República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0620473-2 B1

(22) Data do Depósito: 15/11/2006

(45) Data de Concessão: 22/08/2017

(54) Título: PROCESSO PARA A FIAÇÃO DE UM FILAMENTO DE POLIAMIDA

(51) Int.Cl.: D01F 1/00; D01F 6/60

(30) Prioridade Unionista: 15/11/2005 US 11/274,620

(73) Titular(es): INVISTA TECHNOLOGIES S.A.R.L.

(72) Inventor(es): RONALD E. STEELE; GREGORY D. D' ARCY

"PROCESSO PARA A FIAÇÃO DE UM FILAMENTO DE POLIAMIDA"

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção se refere a um aprimoramento da produção de fio de polímero de poliamida sintético por meio de extrusão por fusão e a um fio modificado fornecido por este processo. Em particular, o processo aprimorado inclui as etapas de modificação de um polímero em uma extrusora por fusão, passando o polímero fundido modificado por um estágio de formação do filamento, e sobre uma etapa do processo integrada antes de ser bobinado como uma embalagem de fio. Os fios produzidos de acordo com a presente invenção são opcionalmente estirados, em um estágio de estiramento integrado do processo para formar os fios parcialmente orientados (POY) ou fios de estiramento orientado.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002] A patente US 4.721.650 (Nunning at al., designada para Solutia Inc,) descreve a triaminononano de amina trifuncional (TAN) ou 4-aminometil-1,8-octanodiamina como um agente de ramificação de cadeia polimérica para alterar as propriedades do fio em fiação de alta velocidade. Em geral, cerca de 0,01 a 1% em peso de TAN é empregado com o polímero N66 (polihexametileno de adipamina) possuindo uma viscosidade relativa (conforme medido no ácido fórmico) de 50 a 80 para obter os benefícios descritos na patente US 4.721.650. Os benefícios dos fios com base no polímero N66 modificado TAN são mais rapidamente obtidos para os fios orientados parcialmente (POY). Conseqüentemente, a patente US 4.721.650 ensina polímeros modificados de TAN para a utilização na fabricação de POY e, mais vantajosamente, aplicados em POY para obter a textura. Na obtenção da textura, também denominada textura trançada de fricção falsa (FFT), os fios poliméricos modificados TAN poderiam ser estirados e texturizados em maiores velocidades de acordo com os ensinamentos da patente US 4.721.650. O POY

é freqüentemente denominado um fio de alimentação pra FFT. Foi levantada a hipótese de que a adição de pequenas quantidades de TAN reduz efetivamente a orientação da fiação do fio tornando-o um fio de alimentação mais apropriado. A orientação de fiação se refere à elongação aparente do fio por meio de uma força de arraste aerodinâmica no fio conforme as velocidades de fiação aumentam. Conseqüentemente, o efeito de TAN era permitir aumentos nas velocidades de fiação e ainda conservar a elongação do fio suficiente para desempenhar o FFT de um fio de alimentação.

[003] Em trabalhos anteriores, o TAN foi adicionado ao polímero durante a polimerização em uma autoclave. Nas etapas de processamento subseqüentes, o polímero com modificação TAN produzido em autoclave foi transformado em floco de polímero. O polímero em floco, também conhecido como polímero em lascas ou granulado, foi então utilizado em uma operação de nova fundição do polímero e alimentado por meio de uma extrusora por fusão a um processo de fiação do fio de filamento. Nas velocidades de fiação dos processos de fiação mais comumente praticados (> 4.800 metros por minuto), ocorre uma orientação significativa da fiação do fio. Entretanto, os fios do polímero N66 modificado TAN também exibem uma perda da resistência conforme medido pela tenacidade. Esta perda da resistência poderia ser superada pela utilização de maiores proporções de estiramento em fios completamente estirados, mas foi difícil superar em fios parcialmente orientados utilizados na textura devido às demandas da tensão do processo de textura.

[004] Foi levantada a hipótese de que a perda da resistência do fio, em especial, em POY, era devida à reticulação indesejável de alguma porção do polímero e que este polímero reticulado está relacionado ao processo de adição da autoclave. Com este processo do estado da técnica anterior, o TAN foi injetado durante um curto período de tempo na autoclave criando uma alta concentração localizada de polímero ramificado onde a

reação continuou para formar reticulados – o precursor para o polímero de peso molecular elevado ou gel suave. Alguma evidência deste efeito é a vida curta da autoclave entre a limpeza (1/3 a ½ do polímero normal), as partículas de gel observadas no polímero, e o desempenho de fiação mais fraco observado com o polímero produzido no final da vida da autoclave.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

[005] A presente invenção fornece um processo aprimorado para a fiação de um fio multifilamentar de poliamida sintético a partir de um polímero de poliamida, modificado antes da etapa de fiação, que inclui as etapas de fornecer uma extrusora por fusão com lascas de polímero de poliamida, fundir as lascas e transferir o polímero fundido para um molde de extrusão durante um período de tempo, formar pelo menos um único filamento, resfriar por têmpera o filamento em uma corrente de ar, transferindo o filamento resfriado utilizando um conjunto de rolo alimentador em uma região de estiramento, em que o filamento é opcionalmente estirado e, portanto, aumenta seu comprimento por uma quantidade determinada por uma razão de estiramento; a razão de estiramento é independentemente selecionada e igualada a um quociente formado pela velocidade de superfície do conjunto de rolo de estiramento para a velocidade de superfície do conjunto de rolo de estiramento, e transferir o filamento opcionalmente estirado para um conjunto de bobinagem e bobinar o filamento em núcleos de tubo. No presente, o aprimoramento deste processo pode incluir colocar em contato, na entrada para a extrusora e antes de fundir o polímero, um composto de triamino capaz de reagir com o polímero, por exemplo, ramificar o polímero, tal que o período de tempo durante o qual o composto de triamino e o polímero estão em um estado fundido é inferior a cerca de 12 minutos.

[006] De acordo com uma realização da presente invenção, um processo para a fiação de um fio multifilamentar de poliamida compreende as

etapas de: fornecer a uma extrusora por fusão lascas de polímero de poliamida, fundir as lascas de polímero e transferir o polímero fundido para um molde de extrusão durante o período de tempo, formando filamentos, resfriando os filamentos, opcionalmente, estirando o filamento de acordo com uma proporção de estiramento e bobinar o filamento; em que o aprimoramento compreende: fornecer na entrada para a extrusora e antes de fundir o polímero, um composto de triamino capaz de reagir com o polímero, tal que o período de tempo onde o composto de triamino e o polímero estão fundidos é inferior a cerca de 12 minutos.

[007] De acordo com uma realização do processo da presente invenção, o composto de triamino é selecionado a partir do grupo que consiste em TAN (triaminononano e também conhecido como 4-aminometil-1,8-octanodiamina) e TREN (tris-(2-aminoetil)amina).

[008] De acordo com uma realização do processo da presente invenção, a proporção de estiramento é de cerca de 1 a cerca de 2.

[009] De acordo com uma realização da presente invenção, é fornecido um fio de poliamida sintético que compreende o polímero de náilon 66 possuindo uma viscosidade relativa do ácido fórmico (RV) de cerca de 40 a cerca de 55 e possuindo uma elongação na quebra de cerca de 60% a cerca de 100%, possuindo um teor TAN em peso de cerca de 0,01 a 0,10%, em que o fio é fornecido de acordo com um processo incluindo as etapas de: fornecer a uma extrusora por fusão lascas de polímero de poliamida, fornecer TAN na entrada da extrusora e antes de fundir o polímero, tal que o período de tempo durante o qual o TAN e o polímero são fundidos é inferior a cerca de 12 minutos, transferindo o polímero fundido a um molde de extrusão durante um período de tempo, formando filamentos, resfriando os filamentos, convergindo os filamentos em um fio e passando o fio para uma etapa do processo que possui uma proporção de estiramento de cerca de

1,0 e bobinagem do fio.

[0010] De acordo com uma realização da presente invenção, é fornecido um fio de poliamida sintético que compreende o polímero de náilon 66 possuindo uma viscosidade relativa do ácido fórmico (RV) de cerca de 40 a cerca de 55 e possuindo uma elongação na quebra inferior a cerca de 60%, possuindo um teor TAN em peso de cerca de 0,01 a 0,10%, em que o fio é fornecido de acordo com um processo incluindo as etapas de: fornecer a uma extrusora por fusão lascas de polímero de poliamida, fornecer TAN (um composto de triamino) na entrada da extrusora e antes de fundir o polímero, tal que o período de tempo durante o qual o TAN e o polímero são fundidos é inferior a cerca de 12 minutos, transferindo o polímero fundido a um molde de extrusão durante um período de tempo, formando filamentos, resfriando os filamentos, convergindo os filamentos em um fio e passando o fio para uma etapa do processo que possui uma proporção de estiramento de cerca de 1,0 a cerca de 2,0.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[0011] A Figura 1A é uma representação esquemática de um equipamento do processo do estado da técnica anterior para modificar polímeros de poliamida utilizando um composto de triamino e fiar por fusão um fio de poliamida a partir do polímero.

[0012] A Figura 1B é uma representação esquemática de um equipamento do processo da presente invenção para modificar os polímeros de poliamida utilizando um composto de triamino e fiar por fusão um fio de poliamida a partir do polímero.

[0013] A Figura 2 é uma representação gráfica de um aprimoramento da qualidade do fio obtido pelo processo da presente invenção em comparação com o estado da técnica anterior.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0014] A presente invenção fornece um fio polimérico de

poliamida sintético produzido por meio de um processo aprimorado de extrusão por fusão. O processo aprimorado pode incluir as etapas de: fornecer um polímero de poliamida para a fusão em uma extrusora do tipo fuso, modificar o polímero na extrusora com um composto de triamino enquanto funde o polímero, passar o polímero modificado fundida para um estágio de formação do filamento, formação dos filamentos a partir do polímero fundido pela passagem através de um prato de fieira possuindo um orifício capilar para cada filamento, resfriar e solidificar os filamentos em ar condicionado, convergir os filamentos em um fio, aplicando um óleo de acabamento do fio primário, transferir o fio a um estágio de estiramento integrado, opcionalmente, estirando o fio de acordo com uma proporção de estiramento que é igual a um quociente formado pela velocidade de superfície do conjunto de rolo de estiramento para a velocidade de superfície do conjunto de rolo de alimentação, e bobinar o fio como uma embalagem de um fio multifilamentar em um núcleo do tubo. Tais fios multifilamentares produzidos de acordo com a presente invenção são fios parcialmente orientados (POY) ou fios completamente estirados (FDY) caracterizados pelas suas elongações na quebra respectivas e determinado de acordo com o processo de proporção do estiramento.

[0015] A Figura 1A é uma representação esquemática de um equipamento do processo do estado da técnica anterior para modificar polímeros de poliamida utilizando um composto de triamino e fiar por fusão um fio de poliamida a partir do polímero. Na Figura 1 A, o recipiente 10 fornece o sal de náilon 66, adipato de polihexametileno diamônio e, opcionalmente, um sal de copoliamida, para a autoclave 20 onde o sal é polimerizado sob calor e pressão para formar um polímero de náilon. Para a autoclave 20, o recipiente 30 fornece TAN, triaminononano, uma amina trifuncional capaz de ramificar o polímero de náilon 66. Uma quantidade de TAN igual a 0,075 a 0,125% em mol é adicionada de acordo com o estado da técnica anterior. O polímero

modificado com TAN é transportado para o equipamento 40 na Figura 1 A e peletizado ou transformado em lascas na forma de lascas de polímero, também denominados flocos ou granulado. A lasca de polímero é armazenada no recipiente 50 para a alimentação para a extrusora de fusão 70 onde o polímero é fundido e passado para uma cabeça de fiação de fusão onde o fundido é pressurizado pela bomba medidora 80, filtrada através de 90 e extrudada através de uma placa da fieira 95 para formar os filamentos 100. Os filamentos 100 são resfriados em um golpe de ar condicionado 105 e convergidos a um fio a 110 com aplicação simultânea de um óleo de acabamento. O fio convergido 115 é transferido por um conjunto de rolo de alimentação 120 através do equipamento 130 onde um fluido quente (por exemplo, vapor) pode ser aplicado antes de o fio passar pelo conjunto de rolo de estiramento 140. O conjunto de rolo de alimentação 120 e o conjunto de rolo de estiramento 140 compreendem um estágio de estiramento onde o fio pode ser estirado pela diferença das velocidades periféricas entre os conjuntos do rolo de alimentação e do rolo de estiramento. A proporção de suas respectivas velocidades (rolo de estiramento dividido pelo rolo de alimentação) é a proporção de estiramento. O fio é transferido do conjunto de rolo de estiramento através de uma região de tratamento 150 que pode conter um fluido aquecido, por exemplo, vapor, e então bobinar como uma embalagem do fio 190 ao redor de um núcleo de tubo 180. Os rolos intermediários entre os rolos de estiramento 140 e a bobina de embalagem do fio podem ser utilizados para administrar a tensão do fio na bobinagem para obter uma boa construção da embalagem. O entrelaçamento com ar opcional do fio antes de bobinar é praticado para manter a boa coerência do fio e fornecer ao fio uma estrutura nodal. Uma descrição geral da produção do polímero e da fiação do fio de acordo com a descrição anterior é fornecida na monografia por F. Fourné, *Synthetic Fibers, Machines and Equipment, Manufacture and Properties,* Hanser Publishers, Munich, 1998l vide

em especial o capítulo 4.

[0016] A Figura 1B é uma representação esquemática de um equipamento do processo da presente invenção para modificar os polímeros de poliamida utilizando um composto de triamino e fiar por fusão um fio de poliamida a partir do polímero. Na Figura 1B, as lascas de polímero são armazenadas no recipiente 50 para a alimentação da extrusora de fusão 70. As lascas de polímero possuem um ácido fórmico RV de cerca de 45 antes de TAN ser adicionado. O recipiente 60 apresenta TAN, triaminononano, uma amina trifuncional capaz de reticular o náilon 66, para a alimentação da extrusora de fusão 70. TAN é fornecido na entrada da extrusora para misturar com a lasca de polímero, mas antes de fundir o polímero. A quantidade de TAN fornecida é de cerca de 0,05 a cerca de 0,1% em peso. No processo de fusão da extrusora, o período de tempo durante o qual o composto de triamino e o polímero são fundidos é inferior a cerca de 10 minutos. Após isto, o polímero é fundido e passado para uma cabeça de fiação de fusão ode o fundido é pressurizado pela bomba medidora 80, filtrada através de 90 e extrudada através de uma placa da fieira 95 para formar os filamentos 100. Os filamentos 100 são resfriados em um golpe de ar condicionado 105 e convergidos a um fio a 110 com aplicação simultânea de um óleo de acabamento. O fio convergido 115 é transferido por um conjunto de rolo de alimentação 120 através do equipamento 130 onde um fluido quente (por exemplo, vapor) pode ser aplicado antes de o fio passar pelo conjunto de rolo de estiramento 140. O conjunto de rolo de alimentação possui tipicamente uma velocidade periférica de cerca de 4.300 a cerca de 5.900 m/min. O conjunto de rolo de alimentação 120 e o conjunto de rolo de estiramento 140 compreendem um estágio de estiramento onde o fio pode ser estirado pela diferença das velocidades periféricas entre os conjuntos do rolo de

alimentação e do rolo de estiramento. A proporção de suas respectivas velocidades (rolo de estiramento dividido pelo rolo de alimentação) é a proporção de estiramento. A fim de fabricar um POY, a proporção de estiramento é de cerca de 1,0. O fio é transferido do conjunto de rolo de estiramento através de uma região de tratamento 150 que pode conter um fluido aquecido, por exemplo, vapor, e então bobinar como uma embalagem do fio 190 ao redor de um núcleo de tubo 180. Os rolos intermediários entre os rolos de estiramento 140 e a bobina de embalagem do fio podem ser utilizados para administrar a tensão do fio na bobinagem para obter uma boa construção da embalagem. O entrelaçamento com ar opcional do fio antes de bobinar é praticado para manter a boa coerência do fio e fornecer ao fio uma estrutura nodal.

[0017] Os fios parcialmente orientados (POY) de acordo com a presente invenção podem incluir aqueles caracterizados por uma elongação à quebra de cerca de 70% a cerca de 95%. A elongação à quebra POY é determinada pela velocidade do rolo de alimentação do processo. Na velocidade do rolo de alimentação de 4.400 m/min, uma elongação POY de 93% é obtida, enquanto que em uma velocidade do rolo de alimentação de 5.900 m/min, uma elongação POY de 70% é obtida. Esta relação é substancialmente linear e permite um intervalo de elongações.

[0018] É observado que a produtividade POY é afetada de modo positivo pela utilização de TAN. Por exemplo, a elongação POY em uma dada velocidade do rolo de alimentação sem TAN pode estar relacionada ao processo da velocidade do rolo de alimentação com uma quantidade eficaz de TAN. No caso de 0,09% em peso de TAN, uma elongação POY de 85% é obtida em uma velocidade do rolo de alimentação de 5.000 m/min. Sem TAN, a elongação POY equivalente de 85% é obtida em uma velocidade do rolo de alimentação de 3.500 m/min. O processo de velocidade do rolo de alimentação sem TAN não pode ser aumentado

para fornecer um aumento da produtividade sem diminuir a elongação de POY e tornar o fio menos apropriado para a textura de elongação.

[0019] Os fios da presente invenção mostram um aprimoramento no "índice de qualidade" definido como a raiz quadrada do produto de elongação à quebra e a tenacidade (gramas por denier). A qualidade aproxima a área sob a curva de deformação à tensão. Isto depende da concentração de TAN ser plotada para os métodos na Figura 2.

[0020] Os métodos para preparar fios de estiramento, também denominados fios completamente estirados ou DFY são descritos na patente US 5.750.215 (Steele *et al.*), descrição da qual é incorporada no presente como referência. A patente US 5.750.215 de Steele *et al.,* ensina um processo de alta velocidade de fiação para a fabricação de fios N66 altamente orientados de longa elongação à quebra, por exemplo, 22 a 60%. Entretanto, o aumento da elongação à quebra dos fios preparados de acordo com os métodos de Steele *et al.* pode ser acompanhado pela mudança da "proporção de escorregamento"; igual à proporção de velocidade do fio para a velocidade do rolo de alimentação na Figura 5 da patente US 5.750.215. Tal mudança é efetivamente a mesma que a mudança da proporção de estiramento para o fio. Como resultado, uma maior elongação dos fios parcialmente orientados pode ser preparada conseqüentemente com elongações superiores a 60% até cerca de 100%. Os fios elongação ou FDY de acordo com os ensinamentos gerais da presente invenção, contendo TAN fornecidos ao polímero pela adição da extrusora por fusão, podem ser preparados utilizando os métodos e o equipamento descrito na patente US 5.750.215 de Steele *et al.*

[0021] Conforme conhecido no estado da técnica anterior, o náilon 66 com base em poliamidas possui grupos amino terminais na cadeia polimérica e grupo carboxila terminais. Os compostos de triamino, por exemplo, TAN e TREN, podem reagir diretamente com um ou, no máximo, três dos

grupos carboxila terminais de cadeias de polímero de poliamida. Como um resultado de tais reações, o polímero se torna ramificado. No presente, o significado de ramificação é a capacidade de um composto de triamino de produzir um polímero de poliamida ramificado. Entretanto, esta definição de ramificação não significa, de maneira alguma, como sendo uma definição limitante. Além disso, esta definição de ramificação é, de modo algum, uma descrição limitante ou detalhada de qualquer fundamento de mecanismo químico pelo qual o polímero ramificado é formado.

MÉTODOS DE TESTE

[0022] A Viscosidade relativa (RV) da poliamida se refere à proporção da solução e das viscosidades do solvente medidos a 25° C em uma solução de 8,4% em peso de polímero de poliamida em um solvente de ácido fórmico contendo 10% em peso de água.

MÉTODOS DE TESTE

[0023] A tenacidade e a elongação da quebra são medidas para os fios de acordo com a norma ASTM D2256 utilizando uma amostra de comprimento gauge de 10 polegadas (25,4 cm), a 65% de RH e 70° F., em uma taxa de elongação de 60% por minuto. A elongação à quebra é medida de acordo com a norma ASTM D955.

MÉTODOS DE TESTE

[0024] O "índice de qualidade" é definido como sendo a raiz quadrada da quantidade da porcentagem de elongação à quebra multiplicada pela tenacidade.

"índice de qualidade" = [% de elongação x tenacidade (gramas/ denier)]$^{1/2}$

MÉTODOS DE TESTE

[0025] O encolhimento por vaporização (BOS) é medido de acordo com o método na patente US 3.772.872, coluna 3, linha 49 a coluna 3 linha 66.

DIFUSÃO DO RAIO-X

MÉTODOS DE TESTE

[0026] As medidas de difusão do raio X foram realizadas nos dados adquiridos através do National Synchrotron Light Source (NSLS) no Brookhaven National Laboratory em Nova Iorque.

MÉTODOS DE TESTE

[0027] O NSLS é uma facilidade de pesquisa de uso nacional fundada pelo Departamento Americano do Escritório de Energia da Ciência de Energia Básica (US Department of Energy's Office of Basic Energy Science). Os anéis de armazenamento de dois eletros na NSLS fornecem uma fonte intensa de raios-X para pesquisa química/ materiais com ênfase em polímeros.

MÉTODOS DE TESTE

[0028] No presente, uma técnica combinada do pequeno ângulo de difusão do raio X (SAXS) e um ângulo amplo de difusão do raio X (WAXS) foi utilizada para coletar padrões de raios X de fios. Uma técnica de análise bidimensional forneceu o espaçamento das regiões amorfas, o espaçamento de período longo, ângulo de orientação de índice de perfeição cristalina (CPI).

MÉTODOS DE TESTE

[0029] Os métodos equivalentes para obter os dados SAXS e WAXS são os seguintes. Um padrão de difração da fibra destas composições é caracterizado por duas reflexões de raios X equatoriais proeminentes com picos ocorrendo nos ângulos de difração de cerca de 20° a 21° e 23° 2θ. Os padrões de raio X foram registrados em um detector de área Xetronics (Modelo X200B, 10 cm de diâmetro com uma resolução de 512 por 512). A fonte de raio X era um gerador Siemens/ Nicolet (3,0 kW) operado a 40 kV e 35 mA com uma fonte de radiação de cobre (CU k-alfa, 1.5418 angstroms de comprimento de onda). Um colimador de 0,5 mm foi utilizado com a amostra a uma distância da câmara de 10 cm. O detector foi centrado em um ângulo de 20 graus (2θ)

para maximizar a resolução. O tempo de exposição para a coleção dos dados variou de 10 a 20 minutos para obter um nível de sinal ótimo.

MÉTODOS DE TESTE

[0030] A coleta de dados, no detector da área, é iniciada com a calibração inicial utilizando uma fonte de radiação Fe55 que corrige a eficiência relativa de detecção dos locais individuais no detector. Então, uma varredura de fundo é obtida com uma amostra branco suporte para definir e remover a difusão do ar do feixe de raios X do padrão de raio X final. Os dados também são corrigidos quanto à curvatura do detector ao utilizar uma placa confiável que contém buracos igualmente espaçados em uma grade quadrada que é ligada na parte frontal do detector. A fibra de amostra montada é vertical a 0,5 a 1,0 mm de espessura e cerca de 10 mm de comprimento, com os dados de difusão coletados na direção equatorial ou normal ao eixo da fibra. Um programa de computador analisa os dados de difração de raio X ao possibilitar uma construção da seção unidimensional nas direções apropriadas, ajusta o dado e mede a posição do pico e largura total na metade máxima.

[0031] A medida da difração do raio X da cristalinidade em náilon 66, e os copolímeros do náilon 66 e 6 são o Crystal Perfection Index (CPI) (coforme ensinado por P. F. Dismore e W. O. Statton, J. Polym. Sci. Particularmente C, No. 13, pág 133 – 148, 1996). Observa-se que as posições dos dois picos a 21° e 23° 2θ mudam, e conforme a cristalinidade aumenta, os picos mudam mais afastados e se aproximam das posições correspondendo às posições "ideais" com base na estrutura de náilon 66 Bunn-Garner. Esta mudança na localização do pico fornece a base da medida do Índice de Perfeição do Cristal no náilon 66:

$$CPI = [d(externo)/ d(interno)] - 1 \times 1/(0,189) \times (100)$$

[0032] Onde d(externo) e d (interno) são os espaçamentos 'd' de Bragg para os picos a 23° e 21° respectivamente, e o denominador 0,189 é o

valor para d(100)/ d(010) para o náilon bem cristalizado 66 conforme relatado por Bunn e Garner (Processo. Royal Soc. (London), A189, 39, 1947). Uma equação equivalente e mais útil, com base nos valores 2θ, é:

$$CPI = [2\theta(\text{externo})/\ 2\theta(\text{interno}) - 1] \times 546{,}7$$

ÂNGULO DE ORIENTAÇÃO DO RAIO X (ÂNGULO ORIENTADO)

[0033] Os mesmos procedimentos (conforme discutido na seção DPI anterior) são utilizados para obter e analisar os padrões de difração do raio X. O padrão de difração do náilon 66 e os copolímeros do náilon 66 e 6 possuem duas reflexões equatoriais proeminentes a 2θ aproximadamente 20° a 21° e 23°. Para o náilon 6, uma reflexão equatorial proeminente ocorre a 2θ aproximadamente 20° a 21°. A reflexão equatorial a cerca de 21° é utilizada para as medidas do Ângulo de Orientação. Os conjuntos dados equivalentes a um traço azimutal através dos picos equatoriais são criados a partir do arquivo dos dados de imagem.

[0034] O Ângulo de Orientação (Ângulo de Orient.) é considerado como sendo o comprimento do arco em graus na densidade óptico meio-máximo (ângulo de pontos subtendido de 50% da densidade máxima) do pico equatorial, corrigido para o fundo.

ESPAÇAMENTO DO PERÍODO LONGO (ESPAÇO LP) E INTENSIDADE DO PERÍODO LONGA (INTENSIDADE LP)

[0035] O Espaço LP e a Intensidade LP são obtidos pelo pequeno ângulo padrão de difusão do raio X (SAXS) registrado em um detector de área Xentronics (Model X200B, 10 cm de diâmetro com uma resolução de 512 por 512). A fonte de raio X era um gerador Siemens/ Nicolet (3,0 kW) operado a 40 kV e 35 mA com uma fonte de radiação de cobre (CU k-alfa, 1.5418 angstroms de comprimento de onda). Um colimador de 0,3 mm foi utilizado com a amostra a uma distância da câmara de 40 cm. Para a maioria das fibras de náilon, uma reflexão é observada na proximidade de 1° 2θ. O detector foi centrado em um

ângulo de 0 graus (2θ) para maximizar a resolução. O tempo de exposição para a coleção dos dados variou de ½ a 4 horas para obter um nível de sinal ótimo.

[0036] A coleta de dados, no detector da área, é iniciada com a calibração inicial utilizando uma fonte de radiação Fe55 que corrige a eficiência relativa de detecção dos locais individuais no detector. Então, uma varredura de fundo é obtida com uma amostra branco suporte para definir e remover a difusão do ar do feixe de raios X do padrão de raio X final. Os dados também são corrigidos quanto à curvatura do detector ao utilizar uma placa confiável que contém buracos igualmente espaçados em uma grade quadrada que é ligada na parte frontal do detector. A fibra de amostra montada é vertical a 0,5 a 1,0 mm de espessura e cerca de 10 mm de comprimento, com os dados de difusão coletados na direção equatorial ou normal ao eixo da fibra. Os padrões de varredura foram analisados na direção meridional e na direção equatorial, até a intensidade máxima dos dois picos. Dois pontos SAXS simétricos, devido à distribuição do espaçamento de período longo, foram encaixados com uma função Pearson VII [vide: Heuval et al., *J. Appl. Poly. Sci.,* 22, 2229 – 2243 (1978)] para obter a intensidade máxima, a posição e a largura total no meio-máximo.

[0037] O Espaçamento de Período Longo (Espaço LP) é calculado a partir da Lei de Bragg utilizando a posição do pico assim derivada. Para ângulos pequenos, isto reduz a 1.5418/ (sen 2θ)). A Intensidade do Período Longo SAXS (Intensidade LP), normalizada para uma hora de tempo de coleção; a intensidade média dos quatro picos de difusão corrigidos para a espessura da amostra (Mult. Fator) e tempo de exposição, foram calculados. A Intensidade do Período Longo (Intensidade de LP) é uma medida da diferença na densidade do elétron entre as regiões amorfas e cristalinas do polímero que compreende o filamento; isto é,

Intensidade LP = [Intensidade Média x Mult. Fator x 60]/ [Tempo de Coleta (minutos)]

EXEMPLOS

[0038] Este exemplo ilustra o processo da presente invenção para fabricar um fio de náilon 66 de 68 filamentos de 100 denier que é parcialmente orientado (POY). O processo que emprega uma máquina de fiação conforme representado pela Figura 1B foi utilizado. Todos os flocos de polímero de náilon 66 utilizados nestes Exemplos e Exemplos Comparativos foram copoliamida de 2,5% em peso. Este teor de copoliamida foi fornecido pela adição do sal de 2-metil pentametileno adipamida ao sal de hexametileno adipamida. Este polímero forneceu um fio RV de 48 antes da adição do composto de triamino TAN. O TAN foi adicionado à extrusora com o floco do polímero em uma quantidade para fornecer 0,09% em peso. O tempo de residência do floco do TAN enquanto funde na extrusora a 288º C era inferior a 10 minutos. O fio de 68 filamentos foi transferido para um estágio de estiramento sem velocidade diferencial entre o conjunto do rolo de alimentação e o conjunto do rolo de estiramento. O fio adquiriu a mesma velocidade que a velocidade do conjunto do rolo de alimentação, 5.000 m/ min. A elongação à quebra deste fio era de 85%.

[0039] Em outro teste com um fio de contagem de 68 filamentos de 100 denier, o conjunto do rolo de alimentação aumentou para 5.900 m/ min. O fio produzido possuía uma elongação de 70%.

[0040] Este Exemplo Comparativo ilustra um processo do estado da técnica anterior para fabricar um fio de náilon 66 de 68 filamentos de 100 denier que é parcialmente orientado (POY). Um processo que emprega a máquina de fiação conforme representado pela Figura 1 A foi utilizado. O floco de polímero utilizado forneceu um fio RV de 48 antes da adição do composto de triamino TAN. A adição de TAN foi observada como suprimindo RV a cerca de 2 a 3 unidades RV em todos os testes. Foi observado que o RV final do fio é maior do que aquele do floco de polímero na presença e na ausência de TAN. O TAN foi adicionado à autoclave que forneceu flocos de polímero com uma quantidade de TAN igual a 0,09% em peso. O fio de 68 filamentos foi

transferido para estágio de estiramento sem velocidade diferencial entre o conjunto do rolo de alimentação e o conjunto do rolo de estiramento. O fio adquiriu a mesma velocidade que a velocidade do conjunto do rolo de alimentação, 3.500 m/ min. A elongação da quebra deste fio era de 85%.

[0041] Em outro teste com um fio de contagem de 68 filamentos a 100 denier, o conjunto do rolo de alimentação aumentou para 5.000 m/ min. O fio produzido possuía uma elongação de 70%.

[0042] Os resultados acima são ilustrados com referência à Figura 3 mostrando duas linhas C e D. A linha D é para um fio de 100 denier de 34 filamentos. Cada fio contendo TAN foi preparado com 0,09% em peso de TAN no polímero pelo método de adição na extrusora da presente invenção. Os pontos que compreendem cada linha C e D são para uma dada velocidade do rolo de alimentação e elongação do fio constante. O eixo vertical é a velocidade do rolo de alimentação em que um fio de mesma elongação iria resultar na ausência de TAN no polímero que compreende o fio. As linhas C e D mostram efetivamente a vantagem da produtividade de fiação do fio utilizando TAN no polímero. Isto é, um fio contendo TAN pode ser produzido em uma maior velocidade do rolo de alimentação para fornecer um fio de elongação equivalente *versus* um fio sem TAN. A maior produtividade na fiação dos fios contendo TAN fornece fios com elongação suficiente permanecendo no fio para o uso posterior no estiramento-textura, por exemplo, POY.

[0043] A Tabela 1 mostra os dados de difusão de ângulo amplo de raio X comparados para dois fios de náilon 66. O primeiro fio (40 denier 13 filamentos) foi produzido pelo método de adição na autoclave utilizando o polímero de copoliamida. O segundo fio (95 denier 68 filamentos) foi produzido pelo método de adição na extrusora da presente invenção de TAN em polímero de copoliamida. Um fio controle de 40 denier e 13 filamentos sem TAN também foi preparado para o método de adição em autoclave. Um fio controle de 95 denier e 68 filamentos sem TAN também foi preparado para o método de adição na extrusora.

[0044] A Tabela 2 mostra os dados de difusão de ângulo pequeno de raio X comparados para dois fios idênticos. O primeiro fio é produzido pelo método de adição na extrusora e o segundo é produzido pelo método de adição em autoclave de TAN ao polímero.

[0045] Estes dados nas Tabelas 1 e 2 mostram que existe uma diferença na estrutura fina cristalina dos fios produzidos pelos dois métodos diferentes de adição de TAN. Em resumo, o processo de adição em autoclave para TAN fornece um fio que possui uma grande mudança nos parâmetros do cristal, ambos tamanho e perfeição. Há um aumento na fração da fase amorfa e um maior espaço entre os cristais com um aumento na fração do volume amorfo. Uma pequena mudança na fração do volume do cristal é observada, principalmente devido à diminuição na fração do volume da mesofase.

[0046] Em contraste, o método da presente invenção de adição direta na extrusora fornece um fio com uma pequena ou nenhuma mudança nos parâmetros do cristal. Uma maior fração do volume do nível amorfo com um maior espaço entre os cristais é observado. Um maior rearranjo do caráter cristalino é observado onde o aumento da porcentagem na fração do volume cristalino é compensado pela diminuição na fração do volume da mesofase.

TABELA 1

(ÂNGULO AMPLO DE DIFUSÃO DO RAIO X)

Método Adicional	% TAN (porcentagem em peso)	OA Ângulo de Orientação	Xcr Fração de Volume de Cristal	Xm Fração de Volume de Meso	Xu Fração de Volume de Amorfa.	D100 (angstrom) Espessura de Cristal Aparente	CPI Índice de Perfeição Cristalina
Autoclave (fio de denier 40, 13 filamentos)	0,0	11,2	0,171	0,434	0,395	65,2	67,63
-	0,09	11,7	0,174	0,394	0,432	67,8	74,51
Extrusora (fio de denier 95, 68 filamentos)	0,0	11,9	0,136	0,494	0,370	66,8	66,43
-	0,09	12,5	0,154	0,431	0,415	66,6	65,77

TABELA 2

(ÂNGULO PEQUENO DE DIFUSÃO DO RAIO X)

Método Adicional	% TAN (porcentagem em peso)	Lc (angstrom) Altura do Cristal	La (angstrom) Altura Amorfa	Lp (angstrom) Espaçamento do Periodo Longo
Autoclave (fio de denier 40, 13 filamentos)	0,0	28,6	45,5	74,1
-	0,09	30,6	51,1	81,7
Extrusora (fio de denier 95, 68 filamentos)	0,0	27,7	40,2	67,9
-	0,09	28,7	43,8	72,5

[0047] Os dados apresentados na Figura 2 mostram o "índice de qualidade" como uma função da concentração de TAN em porcentagem em peso para as duas vias para a introdução do composto de triamino ao polímero. O índice de qualidade aproxima a área sob a curva de deformação à tensão e, portanto, é um indicativo da retenção da resistência ao fio. As duas curvas A e B correspondem à adição na autoclave e na extrusora de TAN, respectivamente. A razão de inclinação de A/B é (70,6/ 30) ou 2,4. Esta razão das curvas A e B na Figura 2 indica que a resistência do fio, como uma função do teor de TAN no polímero, diminui mais rapidamente para o método da adição da autoclave – diminuindo mais de 2 vezes mais rápido do que o método de adição na extrusora da presente invenção.

[0048] Os técnicos no assunto, possuindo o benefício dos ensinamentos da presente invenção conforme apresentados no presente e acima, podem realizar modificações ao mesmo. Tais modificações devem ser interpretadas como inclusas dentro do escopo da presente invenção, conforme definido pelas reivindicações em anexo.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a fiação de um filamento de poliamida, **caracterizado** pelo fato de que compreende as etapas de:

- fornecer a uma extrusora por fusão um polímero de poliamida,

- fornecer um composto de triamino capaz de ramificar o polímero de poliamida;

- carregar dito composto de triamino em dita extrusora por fusão em um ponto de injeção selecionado para fornecer um tempo de contato suficiente para dito composto de triamino e dito polímero de poliamida para formar um polímero fundido;

- fundir dito polímero de poliamida; e

- extrudar o polímero fundido para fornar um filamento.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que compreende ainda resfriamento por têmpera do filamento.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pelo fato de que compreende ainda o estiramento do filamento.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado** pelo fato de que compreende ainda a bobinagem do filamento.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o tempo de contato é inferior a 12 minutos.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o composto de triamino é selecionado a partir do grupo que consiste em TAN (triaminononano de amina trifuncional) e TREN (tris-(2-aminoetil)amina).

7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a proporção de estiramento é de 1 a 2.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que compreende as etapas de:

- fornecer para a extrusora por fusão lascas de polímero de poliamida,

fundir as lascas e transferir o polímero fundido para um molde de extrusão durante um período de tempo, formar pelo menos um único filamento, resfriar por têmpera o filamento, opcionalmente estirar o filamento de acordo com uma razão de estiramento; e bobinar o filamento; o aprimoramento compreende: fornecer na entrada para a extrusora um composto de triamino capaz de ramificar o polímero por um período de tempo durante o qual o composto de triamino e o polímero são formados em um polímero fundido.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado** pelo fato de que o período de tempo durante o qual o composto de triamino e o polímero são formados em um polímero fundido é inferior a 12 minutos.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado** pelo fato de que o composto triamino é selecionado a partir do grupo que consiste em TAN (triaminononano de amina trifuncional) e TREN(tris-(2-aminoetil)amina)..

11. Processo, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado** pelo fato de que a proporção de estiramento é de 1 a 2.

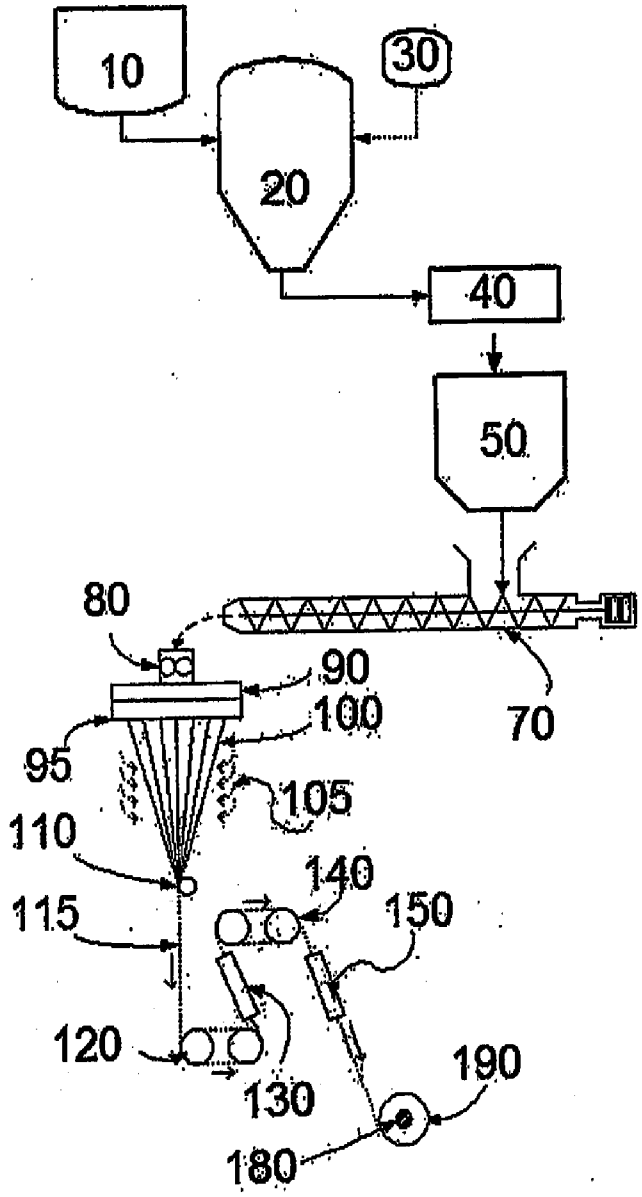


Fig. 1A

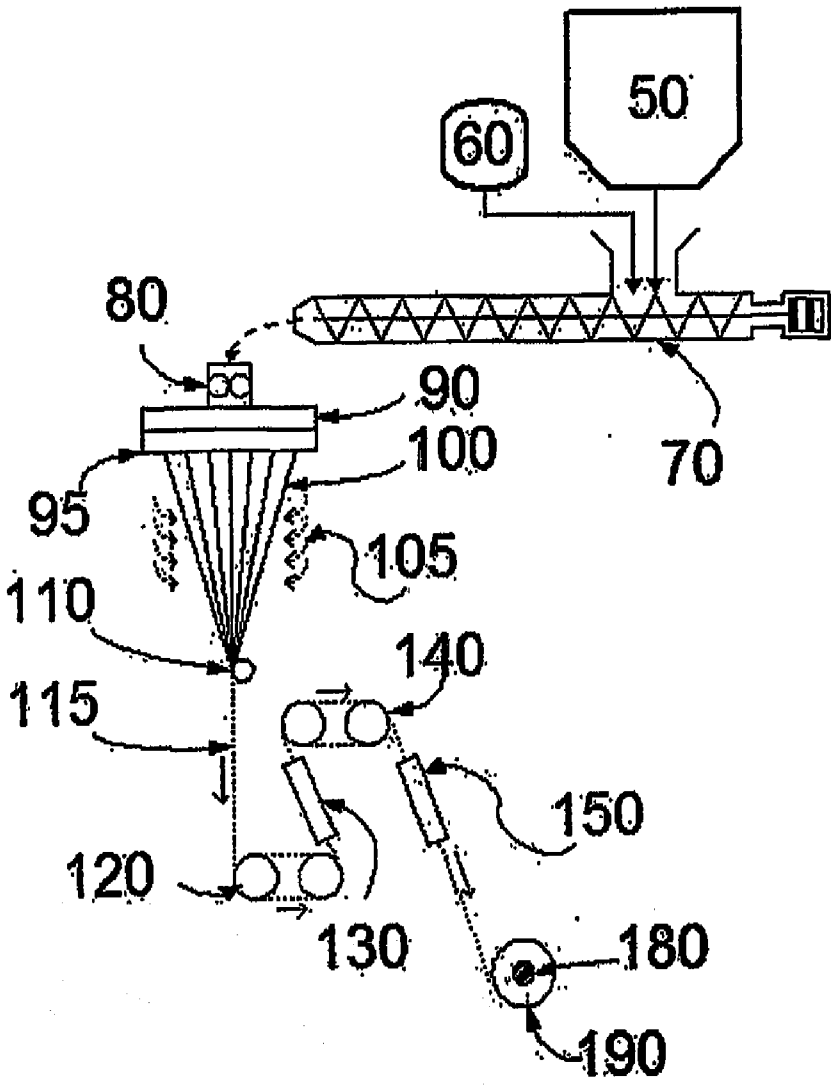


Fig. 1B

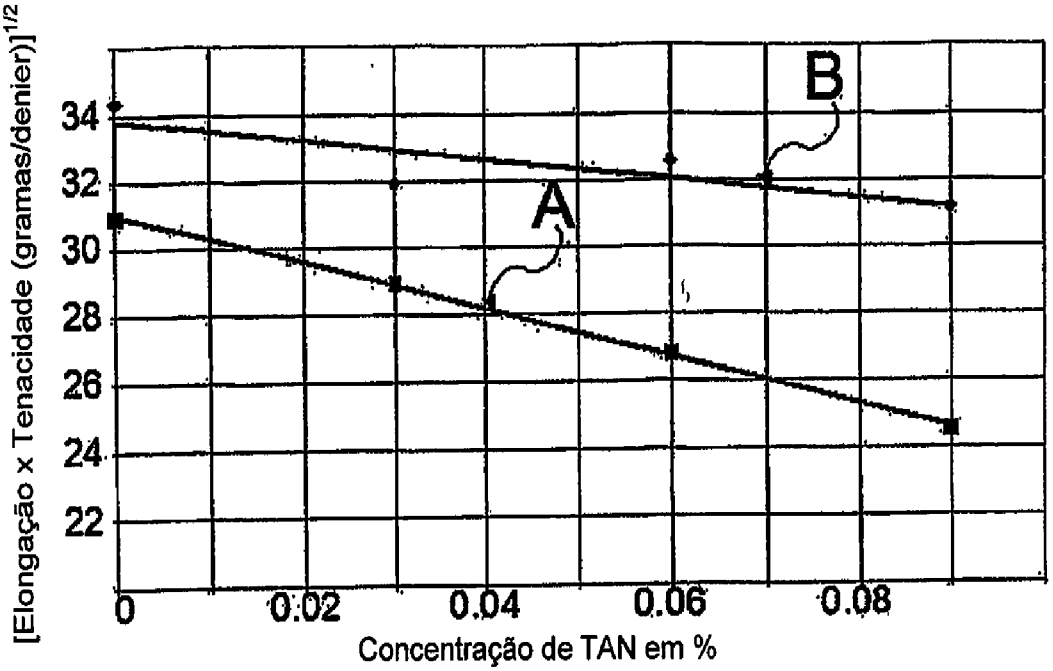

[Elongação x Tenacidade (gramas/denier)]^1/2
34
32
30
28
26
24
22
0
0.02
0.04
0.06
0.08
Concentração de TAN em %
A
B

Fig. 2

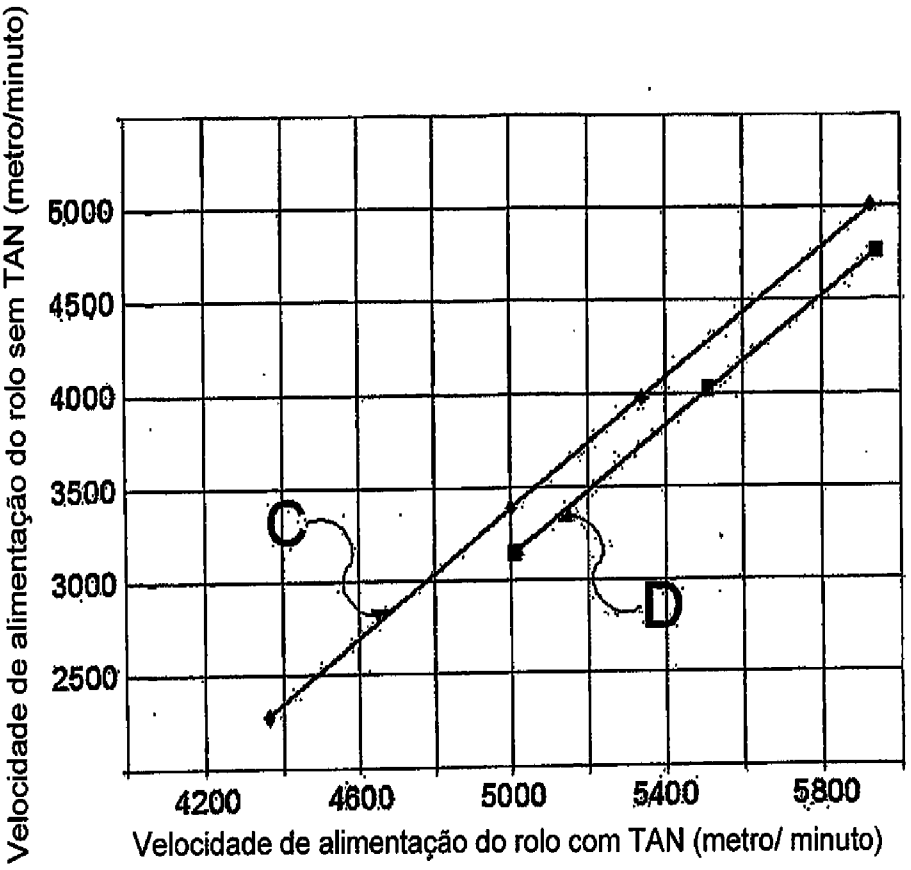

Velocidade de alimentação do rolo sem TAN (metro/minuto)
5000
4500
4000
3500
3000
2500
C
D
4200
4600
5000
5400
5800
Velocidade de alimentação do rolo com TAN (metro/ minuto)

Fig. 3

RESUMO

"PROCESSO PARA A FIAÇÃO DE UM FILAMENTO DE POLIAMIDA"

A presente invenção se refere a um processo para a fiação de um filamento de poliamida, e o fornecimento dos fios, que compreende as etapas de: fornecer o polímero de poliamida a uma extrusora de fusão; fornecer um composto de triamino capaz de ramificar o polímero de poliamida; carregar dito composto de triamino em dita extrusora de fusão em um ponto de injeção selecionado para fornecer um tempo de contato suficiente para dito composto de triamino e dito polímero de poliamida para formar um polímero fundido, fundir dito polímero de poliamida; e extrudar o polímero fundido para fornar um filamento de polímero de poliamida ramificado. Os fios de poliamida formados a partir de polímero 66 de náilon modificado possuem uma viscosidade relativa do ácido fórmico (RV) de 40 a 55, uma elongação de quebra de 60% a 100%, sendo um teor do composto de triamino de 0,01 a 0,10% em peso, sendo fornecido pelo processo que compreende adicionalmente uma razão de estiramento inferior a cerca de 2,0.