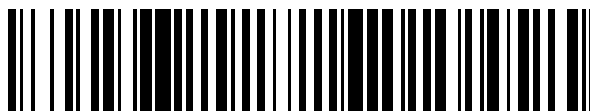


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 410 029**

51 Int. Cl.:

D01F 6/60 (2006.01)

D01F 6/80 (2006.01)

D01F 6/90 (2006.01)

D01D 5/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.10.2008 E 08838907 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2013 EP 2188421**

54 Título: **Preparación de filamentos de poliamida de muy alto peso molecular**

30 Prioridad:

17.10.2007 US 980617 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

28.06.2013

73 Titular/es:

**INVISTA TECHNOLOGIES S.A R.L. (100.0%)
ZWEIGNIEDERLASSUNG ST. GALLEN
PESTALOZZISTRASSE 2
9000 ST. GALLEN, CH**

72 Inventor/es:

**SCHWINN, GLENN, ALAN y
WEST, GARY, RAYMOND**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 410 029 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Preparación de filamentos de poliamida de muy alto peso molecular.

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a la preparación de filamentos de poliamida de muy alto peso molecular, por ejemplo, nilón. Por muy alto peso molecular se indican filamentos que muestran una viscosidad relativa (RV) muy alta, tal como se define en la presente invención. Dichos filamentos pueden usarse para preparar fibras de hebras de poliamida que son especialmente útiles para aplicaciones industriales, tal como fieltros para máquinas de papel.

Antecedentes de la invención

10 Los filamentos de poliamida industriales se usan, entre otras cosas, en cordajes para refuerzos de neumáticos, air-bags, redes, sogas, tejido para cintas transportadoras, fieltros, filtros, sedales para pesca, y carpas y ropa industrial. Cuando se usan como fibras de hebras para fieltros para máquinas para la fabricación de papel, las fibras deben de tener generalmente buena resistencia a los productos químicos y generalmente buena resistencia al desgaste (por ejemplo, resistencia a la abrasión, impacto y fatiga a la flexión). Frecuentemente, dichos fieltros están expuestos a soluciones acuosas oxidantes las cuales pueden acortar seriamente la vida de servicio del fieltro.

15 Frecuentemente se agregan estabilizadores a las poliamidas con el fin de incrementar la resistencia química. Sin embargo, la cantidad de estabilizador que puede introducirse está limitada, debido al exceso de espumación que se produce durante la polimerización cuando se agregan estabilizadores a autoclaves o a polimerizadores continuos (CPs).

20 Otra vía para mejorar la resistencia química y a la abrasión de las fibras usadas en fieltros para máquinas para la fabricación de papel es la formación de fibras a partir de filamentos hilados en estado fundido que tienen peso molecular relativamente alto, ya que se considera que dichos filamentos muestran alta viscosidad relativa (RV). Sin embargo, en el pasado, cuando el suministro de poliamida para dichos filamentos era copos de poliamida, era frecuentemente difícil, sino imposible, obtener filamentos con la alta RV deseada, al mismo tiempo que se mantenía la calidad del polímero, por ejemplo, bajo grado de reticulación y/o ramificación.

25 Una vía para incrementar la RV de filamentos de poliamida es incrementar la cantidad de catalizador presente durante la polimerización en una autoclave, polimerizador continuo (CP), o cualquier otra forma en el procedimiento. Sin embargo, esto puede causar problemas en el procedimiento y/o producto. Pueden producirse dificultades, por ejemplo, similares a las encontradas con estabilizadores, cuando se agregan catalizadores en cantidades adecuadas para incrementar el peso molecular del polímero. Además, altas cantidades de catalizadores en la autoclave pueden causar un severo taponamiento de la entrada de inyección y complicaciones en los tiempos de inyección durante los ciclos de autoclave. Unas altas cantidades de catalizadores inyectados dentro de los CPs implican unas demandas estrictas sobre las capacidades de los equipos debido a los altos niveles de carga de agua.

30 En la Patente de EE.UU. No. 5.236.652 de Kidder, se divulga un procedimiento para la obtención de fibras de poliamida para uso como hebras para fieltro para máquinas para la fabricación de papel. Este procedimiento comprende (i) mezclado en estado fundido de copos de poliamida con un concentrado de aditivo de poliamida obtenido a partir de un copo de poliamida y un aditivo seleccionado a partir del grupo entre el grupo de estabilizadores, catalizadores y mezclas de los mismos, y (ii) extrusión de la mezcla mezclada en estado fundido a partir de un dispositivo de hilado para formar las fibras de alta RV. De acuerdo con ello, el procedimiento Kidder requiere la preparación separada de un concentrado de aditivo de poliamida que se agrega a una extrusora usada en el mezclado en estado fundido de copo de poliamida.

35 Otra vía para incrementar la RV de filamentos de poliamida es a través de la polimerización en fase sólida (SPP) del polímero después de hilado en estado fundido. La Patente de EE.UU. No. 5.234.644 de Schutze y otros divulga un procedimiento de SPP de post-hilado para la obtención de fibras de poliamida de alta RV para uso en rollos en máquinas para papel. En este procedimiento, en contraste con los procedimientos de fabricación de fibras de hebras anteriores, el procedimiento de SPP de post-hilado requiere una etapa adicional después del hilado de las fibras con un equipo de transformación especial a fin de incrementar la RV de las fibras. Este equipo especial añade un coste significativo al productor y la etapa de post-hilado adicional agrega un tiempo adicional para la obtención de las fibras. Además, el control de la propiedad de uniformidad de la fibra es más difícil cuando se lleva a cabo la etapa de SPP post-hilado de un modo discontinuo.

40 En la Patente de EE.UU. No. 6.235.390 de Schwinn and West se divulga igualmente un procedimiento y aparato para la preparación de filamentos de poliamida de muy alta RV. Dicho procedimiento usa un acondicionamiento de polimerización en fase sólida (SPP) de materiales de copos de poliamida seguida de un procedimiento de polimerización en fase fundida (MPP) para producir material adecuado para el hilado en filamentos. La fase de SPP de dicho procedimiento usa un tipo específico de operación de secado con desecante dual para acondicionar el copo de poliamida que contienen catalizador. Dicho material para copo acondicionado y secado se suministra a continuación a un dispositivo de MPP que usa una extrusora de material fundido y líneas de transferencia (las cuales opcionalmente se dirigen y atraviesan una bomba impulsora y un distribuidor) para transportar el material de poliamida fundida a un

aparato de hilado en estado fundido. Los procedimientos y aparatos de la patente de Schwinn/West permiten la preparación de filamentos que tienen una RV de al menos aproximadamente 140. La preparación de filamentos que tienen valores de RV tan altos como de 169 se divulgan, de hecho, en la Patente de EE.UU. No. 6.235.390.

5 Los procedimientos de la técnica anterior para la obtención de fibras de poliamida de alto peso molecular a partir de polímeros de alto peso molecular presentan dificultades, y tienen limitaciones. Específicamente, el uso de resinas de alto peso molecular, es decir, aquellas con un peso molecular próximo al peso molecular de la fibra deseada, crea consecuencias asociadas con la extrusión y bombeo de estos polímeros debido a su alta viscosidad.

10 El transporte de polímeros de relativamente alta viscosidad a través de equipo diseñado para producir fibras ocasiona incremento de temperatura en el polímero debido a la fricción. La cantidad de incremento de temperatura está directamente relacionada con la viscosidad (la cual, a su vez, está relacionada con el peso molecular) del polímero. La temperatura se incrementa en cada etapa del procedimiento de preparación del filamento, por ejemplo, en la extrusora, en las líneas de transferencia, en las bombas de las líneas de transferencia, en los distribuidores de las tuberías, en las bombas de medición del hilado, y en los envases de hilado. Esto es cierto en los procedimientos de 15 fibras de poliamida de peso molecular relativamente normal, convencionales (RV 50 a 70), El efecto se magnifica en los procedimientos que implican poliamidas de alto peso molecular debido a las mucho más altas viscosidades del polímero implicadas. Los incrementos de temperatura del polímero encontrados en dichos procedimientos puede dar como resultado la degradación del polímero, disminuyendo realmente, de esta forma, el peso molecular del polímero en los filamentos resultantes.

20 Teniendo en cuenta todos los procedimientos precedentes de la técnica anterior para la preparación y realización de filamentos de poliamida de alta RV, y teniendo en cuenta además las consecuencias asociadas con la preparación de polímeros de poliamida de alta VR, sería ventajoso y deseable identificar procedimientos mejorados para producir de manera eficaz filamentos de poliamida, por ejemplo, nilón, que tengan valores de RV incluso superiores a los que han sido previamente reportados. Dichos filamentos de peso molecular especialmente alto serían aquellos que tuviera 25 propiedades de tenacidad y resistencia a la abrasión y química tales que pudieran usarse para preparar fibras de hebras de poliamida de características especialmente deseables para usos industriales, tales como, en la obtención de fieltros para máquinas para la fabricación de papel.

Sumario de la invención

La invención está definida mediante las reivindicaciones adjuntas.

30 En sus aspectos del procedimiento, la presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de una pluralidad de filamentos de poliamida hilados en estado fundido que tienen un denier de desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 100, una viscosidad relativa (RV) en ácido fórmico superior a aproximadamente 190, y características de tenacidad y retención de la tenacidad que hace a dichos filamentos especialmente adecuados para uso en fieltros para máquinas para la fabricación de papel. Un procedimiento de este tipo implica la polimerización 35 en fase fundida de material en copos de poliamida antes de su hilado en filamentos. Preferiblemente, el material en copos de poliamida para ser polimerizado en fase fundida ha sido preparado mediante un procedimiento de polimerización en fase sólida (SPP) específico.

40 En la parte de polimerización en fase fundida (MPP) del presente procedimiento, se usa material en copos de poliamida de SPP acondicionado que tiene una viscosidad relativa (RV) en ácido fórmico de desde aproximadamente 90 hasta 120 y un contenido en humedad menor de aproximadamente 0,04% en peso, preferiblemente preparado tal como se describe en la presente invención más adelante. El procedimiento de MPP comprende las etapas de A) suministro de estos copos de poliamida polimerizados en fase sólida (SPP) a una temperatura de desde aproxima- 45 damente 120°C hasta 200°C dentro de una extrusora de material fundido no aireada; B) fusión de los copos en la extrusora de material fundido al tiempo que se introduce al final del suministro de copos a la extrusora un estabilizador antioxidante fenólico líquido que no ha sido pre-mezclado con el material de poliamida; C) extrusión del polímero fundido resultante de la fusión de dichos copos procedente un extremo de salida de la extrusora de material fundido a una línea de transferencia en la que la temperatura del polímero fundido en la línea de transferencia dentro de los 2,5 metros a partir del extremo de salida de la extrusora de material fundido es desde aproximadamente 285°C hasta 295°C; D) transporte del polímero fundido a lo largo de la línea de transferencia y mediante una bomba impulsora y un distribuidor a al menos un dispositivo de hilado de al menos una máquina de hilado; y E) hilado del polímero fun- 50 dido a través de al menos un dispositivo de hilado para formar una pluralidad de filamentos de poliamida de alta RV hilados en estado fundido.

55 En el transporte del polímero fundido desde la extrusora de material fundido hasta el dispositivo de hilado, la temperatura del polímero en la línea de transferencia dentro de los 2,4 metros de al menos un dispositivo de hilado se mantiene desde aproximadamente 295°C hasta aproximadamente 300°C. Además, durante esta transferencia del polímero fundido desde la extrusora en estado fundido hasta el dispositivo de hilado, la relación de a) la caída de presión (ΔP en kPa) entre la bomba impulsora y el distribuidor, a b) la carga de polímero fundido (en kg/hr) se mantiene dentro del intervalo de desde aproximadamente 17,25 a 24,15.

En una realización preferida del presente procedimiento, el material en copos de SPP usado en el procedimiento de MPP se ha preparado usando un cierto tipo de procedimiento de acondicionamiento. En este procedimiento de acondicionamiento de SPP, se usa material de copo de poliamida precursor que comprende un polímero de poliamida hilable en estado fundido sintético y un catalizador de poliamidación dispersado dentro de los copos. Dicho material de copos precursor tiene una viscosidad relativa (RV) en ácido fórmico de desde aproximadamente 40 hasta 60. Estos precursores de copos de poliamida polimerizados en fase sólida están preferiblemente acondicionados mediante las etapas de: i) suministro de los copos de poliamida precursores dentro de un recipiente de polimerización en fase sólida; ii) puesta en contacto de estos copos precursores de dentro de este recipiente con un gas inerte substancialmente libre de oxígeno; iii) secado de al menos una porción del gas inerte con un sistema de secado regenerador de lecho desecante dual conectado en serie de manera tal que el gas que entra en el recipiente de polimerización tiene un punto de rocío no superior a aproximadamente 10°C; iv) calentamiento del gas inerte a una temperatura de desde aproximadamente 120°C hasta 200°C; v) circulación del gas calentado, secado, filtrado, a través de los intersticios entre los copos en el recipiente de polimerización durante 4 a 24 horas; y vi) retirada del recipiente, y suministro a la parte de polimerización en fase fundida del procedimiento, de copos que tienen una viscosidad relativa (RV) en ácido fórmico de desde aproximadamente 90 hasta 120. Son estos copos de SPP, acondicionados de esta manera, los preferiblemente usados como el suministro a la extrusora de material fundido en el presente procedimiento de MPP.

Los aspectos de composición descritos en la presente invención están dirigidos a una pluralidad de filamentos de poliamida adecuados para uso en la obtención de fibras para fieltros para máquinas para la fabricación de papel. Cada uno de los filamentos comprende un polímero de poliamida hilado en estado fundido sintético y tienen A) una viscosidad relativa en ácido fórmico superior a aproximadamente 200; B) un denier de desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 100 (un decitex de aproximadamente 2,2 hasta aproximadamente 111); y C) una tenacidad de desde aproximadamente 4,0 gramos/denier hasta aproximadamente 7,0 gramos/denier (desde aproximadamente 3,5 cN/dtex hasta aproximadamente 6,2 cN/dtex). Igualmente, dichos filamentos muestran ciertas características de tenacidad retenida bajo condiciones que simulan las que ocurren cuando se usan las fibras obtenidas a partir de dichos filamentos, por ejemplo, en fieltros para la fabricación de papel.

El polímero de poliamida usado a partir de los filamentos está seleccionado entre el grupo que consiste en poli(hexametileno adipamida) [nilón 6,6], poli(ε-caproamida), [nilón 6] y copolímeros o mezclas de los mismos. Igualmente, de manera preferible, la pluralidad de filamentos estará en la forma de fibras de hebras que tienen una longitud de aproximadamente 3,8 cm hasta aproximadamente 12,7 cm. La pluralidad de filamentos podrán estar en la forma de fibras de hebras que tienen un trenzado en forma de diente de sierra, con una frecuencia de trenzado de aproximadamente 1,4 cm hasta aproximadamente 7,1 trenzados por cm.

Breve descripción de los dibujos

La invención puede comprenderse más completamente a partir de la descripción detallada siguiente de la misma en relación con los dibujos adjuntos descritos brevemente tal como sigue:

La FIG. 1 es una ilustración esquemática de un aparato para polimerización en fase sólida de copo de polímero.

La FIG. 2 es una ilustración esquemática de una parte de un procedimiento de fabricación de fibra en el que el copo es suministrado a una extrusora de material fundido no aireada, fundido y extruido a una línea de transferencia, transportado a lo largo de la línea de transferencia mediante una bomba impulsora y un distribuidor a al menos un dispositivo de hilado, hilado en filamentos, reunidos en forma de estopas, y colocados en un contenedor de almacenamiento.

La FIG. 3 es una ilustración esquemática de una parte de un procedimiento de fabricación de fibra en el que las estopas son retiradas de una pluralidad de contenedores de almacenamiento, combinadas en una banda de estopa, estiradas, trenzadas, y cortadas para formar fibras de hebras trenzadas.

A lo largo de la descripción detallada siguiente, los números de referencia similares se refieren a elementos similares en todas las figuras de los dibujos.

Descripción detallada de la invención

La presente invención está dirigida a la preparación de filamentos de poliamida de alta viscosidad relativa (RV), industriales, tales como, para uso en fieltros para máquinas para fabricación de papel y otras aplicaciones de fibras de hebras. La invención está dirigida además a procedimientos que preferiblemente implican tanto la polimerización en fase sólida (SPP) de copo de poliamida como la posterior polimerización en fase fundida de copos fundidos y el hilado del polímero fundido en filamentos de alta RV industriales. De acuerdo con ello, la presente invención representa una mejora de los procedimientos y filamentos que se divulgan en la Patente de EE.UU. No. 6.235.390.

Para los fines de la presente invención, el término "polimerización en fase sólida" o "SPP" significa el incremento de la RV del polímero mientras está en el estado sólido. Igualmente, en la presente invención, el incremento en la RV del polímero se considera sinónimo con el incremento de peso molecular del polímero. Además, para los fines de la

presente invención, el término “polimerización en fase fundida” o “MPP” significa el incremento de la RV (o del peso molecular) del polímero mientras está en el estado líquido.

Filamentos de alta RV industriales

5 La presente invención está relacionada con la preparación de filamentos de alta RV industriales. Para los fines de la presente invención, el término “filamento industrial” significa cualquier filamento que tenga una RV en ácido fórmico de al menos aproximadamente 70; un denier de al menos aproximadamente 2 (un decitex de aproximadamente 2,2); y una tenacidad de aproximadamente 4,0 gramos/denier hasta aproximadamente 11,0 gramos/denier (aproximadamente 3,5 cN/dtex hasta aproximadamente 9,7 cN/dtex).

10 El polímero adecuado para uso en el procedimiento de la presente invención consiste en polímero hilado en caliente o hilable en caliente sintético. Dichos polímeros pueden incluir homopolímeros de poliamida, copolímeros, y mezclas de los mismos, los cuales son predominantemente alifáticos, es decir, menos del 85% de los enlaces amida del polímero están unidos a dos anillos aromáticos. De acuerdo con la invención, pueden usarse polímeros de poliamida ampliamente usados tales como poli(hexametileno adipamida) que es nilón 6,6 y poli(ϵ -caprolactama) que es nilón 6 y sus copolímeros y mezclas de los mismos. Otros polímeros de poliamida que pueden usarse de manera ventajosa son nilón 12, nilón 4,6, nilón 6,12, nilón 12,12, y sus copolímeros y mezclas. Las poliamidas y copoliamidas ilustrativas que pueden usarse en el procedimiento de la presente invención son las descritas en las Patentes de EE.UU. Nos. 5.077.124, 5.106.946, y 5.139.729 (todas las cuales son de Cofer y otros), y las mezclas de polímero de poliamida divulgadas por Gutmann en Chemical Fibers International, págs. 418-420, vol. 46, (December 1996).

20 Los filamentos de la presente invención pueden incluir uno o más catalizadores de poliamidación. Los catalizadores de poliamidación adecuados para uso en un procedimiento de polimerización en fase sólida (SPP) y/o un procedimiento de polimerización en fase (re)fundida (MPP) que pueden llevarse a cabo en la obtención de los filamentos de la presente invención, son compuestos de fósforo que contienen oxígeno incluyendo los descritos por Curatolo y otros, en la Patente de EE.UU. No. 4.568.736 tal como ácido fosforoso; ácido fosfórico; ácidos fosfónicos alquil y aril sustituidos; ácido hipofosforoso; ácidos fosfínicos alquil, aril y alquil/aril sustituidos; ácido fosfórico; así como los alquil, aril y alquil/aril ésteres, sales de metales, sales de amonio y sales alquil amonio de estos diversos ácidos que contienen fósforo. Los ejemplos de catalizadores adecuados incluyen $X(CH_2)_nPO_3R_2$, en la que X está seleccionado entre 2-piridilo, $-NH_2$, NHR' , y $N(R')_2$, $n=2$ a 5, R y R' son independientemente H o alquilo; ácido 2-aminoetilfosfónico; tolifosfinato potásico, o ácido fenilfosfínico. Los catalizadores preferidos incluyen ácido 2-(2'-piridil)etil fosfónico, y sales hipofosfito metálicas incluyendo hipofosfito sódico y manganeso. Puede ser ventajosa agregar una base tal como un bicarbonato de metal alcalino con el catalizador para minimizar la degradación térmica, tal como se describe por Buzinkai y otros en la Patente de EE.UU. No. 5.116.919.

25 En el material de poliamida se dispersa generalmente una cantidad eficaz del catalizador(es). Generalmente, el catalizador se agrega, y en consecuencia está presente, en una cantidad de desde aproximadamente 0,2 moles hasta aproximadamente 5 moles por millón de gramos, mpmg, de poliamida (típicamente aproximadamente 5 ppm hasta 155 ppm en base a la poliamida). Preferiblemente, el catalizador se agrega en una cantidad de aproximadamente 0,4 moles hasta aproximadamente 0,8 moles por millón de gramos, mpmg, de poliamida (aproximadamente 10 ppm hasta 20 ppm en base a la poliamida). Este intervalo proporciona valores comercialmente útiles de polimerización en fase sólida y/o polimerización en fase de re-fusión bajo las condiciones de la actual invención, al tiempo que se minimizan los efectos perjudiciales que podrían ocurrir cuando se usa catalizador a altas proporciones, por ejemplo aumento de la presión de empaquetado durante el posterior hilado.

30 Para la eficaz polimerización en fase sólida, es necesario que el catalizador de amidación esté dispersado en el copo precursor de poliamida. Un procedimiento particularmente conveniente para la adición del catalizador de poliamidación, es suministrar el catalizador en una solución de los ingredientes del polímero en los cuales se inicia la polimerización, por ejemplo, mediante la adición a una solución de sal tal como la solución de adipato de hexametilenodiamonio usada para la obtención del nilón 6,6.

35 El material de poliamida usado para la obtención de filamentos de alta RV contiene igualmente un estabilizador antioxidante fenólico, por ejemplo, fenólico retardado, el cual se agrega de una manera particular y en un punto particular durante la polimerización en fase fundida tal como se describe más adelante en la presente invención. La clase de estabilizadores antioxidantes fenólicos útiles usados en la presente invención comprende fenoles alquil-sustituidos y/o aril-sustituidos; y mezclas de los mismos.

40 Los estabilizadores antioxidantes fenólicos preferidos son los fenoles retardados, alquil-sustituidos. Lo más preferiblemente, el aditivo es 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-terc-butil-4-hidroxibencil)benzeno (IRGANOXTM 1330), tetrakis[metileno(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamato)] metano (IRGANOXTM 1010); (N,N'-hexano-1,6-diilbis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionamida) (IRGANOXTM 1098); ó éster 3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxi-2,2-bis[[3-(3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil]-1-oxopropoxi)-1,3-propanodiilo (ANOX[®] 20).

45 El estabilizador antioxidante generalmente se agrega en forma líquida al material de poliamida en la extrusora para formar un polímero fundido que contiene aproximadamente 0,05% en peso hasta aproximadamente 2% en peso del estabilizador. Más preferiblemente, el polímero fundido comprende desde aproximadamente 0,1% en peso hasta

aproximadamente 0,7% en peso del estabilizador antioxidante. Los filamentos producidos en la presente invención pueden contener igualmente de manera opcional cantidades menores usuales de otros aditivos, tales como plastificantes, deslustrantes, pigmentos, colorantes, estabilizadores de la luz, estabilizadores térmicos, agentes antiestáticos para reducción de la estática, aditivos para la modificación de la capacidad de coloreado, agentes para la modificación de la tensión superficial, etc.

Los filamentos de poliamida de la presente invención tienen una RV en ácido fórmico mayor de aproximadamente 200. Lo más preferiblemente, los filamentos de la presente invención tienen una RV en ácido fórmico de desde aproximadamente 202 hasta aproximadamente 230.

La RV en ácido fórmico de poliamidas tal como se usa en la presente invención se refiere a la relación de las viscosidades de la solución y el disolvente medidas en un viscosímetro capilar a 25°C. El disolvente es ácido fórmico conteniendo 10% en peso de agua. La solución es polímero de poliamida al 8,4% en peso disuelto en el disolvente. Este ensayo está basado en el ASTM Standard Test Method D 789. Preferiblemente, las RVs en ácido fórmico se determinan sobre filamentos hilados, antes de estiramiento y puede hacerse referencia a ellos como RVs en ácido fórmico de fibra hilada. La RV de filamentos de poliamida puede disminuir desde aproximadamente 3% hasta aproximadamente 7% tras el estiramiento a las relaciones de estirado descritas en la presente invención, pero la RV de los filamentos estirados será substancialmente la misma que las RVs de las fibras hiladas. La determinación de la RV en ácido fórmico de un filamento hilado es más precisa que la determinación de la RV en ácido fórmico de un filamento estirado. Como tal, para los fines de la presente invención, las RVs de fibras hiladas se reportan y consideran que son una estimación razonable de las RVs de las fibras estiradas. La RV de los filamentos logrables mediante la presente invención excede de lo que ha sido reportado para los procedimientos de preparación de filamentos de la técnica anterior.

Los filamentos, cuando se estiran, tienen generalmente un denier por filamento (dpf) de aproximadamente 2 hasta aproximadamente 100 (un dtex por filamento de aproximadamente 2,2 hasta 111). Más preferiblemente, los filamentos de la presente invención, cuando se estiran, tienen un denier por filamento (dpf) de aproximadamente 10 hasta 40 (un dtex por filamento de aproximadamente 11,1 hasta aproximadamente 44,4). Preferiblemente, estos deniers son deniers medidos en base al ASTM Standard Test Method D 1577.

Los filamentos, cuando se estiran, tienen generalmente una tenacidad de aproximadamente 4,0 gramos/denier hasta aproximadamente 7,0 gramos/deniers (aproximadamente 3,5 cN/dtex hasta aproximadamente 6,2 cN/dtex). Preferiblemente, los filamentos tienen una tenacidad de aproximadamente 4,5 gramos/denier hasta aproximadamente 6,5 gramos/deniers (aproximadamente 4,0 cN/dtex hasta aproximadamente 5,7 cN/dtex). Además, preferiblemente el porcentaje de tenacidad retenida de los filamentos (i) es superior o igual a aproximadamente 50% cuando se sumergen durante 72 horas a 80°C en una solución acuosa de 1000 ppm de NaOCl, o (ii) es superior o igual a aproximadamente 75% cuando se calientan a 130°C durante 72 horas. Es más preferido que los filamentos tengan un porcentaje de tenacidad retenida que sea superior a aproximadamente 60% cuando se sumergen durante 72 horas a 80°C en una solución acuosa de 1000 ppm de NaOCl.

Para los fines de la presente invención, el término "filamento" se define como un cuerpo macroscópicamente homogéneo, relativamente flexible, que tiene una alta relación de longitud a anchura a lo largo de su área de sección transversal perpendicular a su longitud. La sección transversal del filamento puede ser de cualquier forma, pero típicamente es circular. En la presente invención, el término "fibra" se usa de manera intercambiable con el término "filamento".

Los filamentos de la presente invención pueden ser de cualquier longitud. Los filamentos pueden estar cortados en fibras de hebras que tienen una longitud de aproximadamente 3,8 cm hasta aproximadamente 12,7 cm. Además, la fibra de hebras puede ser recta (es decir, no trenzada) o trenzada para tener una trenza en forma de diente de sierra a lo largo de su longitud, con una frecuencia de trenza (o plegado de repetición) de aproximadamente 1,4 hasta aproximadamente 7,1 trenzas por cm.

Aparato y procedimiento para SPP de copo de polímero precursor

En las fases iniciales del procedimiento de preparación de filamento preferido de la presente invención, los copos de poliamida precursores son sometidos a un procedimiento de SPP para la polimerización en fase sólida de dicho material de copo precursor. Este material de copo precursor está hecho del polímero de poliamida que es finalmente adecuado para uso en la fabricación de los filamentos de la presente invención.

El copo de polímero precursor puede prepararse usando procedimientos de polimerización discontinuos o continuos conocidos en la técnica, y a continuación suministrado al aparato de SPP. Tal como se ilustra en la FIG. 1, un ejemplo típico es almacenar mezcla/solución de sal de poliamida en un recipiente de almacenamiento de sal 2. La mezcla/solución de sal se suministra desde el recipiente de almacenamiento 2 a un polimerizador 4, tal como un polimerizador continuo o una autoclave discontinua. Los catalizadores de poliamidación anteriormente mencionados pueden agregarse simultáneamente con la mezcla/solución de sal o de manera separada. En el polimerizador 4, la mezcla/solución de sal se calienta bajo presión en una atmósfera inerte substancialmente libre de oxígeno tal como es conocido en la técnica. La mezcla/solución de sal de poliamida se polimeriza dentro en el polímero fundido el cual es

extruido del polimerizador 4, por ejemplo, en la forma de una hebra. La hebra de polímero extruido se enfría en una hebra de polímero sólido y se suministra a un granzeador 6 el cual corta, trocea o granula el polímero en copos.

Otros términos que pueden usarse para referirse a este material en “copos” incluyen granza y granulados. Las formas y tamaños los más convencionales de copo son adecuadas para uso en la presente invención. Una forma y tamaño típico comprende una forma de almohadilla que tiene dimensiones de aproximadamente 9,5 mm por 9,5 mm por 0,25 mm. Como alternativa, Como alternativa, son convenientes copos en la forma de cilindros rectos que tiene dimensiones aproximadas de 2,3 mm por 2,3 mm. De acuerdo con ello, debe resaltarse que el material de poliamida precursor puede conformarse y suministrarse al aparato de SPP 10 en otras formas de partículas distintas de “copo”, y todas dichas formas en partículas son adecuadas para la etapa de SPP inicial del procedimiento de preparación de filamento de la presente invención.

El copo de polímero precursor tiene uno o más de los catalizadores de poliamidación descritos anteriormente en la presente invención dispersados dentro del copo. El copo de precursor tiene una RV en ácido fórmico de aproximadamente 40 hasta aproximadamente 60. Más preferiblemente, el copo de precursor tiene una RV en ácido fórmico de aproximadamente 45 hasta 55. Lo más preferiblemente, el copo de precursor tiene una RV en ácido fórmico de aproximadamente 45 hasta 50. Además, el copo de precursor puede tener cantidades variables de agua absorbida.

El aparato de SPP adecuado 10 comprende un conjunto de SPP 12 y un sistema de secado regenerador de lecho desecante dual conectado en serie 14. El conjunto de SPP 12 tiene un recipiente de SPP 16 y un sistema de gas 18.

El recipiente de SPP 16, conocido por otra parte en la técnica como un acondicionador de copos, tiene una entrada de copos 20 para la recepción del copo precursor, una salida de copos 22 para retirar el copo después de haber sido polimerizado en fase sólida en el recipiente de SPP 16, una entrada de gas 24 para la recepción del gas en circulación, una salida de gas 26 para la descarga del gas. La entrada de copos 20 está en la parte superior del recipiente de SPP 16. La salida de copos 22 está en la parte inferior del recipiente de SPP 16. La entrada de gas 24 está cerca de la parte inferior del recipiente de SPP 16, en tanto que la salida de gas 26 está cerca de la parte superior del recipiente de SPP 16. El copo puede suministrarse de una sola vez o de manera continua dentro de la entrada de copos 20 del aparato de SPP 10. El copo puede suministrarse dentro del aparato de SPP 10 a temperatura ambiente o precalentado. En una realización preferida, el recipiente de SPP 16 puede contener hasta aproximadamente 6.800 kilogramos de copo.

El sistema de gas 18 es para la circulación de gas inerte substancialmente libre de oxígeno, tal como nitrógeno, argón, o helio, dentro de la entrada de gas 24, a través de intersticios, y de conexión por tanto, entre el copo en el recipiente de SPP 16 y, después fuera de la salida de gas 26. De esta forma, el gas circula en dirección ascendente a través del recipiente de SPP 16 en contracorriente con la dirección del flujo de copos cuando el procedimiento suministra continuamente copos dentro de la entrada de copos 20 y retira copos por la salida de copos 22 del recipiente de SPP 16. El gas preferido es nitrógeno. Igualmente, pueden usarse atmósferas que contengan otros gases, por ejemplo nitrógeno conteniendo bajos niveles de dióxido de carbono. Para los fines de la presente invención, el término gas “substancialmente libre de oxígeno” se refiere a un gas que contenga como mucho aproximadamente 5000 ppm de oxígeno cuando se destina para uso a temperaturas del orden de 120°C, descendiendo hasta contener como mucho aproximadamente 500 ppm de oxígeno para aplicaciones que se aproximen a los 200°C y que contengan una cantidad tan baja como de unos pocos cientos de ppm de oxígeno para algunas aplicaciones altamente sensibles a la oxidación.

El sistema de gas 18 tiene un filtro 28 para la separación y eliminación de polvo y/o finos de polímero del gas, una soplante de gas 30 para la circulación del gas, un calentador 32 para el calentamiento del gas, y un primer conducto 34 para la conexión, en serie y por turnos, de la salida de gas 26, el filtro 28, la soplante 30, el calentador 32, y la salida de gas 24.

El filtro 28 elimina polvo fino que generalmente comprende oligómeros volátiles que han sido separados del copo y posteriormente separados por precipitación una vez que el gas se ha enfriado. Un filtro adecuado 28 es un ciclón separador de partículas que hace chocar el gas en circulación sobre una placa lo que hace caer los sólidos, tal como se describe en la págs. 20-81 a 20-87 del *Chemical Engineers' Handbook*, Fifth Edition, por Robert H. Perry and Cecil H. Chilton, McGraw-Hill Book Company, NY, N.Y., publicado en 1973. Como alternativa, los filtros de 40 micrómetros o menores son suficientes para separar el polvo fino que pueda crearse en el procedimiento. Es preferible separar los oligómeros volátiles antes de que el gas pase a través de los lechos descantes del sistema de secado 14 ya que ellos podrían ser un peligro de incendio durante la regeneración del desecante.

Preferiblemente, la soplante 30 está adaptada para forzar a una cantidad substancialmente constante del gas por unidad de tiempo a pasar a través del recipiente de SPP 16 al tiempo que se mantiene la presión del gas en el sistema de secado a aproximadamente 14 kPa hasta aproximadamente 70 kPa y para mantener el flujo de gas y una presión positiva en el recipiente de SPP 16. La soplante 30 puede calentar el gas en circulación hasta varios grados Celsius o más dependiendo de las características y modelo de la soplante 30 que se use. En una realización preferida, la soplante 30 está adaptada para circular gas a través del recipiente de SPP 16 a un caudal de aproximadamente 29 metros cúbicos por minuto hasta aproximadamente 51 metros cúbicos por minuto. El flujo de gas se mantiene lo suficientemente bajo como para excluir la fluidización del copo.

El calentador 32 está adaptado para calentar el gas dentro del recipiente de SPP 16 a una temperatura de aproximadamente 120°C hasta aproximadamente 200°C, preferiblemente, aproximadamente 150°C hasta aproximadamente 190°C, y lo más preferiblemente de aproximadamente 170°C hasta aproximadamente 190°C. Generalmente, el gas se calienta para proporcionar la energía térmica para calentar los copos. Junto a la entrada de gas 24, las temperaturas por debajo de aproximadamente 150°C, requieren que el tiempo de residencia del copo en el recipiente de SPP 16 sea demasiado largo y/o requiere el uso de recipientes de polimerización en fase sólida indeseablemente grandes. Las temperaturas de entrada de gas superiores a 200°C pueden ocasionar la degradación térmica y aglomeración del copo. La temperatura del gas existente en el recipiente de SPP 16 a través de la salida de gas 26 puede ser de o por debajo de 100°C, lo que requiere el recalentamiento por el calentador 32 antes de reentrar en el recipiente de SPP 16.

El sistema regenerador de lecho desecante dual conectado en serie 14 está conectado en paralelo con el primer conducto 34 entre la soplante 30 y la entrada de gas 24. El sistema de secado 14 es para el secado del gas en circulación incrementando la eliminación de agua procedente del copo en el recipiente de SPP 16. A su vez, la eliminación del agua impulsa la reacción de condensación del copo de poliamida hacia RV superiores. En consecuencia, el sistema de secado 14 es para secar y reducir la temperatura del punto de rocío de al menos una porción del gas en circulación de manera tal que la temperatura del punto de rocío del gas en la entrada de gas 24 no es superior a aproximadamente 20°C. Más preferido, la temperatura del punto de rocío del gas en la entrada de gas 24 es aproximadamente -10°C. Lo más preferido, la temperatura del punto de rocío del gas en la entrada de gas 24 es aproximadamente 0°C hasta aproximadamente 10°C. La temperatura del punto de rocío del gas que sale del recipiente de SPP 16 a través de la salida de gas 26 puede ser por encima de 30°C, y necesita secado.

La porción del gas que pasa a través del sistema de secado 14 puede ser hasta del 100% de la corriente de gas total que circula a través del recipiente de SPP 16. Sin embargo, si menos del 100% de la corriente de gas total se desvía a través del sistema de secado 14, en ese caso, la temperatura del punto de rocío en la entrada de gas 24 puede controlarse de manera más exacta con un sistema de secado de menor capacidad, y por tanto menos costoso. Además, el ajuste de la porción de gas a secar proporciona un control de cantidad excelente para la selección y control de la RV del copo extraído del recipiente de SPP 16. Dichos ajustes proporcionan medios útiles para la producción de copo de RV uniforme. Por ello, es más preferido que la porción del gas que pase a través del sistema de secado 14 sea aproximadamente el 10% hasta aproximadamente el 50% de la corriente de gas total circulada a través del recipiente de SPP 16. Lo más preferido, es que la porción del gas que pase a través del sistema de secado 14 sea aproximadamente el 20% hasta aproximadamente el 40% de la corriente de gas total circulada a través del recipiente de SPP 16.

Preferiblemente, el sistema de secado 14 está conectado en paralelo con el primer conducto 34 y entre la soplante 30 y el calentador 32. Puede existir una válvula ajustable 36 conectada en el primer conducto 34 entre la soplante 30 y el calentador 32. A continuación, el sistema de secado 14 puede conectarse en paralelo con la válvula ajustable 36.

El sistema de secado 14 comprende una primera válvula opcional 38, un medidor de flujo de gas opcional 40, una segunda válvula opcional 42, un secador regenerador de lecho desecante dual conectado en serie 50, una tercera válvula opcional 52, una cuarta válvula opcional 54, y un segundo conducto 56 interconectando, a su vez, el primer conducto 34 (preferiblemente, entre la soplante 30 y la válvula ajustable 36), la primera válvula opcional 38, el medidor de flujo de gas opcional 40, la segunda válvula opcional 42, el secador regenerador de lecho desecante dual conectado en serie 50, la tercera válvula opcional 52, la cuarta válvula opcional 54, y el primer conducto 34 (preferiblemente entre la válvula ajustable 36 y el calentador 32). La primera y cuarta válvulas 38,54 son útiles si se desea quitar el sistema de secado 14 para trabajos de mantenimiento. Como tales, la primera y cuarta válvulas 38,54 pueden ser, por ejemplo, válvulas manuales de mariposa que han sido diseñadas para usarse o bien en una posición completamente abierta o bien completamente cerrada. La segunda y tercera válvulas 42,52 son útiles si se desea aislar el secador 50 del resto del sistema de secado 14 para mantenimiento o sustitución del secador 50. La segunda y tercera válvulas 42,52 pueden ser, por ejemplo, válvulas manuales de aislamiento.

Con referencia adicional a la FIG. 1, el aparato de SPP 10 puede opcionalmente incluir un instrumento de medición de la temperatura del punto de rocío 120 conectado al primer conducto 34 para la medición de la temperatura del punto de rocío de la corriente de gas combinada en el primer conducto 34 más abajo del sistema de secado 14. El instrumento de medición de la temperatura del punto de rocío 120 puede conectarse al primer conducto 34 más abajo del sistema de secado 14, o bien antes (tal como se representa en la FIG. 1) o bien después del calentador 120. En ambos casos, el instrumento de medición de la temperatura del punto de rocío 120 deberá posicionarse lo suficientemente cerca de la entrada de gas 24 como para proporcionar una medición de la temperatura junto a la entrada de gas 24.

El aparato de SPP 10 está adaptado de manera tal que la polimerización en estado sólido del copo se produce en el recipiente de SPP16 incrementando la RV en ácido fórmico del copo mientras el gas se filtra, seca, calienta y circula a través de los intersticios entre los copos, y en contacto con los mismos, en el recipiente de SPP 16 a una temperatura de aproximadamente 120°C hasta aproximadamente 200°C durante aproximadamente 4 horas hasta aproximadamente 24 horas, después de lo cual el copo que tiene una RV en ácido fórmico de al menos aproximadamente 90 puede retirarse por la salida de copos 22. Más preferiblemente, el tiempo de residencia del copo en el recipiente de

SPP 16 es de aproximadamente 5 horas hasta aproximadamente 15 horas, lo más preferiblemente aproximadamente 7 horas hasta aproximadamente 12 horas. Preferiblemente, el secado continuo del copo en el recipiente de SPP 16 tiene lugar a lo largo del tipo de residencia. Más preferiblemente, el copo retirado en la salida de copos 22 tiene una RV en ácido fórmico de aproximadamente 90 a 120, lo más preferiblemente, de aproximadamente 100 a 120.

- 5 En resumen, la fase de SPP de un procedimiento preferido de la presente invención comprende las etapas siguientes. En primer lugar, el copo precursor es suministrado dentro al recipiente de SPP 16. En segundo lugar, el polvo y/o los finos de polímero son preferiblemente separados y eliminados del gas mediante el filtro 28. En tercer lugar, al menos una porción del gas es secado con el sistema de secado regenerador de lecho desecante dual conectado en serie 14 de manera tal que el gas que entra en el recipiente de SPP 16 tiene una temperatura de punto de rocío no superior a 20°C. En cuarto lugar, el gas es calentado por el calentador 32 a una temperatura de aproximadamente 120°C hasta aproximadamente 200°C. En quinto lugar, el gas filtrado, seco, calentado es circulado por la soplante 30 a través de los intersticios entre el copo en el recipiente de SPP 16 durante aproximadamente 4 hasta aproximadamente 24 horas. En sexto lugar, el copo que tiene una RV en ácido fórmico de al menos aproximadamente 90 es retirado de la entrada de copo 22 en el recipiente de SPP 16.
- 10
- 15 El copo que tiene una RV en ácido fórmico de al menos aproximadamente 90 puede extraerse de la entrada de copo 22 a la misma velocidad que se suministra copo en la entrada de copo 20 para mantener el volumen de copo en el recipiente de SPP 16 substancialmente el mismo.

Procedimiento para MPP de polímero fundido

- 20 El procedimiento de preparación de filamento de la presente invención incluye procedimientos de MPP para la polimerización en fase fundida de polímero de poliamida fundido en cual, a continuación, se forma en filamentos. El MPP y las fases de hilado en estado fundido del procedimiento de la presente invención comprenden las etapas siguientes:

- 25 Tal como se muestra en las FIGS. 1 y 2, el aparato de SPP 10 puede acoplarse al suministrador de copos 130, el cual, a su vez, está acoplado para suministrar el copo de polímero a una temperatura de aproximadamente 120°C hasta aproximadamente 200°C dentro de una extrusora de material fundido no aireada 132. El suministrador de copos 130 puede ser, por ejemplo, un suministrador gravimétrico o volumétrico. En una realización preferida, el suministrador 130 puede proporcionar una cantidad medida del copo a la extrusora de material fundido 132 dentro de un intervalo de aproximadamente 500 kilogramos por hora hasta aproximadamente 862 kilogramos por hora, más preferiblemente de aproximadamente 536 kilogramos por hora hasta aproximadamente 818 kilogramos por hora.

- 30 El copo de poliamida suministrado dentro de la extrusora de material fundido 132 comprende una RV en ácido fórmico de aproximadamente 90 a 120, y un catalizador de poliamidación dispersado dentro del copo. Preferiblemente, el copo tiene una RV en ácido fórmico de aproximadamente 100 a 120. El suministro de copo a la extrusora de material fundido tendrá igualmente de manera general un contenido en humedad inferior a aproximadamente 0,04%, más preferiblemente de desde aproximadamente 0,01% en peso hasta 0,03% en peso. El copo extraído del conjunto de SPP 10 es completamente adecuado para ser suministrado dentro de la extrusora de material fundido 132.
- 35

La extrusora de material fundido 132 puede ser una extrusora de material fundido de un solo tornillo, pero preferiblemente se usa una extrusora de material fundido de doble tornillo. Una extrusora de material fundido de doble tornillo adecuada está incluida en el modelo de conjunto de extrusora de material fundido número ZSK120 comercialmente disponible de Krupp, Werner & Pliederer Corporation en Ramsey, N.J.

- 40 De acuerdo con el procedimiento de la presente invención, se introduce un estabilizador antioxidante fenólico del tipo descrito en la presente invención más adelante, por ejemplo, inyectado, dentro de la extrusora de material fundido 132 a través de la línea 131 o cerca del extremo de suministro de copo de la extrusora. Se ha encontrado que, cuando se introduce un material estabilizador antioxidante fenólico de este tipo dentro de la extrusora en forma líquida, sin haber sido pre-mezclado con el material de poliamida, el procedimiento de la presente invención es especialmente adecuado para la preparación de filamentos de poliamidas de valores de RV muy altos.
- 45

- El estabilizador antioxidante líquido generalmente se inyecta dentro de la extrusora de material fundido 132 en cantidades y a velocidades adecuadas para proporcionar una concentración de estabilizador antioxidante en el polímero fundido que sale de la extrusora de desde aproximadamente 0,2% en peso hasta 2,0% en peso, más preferiblemente desde aproximadamente 0,5% en peso hasta 1,5% en peso. Igualmente, puede agregarse agua dentro de la extrusora de material fundido 132 para un control de la RV más preciso en los filamentos finalmente resultantes.
- 50

- El copo se funde dentro de la extrusora de material fundido 132 y el polímero fundido es extruido por la salida 134 de la extrusora de material fundido 132 a una línea de transferencia 136. Un conjunto motor 138 hace girar uno o más dispositivo(s) de tornillo en la extrusora de material fundido 132, incrementando la temperatura del polímero debido al trabajo mecánico del tornillo(s). Tal como es sabido en la técnica, aparatos asociados que incluyen elementos de aislamiento y/o calentamiento o enfriamiento mantienen controladas las zonas de temperatura conjuntamente con la extrusora de material fundido 132, permitiendo el suficiente calor para fundir, pero no sobrecalentar, el polímero. Este aparato asociado es parte del conjunto de extrusora de material fundido anteriormente mencionado, el cual se encuentra comercialmente disponible de Coperion Corporation de Ramsey, N.J.
- 55

El polímero desarrolla la polimerización en fase fundida en la extrusora de material fundido 132 y en la línea de transferencia 136 incrementando la temperatura del polímero. De esta forma, la temperatura del polímero fundido en la línea de transferencia 136 en el punto P1 dentro de aproximadamente los 2,4 metros de la salida 134 de la extrusora de material fundido 132 varía desde aproximadamente 285°C hasta aproximadamente 295°C, preferiblemente aproximadamente 289°C hasta aproximadamente 291°C. Puede conectarse un sensor de temperatura 140 a la línea de transferencia 136 en el punto P1 para medir esta temperatura.

El polímero fundido extruido es transportado mediante una bomba impulsora 142, a lo largo de la línea de transferencia 136 hasta al menos un dispositivo de hilado 151,152 de al menos una máquina de hilado. La línea de transferencia 136 incluye un conducto 144 y un distribuidor 146. El conducto 136 conecta la extrusora de material fundido 132 al distribuidor 146. El distribuidor 146 conecta a cada uno de los dispositivos de hilado 151,152. La temperatura en la línea de transferencia 136 (o, más específicamente, el distribuidor 146 de la línea de transferencia 136) en los puntos P2,P2' dentro de los 2,4 metros de los dispositivos de hilado 151,152 es aproximadamente de 295°C hasta aproximadamente 300°C, preferiblemente, de aproximadamente 296°C hasta aproximadamente 298°C. Pueden conectarse sensores de temperatura adicionales 148,150 al distribuidor 146 en los puntos P2 y P2' para medir las temperaturas en estos puntos. Puede conectarse un sensor de temperatura adicional 154 a la línea de transferencia 136 en el punto P3 entre la bomba impulsora 142 y el distribuidor 146 para obtener una medición de temperatura adicional. Preferiblemente, la temperatura en este punto (temperatura de descarga de la bomba impulsora) puede variar desde aproximadamente 290°C hasta 300°C. El tiempo de residencia del polímero fundido en la extrusora de material fundido 132 y en la línea de transferencia 136 es aproximadamente de 3 hasta aproximadamente 15 minutos, y preferiblemente aproximadamente de 3 hasta aproximadamente 10 minutos.

Se ha encontrado que los filamentos de RV especialmente alta pueden hilarse si se mantiene un equilibrio apropiado entre la caída de presión dentro del sistema que transporta el polímero fundido desde la extrusora hasta el distribuidor y la cantidad de carga de polímero fundido que está siendo transportado. En particular, de acuerdo con la presente invención, la relación de la caída de presión (ΔP en kPa) entre la bomba impulsora 142 y el distribuidor 146 con respecto de la carga de polímero fundido (en kg/h) debería mantenerse dentro del intervalo de desde aproximadamente 17,25 hasta 24,15, más preferiblemente desde aproximadamente 19,32 hasta 22,08. (Para los fines de la presente invención, la presión y los valores de carga se determinaron usando líneas de transferencia que tenían un promedio de 7,2 cm de diámetro interno, siendo la longitud total de la distancia entre el bulbo de presión de la bomba impulsora y el bulbo de presión del distribuidor de 11,68 metros.

Las bombas de medición 161,162 fuerzan al polímero fundido procedente del distribuidor a pasar a través de los paquetes de filtro de hilado 164,166 y, a continuación, los dispositivos de hilado 151,152, conteniendo cada uno de ellos una pluralidad de orificios capilares a través de los dispositivos de hilado 151,152, hilando, de esta forma, el polímero fundido a través de los orificios capilares en una pluralidad de filamentos 170 que tienen una RV en ácido fórmico de fibra hilada mayor de aproximadamente 190, preferiblemente de aproximadamente 200 hasta aproximadamente 250, y lo más preferiblemente, de aproximadamente 205 hasta aproximadamente 230.

Preferiblemente, el polímero fundido se hila a través de una pluralidad de los dispositivos de hilado 151,152, formando cada dispositivo de hilado 151,152 una pluralidad de los filamentos 170. Los filamentos 170 procedentes de cada dispositivo de hilado 151,152 son enfriados típicamente mediante un flujo de aire (ilustrado en la FIG. 2 mediante flechas) transversal a la longitud de los filamentos 170, reunidos mediante un dispositivo de convergencia 172, recubiertos con un lubricante de ensimaje, en una stopa de filamento continuo 176. Las estopas 176 son dirigidas mediante rodillos de suministro 178 y opcionalmente uno o más rodillos de cambio de dirección 180. Las estopas 176 pueden reunirse conjuntamente formando una estopa 182 combinada de filamento continuo más grande, la cual puede ser suministrado dentro de un contenedor de almacenaje 184, denominado una "lata" por los expertos en la técnica.

Con referencia a la FIG. 3, las estopas 182 pueden sacarse mediante un rodillo de suministro 186 de varias de las latas 184. Las estopas 182 pueden dirigirse mediante dispositivos, tales como bucles de alambre 188 y/o una guía de escala 190 la cual se usa típicamente para mantener las estopas separadas mientras se desee. Las estopas 182 pueden combinarse, tal como en el punto C en la FIG. 3, en una banda de estopa de filamento continuo 192. A continuación, la banda de estopa de filamento continuo 192 puede estirarse mediante el contacto con un rodillo de estirado 194 el cual gira más rápido que el rodillo de suministro 186. La banda de estopa de filamento continuo 192 puede estirarse 2,5 a 4,0 veces, de acuerdo con procedimientos conocidos, para proporcionar un denier por filamento (dpf) estirado dentro del intervalo de aproximadamente 2 hasta aproximadamente 100 (aproximadamente 2,2 dtex/f hasta aproximadamente 111,1 dtex/f). La banda de estopa de filamento continuo 192 puede tener típicamente 20 a 200 mil filamentos continuos. Si el espacio lo requiere, uno o más rodillo(s) de cambio de dirección 196 pueden re-direccionar la banda de estopa 192. A continuación, la banda de estopa de filamento continuo 192 puede trenzarse mediante un aparato de trenzado 198, tal como forzando a la banda de estopa de filamento continuo 192 dentro de una caja de empaquetado. A continuación, la banda de estopa de filamento continuo estirada trenzada puede cortarse mediante una cuchilla 200 para proporcionar las fibras de hebras 202 de la presente invención descritas anteriormente.

Procedimientos de ensayo

Los procedimientos de ensayo siguientes pueden usarse en los Ejemplos siguientes y en relación con la caracterización de la presente invención.

5 La viscosidad relativa (RV) de los nilones se refiere a la relación de las viscosidades de la solución o disolvente medidas en un viscosímetro capilar a 25°C (ASTM D 789). El disolvente es ácido fórmico conteniendo 10% en peso de agua. La solución es polímero al 8,4% en peso disuelto en el disolvente.

Denier (ASTM D 1577) es la densidad lineal de una fibra expresada como el peso en gramos de 9000 metros de fibra. El denier se midió sobre un Vibroscope de Textechno de Munich, Alemania. Los tiempos denier (10/9) es igual a decitex (dtex).

10 Tenacidad (ASTM D 38229 es la resistencia máxima o a la rotura de una fibra expresada como fuerza por unidad de área de la sección transversal. La tenacidad se midió sobre un Instron modelo 1130 disponible de Instron de Canton, Mass, y se reportó como gramos por denier (gramos por dtex).

15 Los ensayos de denier y tenacidad realizados sobre muestras de fibras de hebras son a temperatura y condiciones de humedad relativa normales prescritas por la metodología ASTM. Específicamente, condiciones normales significan una temperatura de 21+/-1°C) y humedad relativa de 65%+/-2%.

Ejemplos

La presente invención puede ilustrarse mediante los ejemplos específicos siguientes. Todas las partes y porcentajes son en peso salvo que se indique lo contrario. Los ejemplos preparados de acuerdo con el procedimiento de la actual invención están indicados mediante valores numéricos. Los Ejemplo de Control o Comparativos están indicados mediante letras.

En los ejemplos de la presente invención, se produjeron diversas fibras de hebras conteniendo diversos valores de RV en ácido fórmico de fibras hiladas. Los procedimientos usados implicaron una fase de SPP, una fase de MPP y una fase de producción de fibras de hebras.

25 En todos los casos, se suministró copo de polímero precursor a un recipiente de SPP 16 de un aparato de SPP similar al ilustrado en la FIG. 1. El polímero de copo precursor fue homopolímero de nilón 6,6 (polihexametileno adipamida) conteniendo un catalizador de poliamidación (es decir, hipofosfito manganeso obtenido de Occidental Chemical Company con oficinas en Niagara Falls, N.Y.) en una concentración en peso de 16 partes por millón. El copo precursor que se suministró dentro del recipiente de SPP 16 tenía una RV en ácido fórmico de 48.

30 Un sistema de secado regenerador de lecho desecante dual conectado en serie 14 se conectó en paralelo con una válvula activada solenoide ajustable 36 entre la soplante 30 y el instrumento de medición del punto de rocío 120 del sistema de gas. El secador 50 era un Sahara Dryer, modelo número SP-1800 disponible comercialmente de Henderson Engineering Company de Sandwich, Ill. El gas circulado a través del sistema de gas 12 fue nitrógeno. El sistema de secado regenerador de lecho desecante dual conectado en serie 14 se usó para incrementar la RV del copo de polímero. La presión del gas en el sistema de secado 14 fue de aproximadamente 35 kPa. La temperatura del punto de rocío del gas que salía del sistema de secado 14 se midió mediante el instrumento 120.

35 El copo de RV superior se retiró por una salida de copo 22 del recipiente de SPP 16 tal como se muestra en la FIG. 1 y, a continuación, se suministró a un sistema de polimerización en fase fundida (MPP) similar a la presentación mostrada en la FIG. 2. En el sistema de MPP, una extrusora de material fundido de doble tornillo no aireada 132 fundió y extruyó el copo dentro del polímero fundido y dentro de una línea de transferencia 136. Dentro del extremo frontal de la extrusora de material fundido 132 por medio de la línea 131 se inyectó un estabilizador fenólico retardado líquido (es decir, ANOX® 20, obtenido de Chemtura Corporation). El estabilizador se inyectó dentro de la extrusora con el fin de proporcionar una concentración de estabilizador del 0,3% en peso de concentración en el polímero fundido que sale de la extrusora.

45 Este polímero fundido se bombeó mediante una bomba impulsora 142 a través de la línea de transferencia 136 a un distribuidor 146 y se condujo a una pluralidad de dispositivos de hilado 151,152 y, a continuación, se hiló en filamentos 170. El tiempo de residencia del polímero en la extrusora de material fundido 132 y en la línea de transferencia 136 fue de aproximadamente 5 minutos. Los filamentos convergieron en unas estopas de filamento continuo 176.

50 Tal como se muestra en la FIG. 3, una pluralidad de estopas de filamento continuo convergieron en una banda de estopa de filamento continuo 192 y, a continuación, se estiraron. La banda estirada 192 se trenzó y cortó en fibras de hebras 202. Las fibras de hebras 202 producidas fueron de aproximadamente 15 denier (16,7 decitex) por filamento.

En la Tabla 1 se muestran las condiciones del procedimiento y los valores de RV de la fibra para las diversas fibras de los Ejemplos 1-5 y los Ejemplos Comparativos A-D.

ES 2 410 029 T3

Tabla 1

Ej. No	Carga Kg/hr	Flujo de gas en SPP m ³ /hr	Temp. gas en SPP °C	Temp. bomba B °C	Temp. distribuidor °C	Pres. bomba B kPa	Pres. distribuidor kPa	Pres. hilado, kPa	Pres. Delta, kPa	ΔP/carga kPa/Kg/hr	RV
1	540	2183	185	291	296	27600	15497	7238	12103	22,45	229
2	540	2074	185	295	298	27600	14911	6838	12689	23,53	204
3	540	2059	185	295	298	27580	15766	6955	11813	21,88	215
4	540	2111	185	296	298	27600	15677	6935	11923	22,08	202
5	540	1989	184	296	298	26738	15628	6672	11109	20,56	204
6	455	1695	195	287	296	27255	15463	-	11792	25,94	234
7	540	1737	193	288	296	27083	15318	-	11764	21,80	221
A	860	2244	190	286	298	25226	17084	7756	8142	9,45	173
B	860	2241	190	284	298	26379	16036	9639	10343	12,00	167
C	860	2230	190	289	298	26924	16381	9481	10543	12,28	172
D	860	2251	190	288	298	27255	17554	8149	9701	11,25	161

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de una pluralidad de filamentos hilados en estado fundido que tienen un denier de desde 2 hasta 100, una viscosidad relativa (RV) en ácido fórmico superior a 190, y características de tenacidad y retención de tenacidad que hace a dichos filamentos especialmente adecuados para su uso en fieltros para máquinas para fabricación de papel, comprendiendo dicho procedimiento:
- 5
- A) suministro de copos de poliamida polimerizados en fase sólida que tienen una viscosidad relativa (RV) en ácido fórmico de desde 90 hasta 120 y un contenido en humedad menor del 0,04% en peso dentro de una extrusora de material fundido no aireada a una temperatura de 120°C hasta 200°C;
- 10
- B) fusión de los copos en la extrusora de material fundido al tiempo que se introduce en un extremo de suministro de copo de dicha extrusora un estabilizador antioxidante fenólico líquido que no ha sido premezclado con material de poliamida;
- 15
- C) extrusión del polímero fundido resultante procedente de la fusión de dichos copos a partir de un extremo de salida de dicha extrusora de material fundido a una línea de transferencia, en la que la temperatura del polímero fundido en la línea de transferencia dentro de los 2,4 metros del extremo de salida de la extrusora de material fundido es de 285°C a 295°C;
- 20
- D) transporte del polímero fundido a lo largo de dicha línea de transferencia mediante una bomba impulsora y un distribuidor a al menos un dispositivo de hilado de al menos una máquina de hilar de manera tal que la temperatura en la línea de transferencia dentro de los 2,4 metros del al menos un dispositivo de hilado es de 295°C a 300°C, y de manera tal que la relación de la caída de presión (ΔP en kPa) entre dicha bomba impulsora y dicho distribuidor con respecto de la carga (en kg/h) varía desde 17,25 hasta 24,15; y
- 25
- E) hilado del polímero fundido a través de al menos un dispositivo de hilado para formar una pluralidad de dichos filamentos de poliamida hilados en estado fundido, en el que los copos de poliamida polimerizada en fase sólida que son suministrados a dicha extrusora comprenden un polímero de poliamida hilable fundido sintético y un catalizador de poliamidación dispersado dentro de los copos, y en el que dichos copos de poliamida polimerizada en fase sólida han sido preparados mediante las etapas de:
- 30
- i) suministro de copos de poliamida precursores con catalizador de poliamidación dispersado en ellos y con una viscosidad relativa en ácido fórmico de 40 hasta 60 dentro de un recipiente de polimerización en fase sólida;
- 35
- ii) puesta en contacto de dichos copos precursores dentro de dicho recipiente con un gas inerte substancialmente libre de oxígeno;
- 40
- iii) secado de al menos una porción de dicho gas con un sistema de secado regenerador de lecho desecante dual conectado en serie de manera tal que el gas que entra en dicho recipiente tiene un punto de rocío no superior a 10°C;
- 45
- iv) calentamiento del gas a una temperatura de 120°C hasta 200°C;
- 50
- v) circulación del gas calentado, secado, filtrado, a través de los intersticios entre los copos en dicho recipiente durante 4 a 24 horas; y
- vi) retirada del recipiente, y suministro a dicha extrusora de material fundido, de copos que tienen una viscosidad relativa en ácido fórmico de desde 90 hasta 120, en el que la viscosidad relativa en ácido fórmico es la relación de las viscosidades de solución y disolvente medidas en un viscosímetro capilar a 25°C de acuerdo con ASTM D 0789, en el que el ácido fórmico que contiene 10% en peso de agua y la solución es 84% en peso de polímero disuelto en el disolvente.
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la relación de flujo de gas inerte substancialmente libre de oxígeno a través de dicho recipiente de polimerización en fase sólida varía desde 1700 hasta 3060 metros cúbicos por hora.
3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho gas inerte substancialmente libre de oxígeno que entra en dicho recipiente de polimerización en fase sólida tiene una temperatura de desde 150°C hasta 190°C y un punto de rocío de desde -10°C hasta 20°C.
4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador de poliamidación dispersado dentro de dichos copos de poliamida está seleccionado entre el grupo que consiste en ácido fosforoso; ácido fosfónico; ácidos fosfónicos alquil y aril sustituidos; ácido hipofosforoso; ácidos fosfínicos alquil, aril y alquil/aril sustituidos; ácido fosfórico; y los ésteres de alquilo, arilo y alquil/arilo, sales de metales, sales de amonio y sales alquil amonio de estos ácidos que contienen fósforo.

5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la temperatura de dicho polímero fundido en su descarga desde la bomba impulsora varía desde 290°C hasta 300°C, y en el que la temperatura de dicho polímero fundido dentro de dicho distribuidor varía desde 296°C hasta 298°C.
- 5 6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que los requisitos de temperaturas de dicho polímero fundido se mantienen mediante medios de enfriamiento asociados con dicha extrusora de material fundido en o cerca de su extremo de salida y/o mediante el ajuste de la carga de polímero fundido mediante la alteración del diámetro de dicha línea de transferencia o mediante la alteración de la caída de presión a través de dicha extrusora de material fundido y/o de dicha bomba impulsora.
- 10 7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho estabilizador antioxidante líquido está seleccionado entre el grupo que consiste en fenoles alquil-sustituídos y/o aril-sustituídos y mezclas de los mismos.
- 15 8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que dicho estabilizador antioxidante está seleccionado entre el grupo que consiste en 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-terc-butil-4-hidroxibencil)benzeno (IRGANOX™ 1330), tetraquis[metileno(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamato)] metano (IRGANOX™ 1010); (N,N'-hexano-1,6-diilbis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionamida) (IRGANOX™ 1098) ó éster 3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxi-2,2-bis[[3-(3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil)-1-oxopropoxi]-1,3-propanodiilo (ANOX® 20).
9. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que dicho estabilizador antioxidante es inyectado dentro de dicha extrusora de material fundido en cantidades y proporciones que proporcionan una concentración de estabilizador antioxidante en dicho polímero fundido que sale de la extrusora de material fundido de 0,2% en peso hasta 20% en peso.
- 20 10. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dichos filamentos de poliamida hilados en estado fundido tienen una viscosidad relativa en ácido fórmico superior a 200.
- 25 11. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que los filamentos producidos mediante el procedimiento tienen una tenacidad de 4,0 gramos/denier hasta 7,0 gramos/denier (desde 3,5 cN/dtex hasta 6,2 cN/dtex), o en una realización una tenacidad de 4,5 gramos/denier hasta 6,5 gramos/denier (desde 4,0 cN/dtex hasta 5,7 cN/dtex).
12. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que dichos filamentos de poliamida comprenden poli(hexametileno adipamina) [nilón 6,6], poli(ε-caproamida) [nilón 6], o copolímeros o mezclas de los mismos.

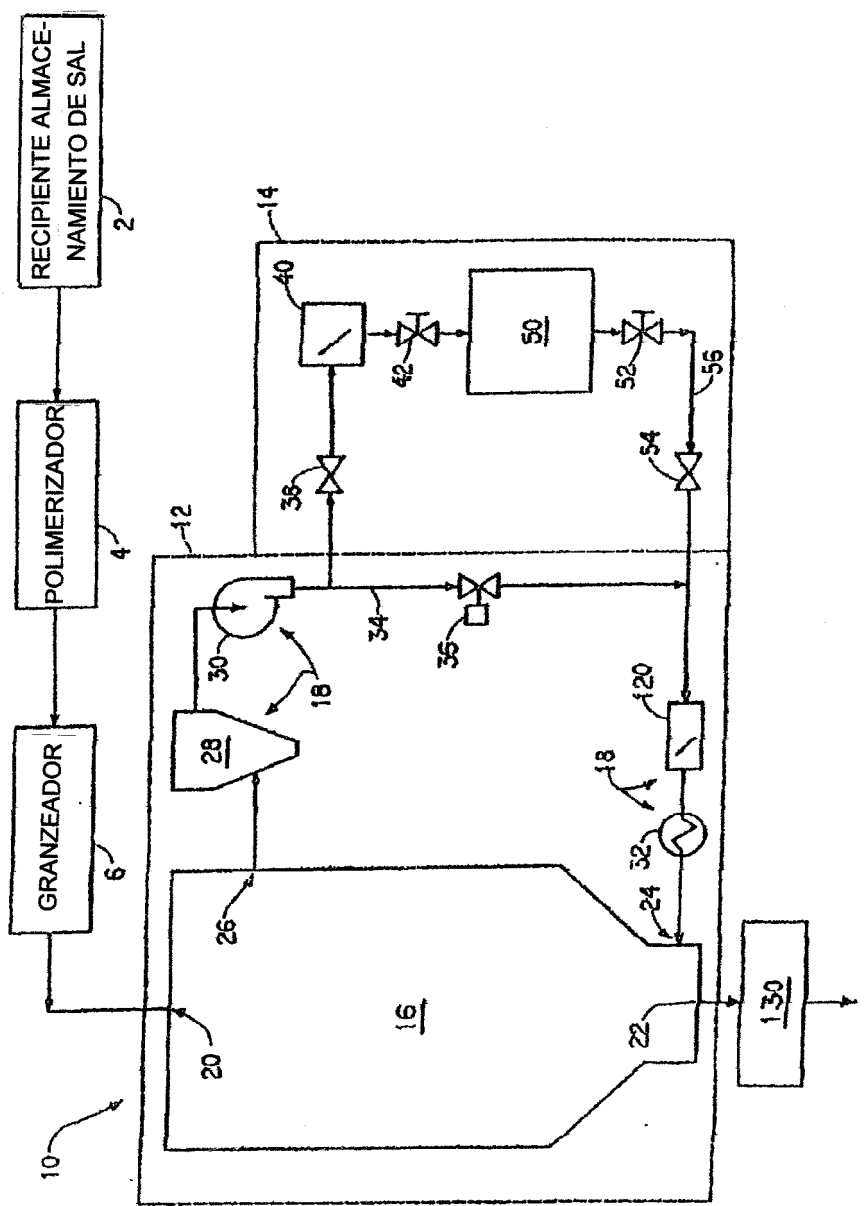


FIG. 1

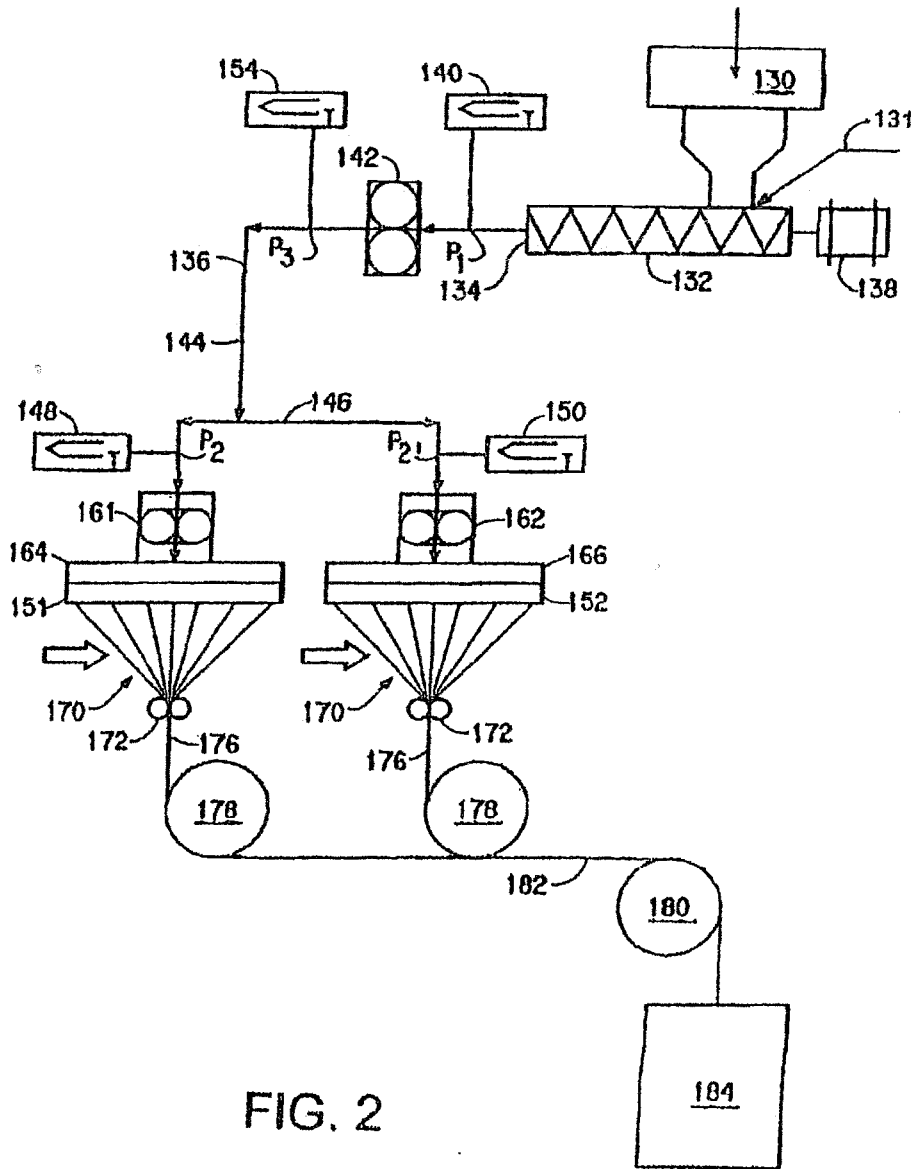


FIG. 2

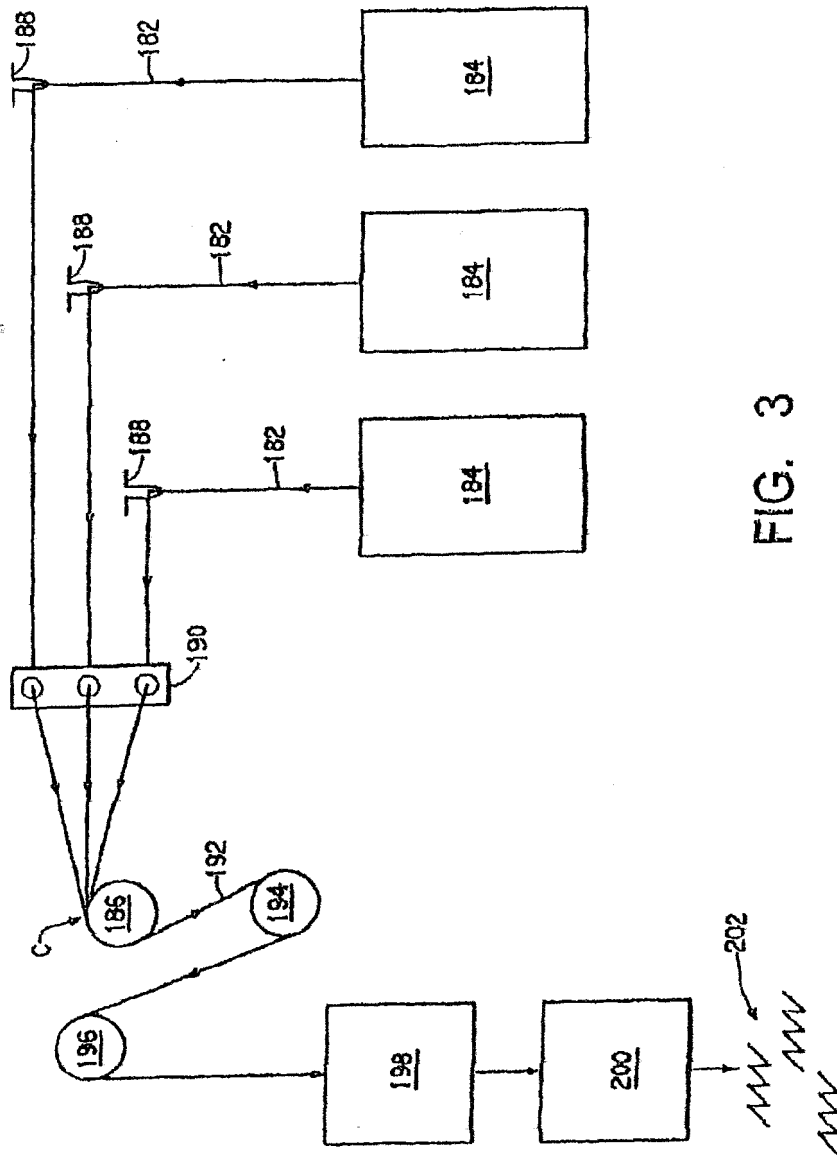


FIG. 3