejemplo: la 4-
 etil-acetilina-2-ona, 4-fenil-acetilina-2-ona, 4-(p-metil-fenil)-
 acetilina-2-ona, 4-(p-clorofenil)-acetidina-2-ona, 4-n-propil-
 acetidina-2-ona, 3,3-dimetil-4-metil-acetidina-2-ona, 3,3-dime-
 til-4-fenil-acetidina-2-ona, 4-isopropil-acetidina-2-ona, pero
 especialmente la 4-metil-acetidina-2-ona y la 3,4-dimetil-ace-
 tidina-2-ona. Un copolímero empleado con preferencia es, entre
 otros, el constituido por 50-80 partes en peso de 4-metil-ace-
 tidina-2-ona y 50-20 partes en peso de 3,4-dimetil-acetidina-
 2-ona.

80

Eventualmente, pueden también hilarse polímeros de las formas cis-y trans- de los monómeros como tales, o previa

378880



separación de los racematos en su forma ópticamente activa, por ejemplo el polímero, copolímero o mezcla de polímeros de cis- y trans-3,4-dimetilacetidina-2-ona o poli-4-metil-acetidina-2-ona ópticamente pura.

85

Como se ha dicho anteriormente, por el procedimiento de la invención se hilan en seco soluciones de hilado fórmicas de determinados polímeros de beta-lactama. El que esto fuera posible, era sorprendente y no podía preverse, porque, como es sabido, las poli-beta-amidas monosustituídas en posición 4, y eventualmente también en posición 3, son degradadas a elevadas temperaturas por el ácido fórmico, y especialmente por el ácido fórmico concentrado. Por consiguiente, era de esperar que las poli-beta-amidas disueltas en ácido fórmico fueran también fuertemente degradadas a las elevadas temperaturas de la atmósfera del gas inerte, necesarias para el hilado en seco, en el conducto de hilado, y que no pudiesen ser hiladas en hilos utilizables.

90

95

100

105

Para la ejecución del procedimiento según la invención, las poli-beta-amidas son disueltas a temperatura ambiente en ácido fórmico concentrado. Para tal disolución, puede emplearse tanto el ácido fórmico corriente del comercio al 85% o, de manera más ventajosa en algunos casos, ácido fórmico al 98%, de mayor concentración. El ácido fórmico concentrado es de preferir cuando tienen que hilarse poli-beta-amidas de peso molecular relativamente bajo. La concentración de polímero de



378880

la solución de hilado depende del peso molecular del polímero empleado y tiene que ser elegida de modo que se obtenga una viscosidad de la solución que permita un buen hilado, ya que una solución demasiado líquida o demasiado viscosa no puede ser hilada bien; la concentración del polímero oscila en general entre el 10 y el 40% en peso, y preferiblemente entre el 15 y 32% en peso.

La viscosidad de la solución de hilado tiene que oscilar entre 250 y 1500 segundos de caída de bola (correspondientes a 22900 y respectivamente 131000 cp). La determinación de la viscosidad de la solución de hilado se verifica por el método de caída de bola, corriente en la industria de la viscosa. Se midió el tiempo de caída de bolas de acero DIN 5401, \varnothing 2,5 mm, a 20^o C. y 20 cm de recorrido de caída. La viscosidad relativa de los polímeros empleados, medida en 0,1 g de producto disuelto en 10 ml de ácido sulfúrico concentrado a 20^o C., puede oscilar entre 2 y 300 y se encuentra, preferiblemente, entre 4 y 20. La solución de hilado, filtrada y degasificada, es impelida hacia la tobera de hilado por una bomba, para mantener constante la cantidad impelida. La cabeza de hilado, la bomba y la tobera de hilado, así como los conductos de entrada y salida, pueden ser atemperados y ser calentados y enfriados. La cabeza de hilado está montada sobre un conducto de aire provisto de calentamiento de envoltura en el cual, paralelamente a la dirección del hilo, se insufla aire caliente,



378880

o eventualmente otro gas inerte, por ejemplo nitrógeno, para eliminar el disolvente del hilo. El aire insuflado cargado de disolvente es extraído con pequeña depresión del conducto, tratándose eventualmente el ácido fórmico, pudiéndose verificar la conducción del aire tanto en el mismo sentido como en contracorriente con respecto al movimiento del hilo.

La temperatura, la cantidad y la velocidad del aire insuflado, la temperatura del calentamiento de la envoltura, la cantidad impelida y la velocidad de la solución de hilado, así como la elección del número y el diámetro de las perforaciones de la tobera y la velocidad de extracción de los hilos, dependen ampliamente de las dimensiones del conducto y pueden ser modificados dentro de amplios límites. En general, es ventajoso un calentamiento del conducto de hilado de 50 - 250° C., y preferiblemente de 100 - 200° C., y una temperatura del gas inerte de 70 - 300° C., y preferiblemente de 100 a 270° C.

Con un conducto de hilado de 6 m de longitud y 0,15 m de diámetro, pueden hilarse, por ejemplo, hilos en las condiciones de hilado siguientes:

Número de perforaciones de la tobera : 1 - 70,
Diámetro de las perforaciones de la tobera : 100 - 300 /^u,
Cantidad impelida : 4 - 40 g de solución de hilado por minuto,
Velocidad de inyección : 10 - 60 m por minuto,
Extracción del hilo : 70 - 350 m por minuto,
Temperatura de aire insuflado : 100 - 270 ° C.,

378880



Velocidad del aire insuflado : 1 - 5 m por segundo,
Cantidad del aire insuflado : 2,5 - 200 m³ por hora,
Calentamiento del conducto : 100 - 250° C.

160 Con cantidades de impulsión demasiado elevadas, el hilo contiene todavía, al salir del conducto de hilado, grandes cantidades de disolvente y no puede ser elaborado bien ulteriormente. Velocidades del aire demasiado grandes conducen a turbulencia en el conducto y provocan un desigual movimiento del hilo y una seguridad mínima de hilado. Además, el

165 procedimiento de hilado tiene que ser conducido de modo que los hilos, al salir del conducto de hilado, no contengan más del 5% de disolvente. Esto se consigue dentro de amplios límites en las condiciones indicadas. En el procedimiento conducido de manera continua, el hilo de hilado es preparado a la salida del conducto, extraído a una velocidad de 100 - 400 m/min

170 y estirado sobre un dispositivo calentable de estiramiento, por ejemplo un juego de 2 o 3 rodillos, hasta cuando menos 3 veces su longitud primitiva, arrollándose por fin a una velocidad de 500 - 2000 m/min. Entre el rodillo de extracción y el

175 rodillo de estiramiento puede intercalarse eventualmente un trayecto de lavado. El calentamiento en el trayecto de estiramiento puede verificarse por contacto sobre rodillos calentadores, de tipo de bloque, o espigas de estiramiento, o bien, de manera indirecta, mediante un agente líquido o gaseoso, conduciendo

180 por ejemplo el hilo a través de un recorrido de calentamiento



378880

por rayos infrarrojos, y respectivamente un canal de calentamiento. Se obtienen hilos con propiedades tecnológicas y cromáticas particularmente buenas cuando el estiramiento se verifica a temperaturas comprendidas entre 150 y 350° C., y preferiblemente entre 200 y 300° C. Para el desarrollo del hilado, ha resultado ventajoso el empleo de una preparación ligeramente alcalina que, con indicios de ácido en el hilo de hilado, reacciona con neutralización y formación de un producto líquido de reacción, por ejemplo una preparación que contiene trietanolamina. Para ciertos fines, puede ser ventajoso ejecutar separadamente el estiramiento. En este caso, el hilo es secado después de salir del conducto de hilado y eventualmente después de pasar por un baño de lavado, y luego preparado y arrollado. El estiramiento puede verificarse entonces en las máquinas corrientes de estiramiento a 200 - 350° C.

Por el procedimiento descrito anteriormente, pueden obtenerse, por ejemplo, hilos de resistencias a la rotura de hasta 9,0 g/dtex, debiéndose considerar sorprendente el que, según el procedimiento de la invención, no se verifique sino una degradación insignificante del polímero, obteniéndose hilos de excelentes propiedades. Así, tales hilos pueden ser elaborados, por ejemplo, en valiosos hilos de coser, que resisten las temperaturas transitoriamente elevadas de la aguja, de más de 300° C., de las máquinas de coser automáticas modernas de rápido funcionamiento (hasta 6000 puntadas por minuto). Como



378880

es sabido, los poliésteres y poliamidas corrientes se funden a estas temperaturas.

210 Las elevadas resistencias a la rotura y los elevados módulos iniciales obtenibles con grandes títulos individuales de hilo los hacen utilizables, además, para la fabricación de cordón para cubiertas de neumáticos.

215 Una particular ventaja de estos hilos es su excelente capacidad de teñido; así, con colorantes aniónicos se obtienen, en las condiciones corrientes para las poliamidas del Tipo 6, teñidos a prueba de lavado en agua hirviendo. Los hilos hilados por el procedimiento descrito pueden, por tanto, ser empleados en principio para todas las aplicaciones que requieran una elevada estabilidad térmica y una elevada capacidad dinámica. En los Ejemplos siguientes, se explica más detalladamente el objeto de la invención y se explica cómo pueden 220 obtenerse, de acuerdo con el mismo, hilos de alta calidad.

Ejemplo 1

225 Se hila de la siguiente manera, mediante un aparato de hilado en seco, una solución de hilado obtenida partiendo de 232,2 partes en peso de poli-3,4-dimetilacetidinona-2 (Constituida por 63,7% del isómero trans y 36,3% del isómero cis) de la viscosidad relativa 13,6 (medida en 1 g de polímero, disuelto en 100 ml de ácido sulfúrico concentrado a 20° C.) y 1488 partes en peso de ácido fórmico (al 98%). La solución de 230 3 días, filtrada y desgasificada, tiene una viscosidad de 566



378880

segundos de caída de bola (medida a 20° C. en un recorrido de caída de una longitud de 20 cm, con bolas de acero de un diámetro de 2,5 mm); desde un depósito, se empelida, a una presión de 2,1 atmósferas relativas, a una bomba de hilado de una potencia de 1,2 ml/revolución. El número de revoluciones de la bomba es de 15,5 r.p.m. La solución de hilado es hilada por una tobera de acero afinado, con 14 perforaciones y un diámetro de perforaciones de 150 μ , en un conducto de vidrio de 6 m de longitud, calentado a 160° C. El diámetro - del conducto es de 0,15 m. El haz de hilos que sale de la tobera es purificado del disolvente con aire caliente de 200° C. Con este fin, se insufla en forma de lámina el aire encima de la tobera de hilado y paralelamente a la dirección de los hilos. La cantidad de aire es regulada sobre 60 m³/h y aspirada a la salida del conducto.

El hilo hilado es preparado, después de su salida del conducto y extraído mediante un par de rodillos, a una velocidad de 180 m/min. Con un segundo par de rodillos calentado a 150 - 170° C., el hilo es conducido a una velocidad de 700 m/min sobre un dispositivo de calentamiento por contacto a 270° C., de una longitud de 1,2 m, y estirado así. El hilo, obtenido de este modo en recorridos de hilado, es arrollado directamente con una máquina arrolladora Leesona y puede enseguida ser elaborado ulteriormente. Los hilos tenían una resistencia a la rotura de 3,0 g/dtex, con un alargamiento de rotura



378880

del 18%, y podían ser teñidos perfectamente con colorantes aniónicos.

Ejemplo 2

Para el hilado, se disuelven en un recipiente cerrado 370 partes en peso de un copolímero constituido por un 70% de 4-metilacetidina-2-ona y un 30% de 3,4-dimetilacetidina-2-ona (mezcla industrial de isómeros con aproximadamente un 65% del isómero trans y un 35% del isómero cis) de una viscosidad relativa de 11,5, con 1630 partes en peso de ácido fórmico (al 98%). El tiempo de caída de la bola en la solución libre de burbujas de gas es a 20°C., después de un almacenamiento de 24 horas, de 658 segundos. Cada minuto se hilan 8,9 g de la solución de hilado por una tobera de acero afinado con 14 perforaciones y un diámetro de perforación de 150 μ , como se describe en el Ejemplo 1. La temperatura del conducto era de 160-180°C.; se insuflaron 75 m³/h de aire de 210°C. y se extrajo del conducto el hilo hilado a una velocidad de 210 m/minuto. Los calentadores de bloque tenían una temperatura de 300°C. y los cilindros de estirado una temperatura de 150°C. El hilo hilado fue estirado en un 300% y arrollado a una velocidad de 830 m/minuto. Se obtuvo un hilo de un título individual de 1,3 dtex. La resistencia a la rotura era de 3,9 g/dtex, con un alargamiento de rotura del 12%. Con colorantes aniónicos, se obtienen teñidos sólidos al lavado con agua hirviendo.

280 Ejemplo 3

Se prensó una solución - constituida por 125 partes



378880

en peso de poli-4-metilacetidina-2-ona, de una viscosidad
relativa de 6,7, en 375 partes en peso de ácido fórmico (al
98%) - bajo una presión de nitrógeno de 2,5 atmósferas rela
285 tivas, a través de una tobera de oro/platino con una perfo-
ración de 300/μ de diámetro, en un conducto de hilado en seco,
La solución de hilado tenía una viscosidad de 494 segundos de
caída de bola a 20° C. El conducto de hilado tenía una longi-
tud de 2,55 m y un diámetro de 0,15 m, estando provisto de
290 un medio de calentamiento eléctrico de su envoltura. La tempe-
ratura del conducto era de 150° C. en la cabeza de hilado y
de 125° C. a la salida del conducto. Por una tobera anular, se
insuflaron de manera laminar y paralelamente a la dirección
del hilo 2,5 m³/h de aire de 165° C. El hilo hilado fue saca-
295 do del conducto a través de pares de rodillos, a una velocidad
de 148 m/min., y arrollado.

Desde la tobera de hilado, el hilo fue conducido so-
bre calentadores de bloque de 200° C. y estirados en grado má-
ximo con una de las máquinas corrientes del comercio. En un
300 hilo de un título de 3,0 dtex, se midieron los datos siguien-
tes:

Resistencia a la rotura (g/dtex) :	9,7
Alargamiento de rotura (%) :	18,8
Módulo inicial (g/dtex) :	210
305 Tensión de deformación permanentes:	2,3
Viscosidad (η rel) :	6,6



378880

Ejemplo 4

Se hiló en seco una solución constituida por 520 partes en peso de poli-4-metilacetidina-2-ona, de una viscosidad relativa de 6,8, y por 1480 partes en peso de ácido fórmico (al 98%). La viscosidad de la solución de hilado era de 711 segundos de caída de bola. Por una tobera de acero afinado con 14 perforaciones y un diámetro de perforación de 150 μ , se hilaron 6 g/min. de la solución en un conducto calentado de una longitud de 6 m y de un diámetro de 0,15 m. El calentamiento del conducto de hilado fue regulado entre 160 y 175 $^{\circ}$ C. Con aire insuflado a razón de 75 m/h y de una temperatura de 195 $^{\circ}$ C., se eliminó del hilo el disolvente. Después de su salida del conducto, el hilo fue revestido de una preparación, regulada sobre un valor débilmente alcalino y estable a la temperatura, que contenía una adición del 0,1% de trietanolamina, y secado del conducto a una velocidad de 200 m/min. El estiramiento subsiguiente se verifica con 2 cilindros de estiramiento calentados a 150-170 $^{\circ}$ C. sobre calentadores de bloque de 300 $^{\circ}$ C. El tiempo de permanencia del hilo sobre los calentadores de bloque fue de 0,1 segundos. Los cilindros de estiramiento suministraban a una velocidad de 900 m/segundo. Se arrolló el hilo estirado exento de ácido fórmico. Con un título individual del hilo de 1,3 dtex, se midieron una resistencia a la rotura de 4,5 g/dtex y un alargamiento de rotura del 12%.



378880

Ejemplo 5

Se hiló en un aparato de hilado en seco una solución constituida por 27 partes en peso de poli-4-metilaceti-
335 dina-2-ona, de la viscosidad relativa 6,1, y 7,3 partes en
peso de ácido fórmico (al 98%), de una viscosidad de 622 se-
gundos de caída de bola. Por una tobera de acero afinado con
50 perforaciones y un diámetro de perforación de 150 μ , se
expelieron - en el conducto de hilado descrito en el Ejemplo
340 4 - 21,6 g/min. de solución de hilado. El calentamiento de la
envoltura del conducto fué regulado sobre 170 $^{\circ}$ C. El aire in-
suflado estaba a una temperatura de 220 $^{\circ}$ C. y fue insuflado
en el conducto de hilado encima de la tobera de hilado y pa-
ralelamente al sentido del hilo. La cantidad del aire insufla-
345 do era de 60 m³/hora. El hilo hilado fue sacado del conducto
a una velocidad de 200 m/min, conducido a través de un baño
de lavado que contenía agua a 95 $^{\circ}$ C., preparado a continuación
y estirado sobre un dispositivo de calentamiento por contacto
de 270 $^{\circ}$ C. a una velocidad de 650 m/min. El hilo seco y exen-
350 to de disolvente fue arrollado. La resistencia a la rotura me-
dida fue de 2,5 g/dtex, con un alargamiento de rotura del 25%
y un título individual de 2,0 dtex.

Esta Patente de invención se corresponde a la depo-
sitada en Alemania (República Federal Alemana) con el número
355 P 19 20 482.1, y tiene prioridad de fecha 23 de Abril de 1969,
por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vigente Es-



378860

tatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión de París.

REIVINDICACIONES

- 360 1). Procedimiento para la producción de hilos y fibras de poli-beta-amidas monosustituídas en posición 4, y eventualmente sustituidas también en posición 3, caracterizado por el hecho de hilarse por una tobera las soluciones de dichas poliamidas en ácido fórmico en una atmósfera seca de gas
- 365 inerte de una temperatura comprendida entre 70 y 300º C., y elaborarse eventualmente en fibras los hilos así obtenidos.
- 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por poseer las soluciones fórmicas de hilado un contenido del 10 al 40% en peso de la poli-beta-amida para hilar.
- 370 3). Procedimiento según las reivindicaciones 1) y 2), caracterizado por sacarse los hilos hilados a una velocidad de 100 - 500 m/min., y preferiblemente de 150 - 350 m/min, estirarse cuando menos hasta una longitud tres veces superior a su longitud primitiva, preferiblemente a una temperatura elevada, y arrollarse luego.
- 375 4). "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE HILOS Y FIBRAS DE POLI-BETA-AMIDAS".

Esta Me-

A large, stylized handwritten signature or scribble in the bottom left corner of the page.

378880



MAY. 1970

moria consta de diecisiete hojas, foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 21 de Abril de 1970

bo