



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 220 148**

51 Int. Cl.:

D01F 6/60 (2006.01)

C08G 69/06 (2006.01)

C08G 69/30 (2006.01)

C08G 69/46 (2006.01)

D21F 7/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

86 Número de solicitud europea: **99971476 .9**

86 Fecha de presentación : **01.11.1999**

87 Número de publicación de la solicitud: **1137829**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **04.10.2001**

54

Título: **Filamentos de alta viscosidad relativa, y aparatos y procesos para fabricar escamas de poliamida de alta viscosidad relativa y los filamentos.**

30

Prioridad: **03.11.1998 US 106771 P**

45

Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **01.12.2004**

45

Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **01.02.2008**

45

Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **01.02.2008**

73

Titular/es:
E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
1007 Market Street
Wilmington, Delaware 19898, US

72

Inventor/es: **Schwinn, Glenn, Alan y**
West, Gary, Raymond

74

Agente: **Torner Lasalle, Elisabet**

ES 2 220 148 T5

DESCRIPCIÓN

Filamentos de alta viscosidad relativa, y aparatos y procesos para fabricar escamas de poliamida de alta viscosidad relativa y los filamentos.

5 Antecedentes de la invención**1. Ámbito de la invención**

10 Esta invención se refiere a aparatos y procesos para polimerizar en fase sólida escamas de poliamida adecuadas para ser usadas para hacer los filamentos industriales de alta viscosidad relativa (VR) tales como los destinados a ser usados en fieltros de papelerero, y a procesos para hacer los filamentos.

2. Descripción de la técnica afín

15 Los filamentos de poliamida industriales son usados en, entre otras cosas, hilos de cubiertas neumáticas, airbags, redes, cuerdas, telas de cintas transportadoras, fieltros, filtros, sedales de pesca y lonas alquitranadas y telas industriales. Cuando se las usa como fibras cortadas para fieltros de papelerero, las fibras deben tener en general buena resistencia a los agentes químicos y en general buena resistencia al desgaste (como p. ej. resistencia a la abrasión, al choque y la fatiga por flexión). Tales fieltros son a menudo expuestos a soluciones acuosas oxidantes que pueden acortar considerablemente la vida activa del fieltro.

20 A menudo se añaden estabilizadores a las poliamidas a fin de incrementar la resistencia a los agentes químicos. La cantidad de estabilizador que puede ser introducida es limitada, sin embargo, debido a la excesiva espumación que se produce durante la polimerización cuando los estabilizadores son añadidos a autoclaves o polimerizadores continuos (CPs).

25 Es también deseable hilar filamentos que tengan una alta viscosidad relativa para mejorar la resistencia a los agentes químicos y al desgaste debido a la abrasión, al choque y la flexión. Sin embargo, en el pasado, cuando el suministro de poliamida para tales filamentos está en forma de escamas de poliamida, a menudo resultaba difícil, cuando no imposible, obtener la deseada alta viscosidad relativa manteniendo al mismo tiempo la calidad del polímero, o sea p. ej. un bajo nivel de reticulación y/o ramificación.

30 Una manera de incrementar la viscosidad relativa es la consistente en incrementar la cantidad de catalizador durante la polimerización en una autoclave, en un polimerizador continuo (CP) o en otro sitio en el proceso, pero esto ocasiona problemas de elaboración y/o relativos al producto. Cuando los catalizadores son añadidos en grandes cantidades, pueden producirse dificultades por ejemplo similares a las que se dan con los estabilizadores. Además, las grandes cantidades de catalizadores en la autoclave pueden ocasionar una grave obstrucción de la abertura de inyección y complicaciones relativas a las temporizaciones de la inyección durante los ciclos en autoclave. Las grandes cantidades de catalizadores inyectadas al interior de los polimerizadores continuos plantean estrictas exigencias en cuanto a la capacidad de los equipos debido a los altos niveles de carga de agua.

35 En la Patente U.S. 5.236.652, Kidder describe un proceso de este tipo para fabricar fibras de poliamida destinadas a ser usadas como fibras cortadas para fieltros de papelerero. Este proceso comprende los pasos de (I) mezclar en estado de fusión escamas de poliamida con un concentrado de aditivo de poliamida que está hecho de una escama de poliamida y un aditivo seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de estabilizadores, catalizadores y mezclas de los mismos; y (II) extrusionar la mezcla mezclada en estado de fusión a través de una hilera para formar las fibras de elevada viscosidad relativa. Los procesos que añaden concentrado de catalizador a las escamas de poliamida, como es el caso del proceso de Kidder, requieren aparatos de alimentación especiales para aportar de manera dosificada el concentrado a las escamas, lo cual incrementa significativamente el gasto de ejecución de un proceso de este tipo. Además, la adición de altas concentraciones de catalizador a la poliamida a menudo redundan en dificultades de elaboración y/o de control del producto. Al usar altos niveles de catalizador en la poliamidas se corren riesgos de reticulación y/o ramificación de la fibra, y de mayor susceptibilidad al ataque químico.

40 Otra manera de incrementar la viscosidad relativa es la que pasa por la polimerización en fase sólida (SPP) del polímero. En la Patente U.S. 5.234.644, Schütze *et al.* describen un proceso de polimerización en fase sólida tras la hilatura para hacer fibras de poliamida de alta viscosidad relativa destinadas a ser usadas en telas de la maquinaria de fabricar papel. En este caso, en contraste con los anteriores procesos de fabricación de fibras cortadas, el proceso de polimerización en fase sólida tras la hilatura requiere un paso añadido tras haber sido hiladas las fibras con equipo de elaboración especial para incrementar la viscosidad relativa de las fibras. Este equipo especial añade un coste considerable al que debe hacer frente el fabricante, y el paso añadido tras la hilatura consume una adicional cantidad de tiempo para hacer las fibras. Además, resulta más difícil controlar con uniformidad las propiedades de las fibras cuando el paso de polimerización en fase sólida tras la hilatura es llevado a cabo en régimen discontinuo. Como se describe en el documento WO 98/23666, puede también usarse para incrementar la viscosidad relativa y el peso molecular de un polímero de poliamida un catalizador con contenido de fósforo en combinación con un gas exento de oxígeno caracterizado por un bajo punto de rocío. Se derivan de esta combinación ventajas funcionales y comerciales. El sistema descrito en el documento WO 98/23666 tiene dos lechos desecantes, pero los mismos no están conectados en serie. En lugar de ello, tan sólo uno de los mismos está en línea, mientras el otro está siendo regenerado. Por consiguiente, este sistema tiene ciertas desventajas funcionales.

ES 2 220 148 T5

Por consiguiente, hace mucho tiempo que hay necesidad de filamentos de poliamida de viscosidad relativa más alta que la de los que han venido siendo fabricados anteriormente, y de aparatos y procesos para fabricar los filamentos para usos industriales tales como el de la fabricación de fieltros de papelerero, sin que surjan problemas de elaboración y relativos al producto como los anteriormente descritos.

5

Estos y otros objetos de la invención quedarán claramente de manifiesto a la luz de la descripción siguiente.

Breve exposición de la invención

10 El proceso de la invención proporciona un filamento que está destinado a ser usado en fieltros de papelerero y comprende:

un polímero sintético de poliamida hilado por fusión;

15

una viscosidad relativa referida al ácido fórmico de al menos 140;

un denier de 2 a 80 (un decitex de 2,2 a 89);

20

una tenacidad de 4,5 gramos/denier a 7,0 gramos/denier (de 4,0 cN/dtex a 6,2 cN/dtex), siendo la tenacidad porcentual conservada

(I) de más de o igual a un 50% cuando se ha efectuado inmersión por espacio de 72 horas a 80°C en una solución acuosa de 1000 ppm de NaOCl,

25

(II) de más de o igual a un 50% cuando se ha efectuado inmersión por espacio de 72 horas a 80°C en una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 3%, o bien

(III) de más de o igual a un 75% cuando se ha efectuado calentamiento a 130°C por espacio de 72 horas.

30

La invención se refiere a un aparato para polimerizar en fase sólida escamas de polímero que tienen un catalizador de poliamidación dispersado dentro de las escamas y una viscosidad relativa referida al ácido fórmico de 40 a 60 a base de poner a las escamas en contacto con gas inerte prácticamente exento de oxígeno; comprendiendo dicho aparato:

un conjunto de polimerización en fase sólida para incrementar la viscosidad relativa de las escamas, teniendo el conjunto:

35

un recipiente con una entrada de escamas para admitir las escamas, una salida de escamas para retirar las escamas tras haber sido las mismas sometidas a polimerización en fase sólida, una entrada de gas para admitir el gas, y una salida de gas para descargar el gas; y

40

un sistema de gas para hacer que el gas circule a través de los intersticios entre las escamas en el recipiente, teniendo el sistema de gas:

un filtro para separar y retirar del gas el polvo y/o los finos de polímero,

45

un soplante de gas para hacer que circule el gas,

un calentador para calentar el gas, y

50

un primer conducto que conecta en serie y sucesivamente la salida de gas, el filtro, el soplante, el calentador y la entrada de gas; y

55

un sistema de secado regenerativo con dos lechos desecantes conectados en serie que está conectado en paralelo con el primer conducto entre el soplante y la entrada de gas, siendo el sistema de secado para disminuir la temperatura de punto de rocío de al menos una parte del gas circulante de forma tal que la temperatura de punto de rocío del gas en la entrada de gas es de no más de 20°C,

60

con lo cual tiene lugar una polimerización en estado sólido de las escamas que incrementa su viscosidad relativa referida al ácido fórmico mientras el gas circula a través de los intersticios entre las escamas estableciendo con ello contacto con las mismas en el recipiente a una temperatura de 120°C a 200°C por espacio de un periodo de tiempo de 4 horas a 24 horas, después de lo cual pueden ser retiradas por la salida de escamas escamas que tienen una viscosidad relativa referida al ácido fórmico de al menos 90.

65

La invención está también dirigida a un proceso para polimerizar en fase sólida escamas de polímero de poliamida que tienen un catalizador de poliamidación dispersado dentro de las escamas y una viscosidad relativa referida al ácido fórmico de 40 a 60 utilizando gas inerte prácticamente exento de oxígeno; comprendiendo dicho proceso los pasos de:

aportar las escamas de poliamida al interior de un recipiente de polimerización en fase sólida;

separar y retirar del gas el polvo y/o los finos de polímero;

ES 2 220 148 T5

secar al menos una parte del gas con un sistema de secado regenerativo con dos lechos desecantes conectados en serie de forma tal que el gas que entra en el recipiente tiene un punto de rocío de no más de 20°C;

calentar el gas hasta una temperatura de 120°C a 200°C;

hacer que el gas filtrado, secado y calentado circule a través de los intersticios de entre las escamas en el recipiente por espacio de un periodo de tiempo de 4 a 24 horas; y

retirar las escamas que tienen una viscosidad relativa referida al ácido fórmico de al menos 90.

La invención está además dirigida a un proceso de polimerización en fase de fusión de polímero para hacer filamentos destinados a ser usados para hacer fibras cortadas para fieltros de papelería; comprendiendo dicho proceso los pasos de:

aportar las escamas de poliamida a una temperatura de 120°C a 180°C al interior de una extrusora de fusión sin abertura de respiro, en la que las escamas son proporcionadas mediante el proceso de polimerización en fase sólida (SPP) de la invención, comprendiendo y presentando las escamas:

un polímero sintético de poliamida hilable por fusión,

una viscosidad relativa referida al ácido fórmico de 90 a 120, y

un catalizador de poliamidación dispersado dentro de las escamas;

fundir las escamas en la extrusora de fusión y extrusionar el polímero fundido a través de una salida de la extrusora de fusión pasándolo a una tubería de transporte en la que la temperatura del polímero fundido en la tubería de transporte a 5 pies (2,4 m) de la salida de la extrusora de fusión es de 290°C a 300°C;

transportar el polímero fundido a través de la tubería de transporte a al menos una hilera de al menos una máquina de hilar de forma tal que la temperatura en la tubería de transporte a 5 pies (2,4 m) de la hilera, que es al menos una, es de 292°C a 305°C, con un tiempo de permanencia en la extrusora de fusión y en la tubería de transporte de 3 a 15 minutos; e

hilar el polímero fundido a través de la hilera, que es al menos una, formando una pluralidad de filamentos que tienen una viscosidad relativa referida al ácido fórmico de al menos 140.

Breve descripción de los dibujos

Podrá comprenderse más plenamente la invención a la luz de la siguiente descripción detallada de la misma en conexión con los dibujos acompañantes que se describen de la manera siguiente:

La Figura 1 es una ilustración esquemática de un aparato para polimerizar en fase sólida escamas de polímero.

La Figura 2 es una ilustración esquemática de un sistema de secado regenerativo con dos lechos desecantes conectados en serie que está ajustado para funcionar en un primer modo.

La Figura 3 es una ilustración esquemática del sistema de secado regenerativo con dos lechos desecantes conectados en serie que está ajustado para funcionar en un segundo modo.

La Figura 4 es una ilustración esquemática de una parte de un proceso de fabricación de fibra en la que las escamas son aportadas a una extrusora de fusión sin abertura de respiro y son fundidas y extrusionadas y la masa fundida extrusionada es pasada a una tubería de transporte y es transportada a través de la tubería de transporte a al menos una hilera y es ahí hilada en forma de filamentos, se hace que los filamentos converjan para formar cables, y dichos cables son puestos en un contenedor de almacenamiento.

La Figura 5 es una ilustración esquemática de una parte de un proceso de fabricación de fibra en la que los cables son retirados de los de una pluralidad de contenedores de almacenamiento, son combinados para formar una banda de cables, y son estirados, rizados y cortados para formar fibras cortadas rizadas.

La Figura 6 es una ilustración esquemática de un aparato para llevar a cabo un ensayo de abrasión de la fibra como aquí se describe.

La Figura 7 es una ilustración esquemática de un aparato para llevar a cabo un ensayo de fatiga por flexión de la fibra como aquí se describe.

Descripción de la(s) realización(ones) preferida(s)

A lo largo de toda la siguiente descripción detallada, los caracteres de referencia similares hacen referencia a elementos similares en todas las figuras de los dibujos.

La invención está dirigida a un proceso para proporcionar filamentos industriales de alta viscosidad relativa (VR) tales como los destinados a ser usados en fieltros de papelería y en otras aplicaciones de las fibras cortadas. La invención está además dirigida a aparatos y procesos de polimerización en fase sólida (SPP) de escamas de poliamida que son adecuadas para ser usadas en procesos tales como los de refundir las escamas e hilar a continuación los filamentos industriales de alta viscosidad relativa. En el sentido en el que se la utiliza en la presente, la expresión “polimerización en fase sólida” o “SPP” significa incrementar la viscosidad relativa del polímero estando el mismo en estado sólido. Asimismo a efectos de la presente, se considera que incrementar la viscosidad relativa del polímero es sinónimo de incrementar el peso molecular del polímero. La invención está también dirigida a procesos de polimerización en fase de fusión (MPP) de polímero fundido para hacer los filamentos. En el sentido en el que se la utiliza en la presente, la expresión “polimerización en fase de fusión” o “MPP” significa incrementar la viscosidad relativa (o el peso molecular) del polímero estando el mismo en estado líquido.

Filamentos Industriales de Alta Viscosidad Relativa

Los filamentos industriales de alta viscosidad relativa proporcionados por el proceso de la invención comprenden un polímero sintético de poliamida hilado por fusión y presentan una viscosidad relativa referida al ácido fórmico de al menos aproximadamente 140, un denier de aproximadamente 2 a aproximadamente 80 (un decitex de aproximadamente 2,2 a aproximadamente 88) y una tenacidad de aproximadamente 4,0 gramos/denier a aproximadamente 7,0 gramos/denier (de aproximadamente 3,5 cN/dtex a aproximadamente 6,2 cN/dtex). Además, la tenacidad porcentual conservada de los filamentos (I) es de más de o igual a aproximadamente un 50% cuando se ha efectuado inmersión por espacio de 72 horas a 80°C en una solución acuosa de 1000 ppm de NaOCl, (II) es de más de o igual a aproximadamente un 50% cuando se ha efectuado inmersión por espacio de 72 horas a 80°C en una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 3%, o (III) es de más de o igual a aproximadamente un 75% cuando se ha efectuado calentamiento a 130°C por espacio de 72 horas.

En el sentido en el que se la utiliza en la presente, la expresión “filamento industrial” significa un filamento que tiene una viscosidad relativa referida al 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 a aproximadamente 11,0 gramos/denier (de aproximadamente 3,5 cN/dtex a aproximadamente 9,7 cN/dtex).

El polímero que es adecuado para ser usado en esta invención consta de polímero sintético hilable por fusión o hilado por fusión. Los polímeros pueden incluir homopolímeros de poliamida, copolímeros de poliamida y mezclas de los mismos que sean predominantemente alifáticos, es decir que en los mismos están unidas a dos anillos aromáticos las de menos de un 85% de las uniones amida del polímero. Pueden usarse según la invención polímeros de poliamida de los que son muy usados, tales como poli(hexametilenoadipamida), que es nilón 6,6, y poli(e-caproamida), que es nilón 6, y sus copolímeros y mezclas. Otros polímeros de poliamida que pueden ser usados ventajosamente son el nilón 12, el nilón 4,6, el nilón 6,10, el nilón 6,12, el nilón 12,12 y sus copolímeros y mezclas. Son ilustrativas de las poliamidas y copoliamidas que pueden ser empleadas en el proceso de esta invención las descritas en las Patentes U.S. 5.077.124, 5.106.946 y 5.139.729 (concedida cada una de ellas a Cofer *et al.*) y las mezclas de polímeros de poliamida que describe Gutmann en Chemical Fibers International, páginas 418-420, Volumen 46, diciembre de 1996.

Los filamentos pueden incluir uno o varios catalizadores de poliamidación. Los catalizadores de poliamidación que son adecuados para ser usados en un proceso de polimerización en fase sólida (SPP) y/o en un proceso de polimerización en fase de (re) fusión (MPP) que puede ser ejecutado para hacer los filamentos son compuestos de fósforo con contenido de oxígeno que incluyen los descritos en Curatolo *et al.*, Patente U.S. 4.568.736, tales como ácido fosforoso; ácido fosfónico; ácidos fosfónicos alquilsustituídos y arilsustituídos; ácido hipofosforoso; ácidos fosfónicos alquilsustituídos, arilsustituídos y alquil/arilsustituídos; y ácido fosfórico; así como los alquilésteres, arilésteres y alquilariésteres, las sales metálicas, las sales amónicas y las sales alquilamónicas de estos distintos ácidos con contenido de fósforo. Los ejemplos de catalizadores adecuados incluyen $X(CH_2)_nPO_3R_2$, donde X es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de 2-piridilo, $-NH_2$, NHR' y $N(R')_2$, $n = 2$ a 5, y R y R' son independientemente H o alquilo; el ácido 2-aminoetilfosfónico, el tolifosfinato potásico o el ácido fenilfosfínico. Los catalizadores preferidos incluyen el ácido 2-(2'-piridil)etilfosfónico, y sales en forma de hipofosfitos metálicos, incluyendo el hipofosfito sódico y el hipofosfito manganoso. Puede ser ventajoso añadir una base tal como un bicarbonato de metal alcalino con el catalizador para minimizar la degradación térmica, como se describe en Buzinkai *et al.*, Patente U.S. 5.116.919.

Es dispersada en los filamentos una cantidad efectiva del (de los) catalizador(es). El catalizador es en general añadido, y está por consiguiente presente, en una cantidad de aproximadamente 0,2 moles a aproximadamente 5 moles por millón de gramos, mpmg, de poliamida (típicamente de poco más o menos 5 ppm a 155 ppm sobre la base de la poliamida). Preferiblemente, el catalizador es añadido en una cantidad de aproximadamente 0,4 moles a aproximadamente 0,8 moles por millón de gramos, mpmg, de poliamida (de aproximadamente 10 ppm a 20 ppm sobre la base de la poliamida). Esta gama de cantidades proporciona velocidades de polimerización en fase sólida y/o de polimerización en fase de fusión que son unas velocidades que resultan comercialmente útiles bajo las condiciones de la presente invención, siendo al mismo tiempo minimizados los efectos perjudiciales que pueden producirse cuando el catalizador es usado a niveles más altos, como es por ejemplo el caso del incremento de la presión en el grupo de hilatura durante la hilatura subsiguiente.

Para una efectiva polimerización en fase sólida, es necesario que el catalizador esté dispersado en las escamas de poliamida. Un método que resulta particularmente conveniente para añadir el catalizador de poliamidación es el de

ES 2 220 148 T5

prever el catalizador en una solución de ingredientes de polímero en la cual es iniciada la polimerización, como p. ej. mediante adición a una solución salina tal como la solución de adipato hexametilendiamónico que es usada para hacer el nilón 6,6.

5 Los filamentos pueden opcionalmente contener las habituales pequeñas cantidades de aditivos tales como plastificantes, deslustrantes, pigmentos, colorantes, fotoestabilizadores, termoestabilizadores y/o estabilizadores contra la oxidación, agentes antiestáticos para reducir la electricidad estática, aditivos para modificar la teñibilidad, agentes para modificar la tensión superficial, etc.

10 Los filamentos tienen una viscosidad relativa al ácido fórmico de al menos aproximadamente 140. (Esto se traduce en un peso molecular de al menos 25.000 como peso molecular medio en número). Más preferiblemente, los filamentos tienen una viscosidad relativa referida al ácido fórmico de aproximadamente 140 a aproximadamente 190. Con la máxima preferencia, los filamentos tienen una viscosidad relativa referida al ácido fórmico de aproximadamente 145 a aproximadamente 170. En el sentido en el que se la utiliza en la presente, la expresión “viscosidad relativa referida al ácido fórmico de las poliamidas” se refiere a la relación entre las viscosidades de la solución y del disolvente medidas en un viscosímetro capilar a 25°C. El disolvente es ácido fórmico que contiene un 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 Método de Ensayo D 789 de las Normas ASTM. Preferiblemente, las viscosidades relativas referidas al ácido fórmico son determinadas en los filamentos tras la hilatura química y antes del estirado, y se las puede llamar viscosidades relativas referidas al ácido fórmico de las fibras tras la hilatura química. La viscosidad relativa de los filamentos de poliamida puede disminuir de aproximadamente un 3% a aproximadamente un 7% tras el estirado con las relaciones de estirado que aquí se describen, pero la viscosidad relativa de los filamentos tras el estirado será prácticamente igual a las viscosidades relativas de la fibra tras la hilatura química. La determinación de la viscosidad relativa referida al ácido fórmico de un filamento tras la hilatura química es más precisa que la determinación de la viscosidad relativa referida al ácido fórmico de un filamento tras el estirado. En atención a ello, a los efectos de la presente se indican las viscosidades relativas de las fibras tras la hilatura química, y se considera que las mismas constituyen una razonable estimación de las viscosidades relativas de las fibras tras el estirado. La viscosidad relativa de los filamentos que puede ser alcanzada con esta invención es superior a la que es posible con los procesos del estado de la técnica.

25 Una vez estirados, los filamentos tienen un denier por filamento (dpf) de aproximadamente 2 a aproximadamente 80 (un dtex por filamento de aproximadamente 2,2 a aproximadamente 89). Estos deniers son preferiblemente deniers medidos sobre la base del Método de Ensayo D 1577 de las Normas ASTM.

30 Una vez estirados, los filamentos tienen una tenacidad de aproximadamente 4,0 gramos/denier a aproximadamente 7,0 gramos/denier (de aproximadamente 3,5 cN/dtex a aproximadamente 6,2 cN/dtex). Preferiblemente, los filamentos tienen una tenacidad de aproximadamente 4,5 gramos/denier a aproximadamente 6,5 gramos/denier (de aproximadamente 4,0 cN/dtex a aproximadamente 5,7 cN/dtex). Además, la tenacidad porcentual conservada de los filamentos (I) es de más de o igual a aproximadamente un 50% cuando se ha efectuado inmersión por espacio de 72 horas a 80°C en una solución acuosa de 1000 ppm de NaOCl, (II) es de más de o igual a aproximadamente un 50% cuando se ha efectuado inmersión por espacio de 72 horas a 80°C en una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 3%, o (III) es de más de o igual a aproximadamente un 75% cuando se ha efectuado calentamiento a 130°C por espacio de 72 horas. Se prefiere más que los filamentos tengan una tenacidad porcentual conservada que sea de más de aproximadamente un 50% cuando se ha efectuado inmersión por espacio de 72 horas a 80°C en una solución acuosa de 1000 ppm de NaOCl. Se prefiere en grado sumo que los filamentos tengan una tenacidad porcentual conservada que (I) sea de más de aproximadamente un 50% cuando se ha efectuado inmersión por espacio de 72 horas a 80°C en una solución acuosa de 1000 ppm de NaOCl, (II) sea de más de aproximadamente un 50% cuando se ha efectuado inmersión por espacio de 72 horas a 80°C en una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 3%, y (III) sea de más de aproximadamente un 75% cuando se ha efectuado calentamiento a 130°C por espacio de 72 horas.

35 En el sentido en el que se le utiliza en la presente, el vocablo “filamento” está definido como un cuerpo macroscópicamente homogéneo y relativamente flexible que tiene una alta relación de longitud a anchura a través del área de su sección transversal que es perpendicular a su longitud. La sección transversal del filamento puede presentar cualquier forma, pero es típicamente circular. El vocablo “fibra” que es usado aquí es intercambiable con el vocablo “filamento”.

40 Los filamentos pueden tener cualquier longitud. Los filamentos pueden ser cortados en forma de fibras cortadas que tengan una longitud de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 5 pulgadas (de aproximadamente 3,8 cm a aproximadamente 12,7 cm).

45 La fibra cortada puede ser recta (es decir, no rizada) o rizada presentando un rizado en diente de sierra a lo largo de la misma, con una frecuencia de rizado (o de doblamiento repetido) de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 18 ondulaciones por pulgada (de aproximadamente 1,4 a aproximadamente 7,1 ondulaciones por cm).

Aparato y Proceso de Polimerización en Fase Sólida de Escamas de Polímero

50 La invención está dirigida a un aparato de polimerización en fase sólida 10 y a un proceso de polimerización en fase sólida para la polimerización en fase sólida de escamas hechas del polímero que es adecuado para ser usado para hacer los filamentos.

ES 2 220 148 T5

Las escamas de polímero pueden ser preparadas usando métodos de polimerización discontinua o continua que son conocidos en la técnica, pueden ser nodulizadas, y pueden ser a continuación aportadas al aparato de polimerización en fase sólida 10. Como se ilustra en la Figura 1, un ejemplo típico es el de almacenar una solución/mezcla de sal de poliamida en un recipiente 2 de almacenamiento de sal. La solución/mezcla de sal es aportada del recipiente de almacenamiento 2 a un polimerizador 4 tal como un polimerizador continuo o una autoclave de funcionamiento discontinuo. Pueden ser añadidos simultáneamente con la solución/mezcla de sal o bien por separado los deseados aditivos anteriormente mencionados más al menos uno de los catalizadores de poliamidación anteriormente mencionados. En el polimerizador 4, la solución/mezcla de sal de poliamida es calentada bajo presión en una atmósfera inerte prácticamente exenta de oxígeno, como es sabido en la técnica. La solución/mezcla de sal de poliamida es polimerizada siendo así transformada en polímero fundido que es extrusionado desde el polimerizador 4, por ejemplo en forma de un cabo. El cabo de polímero extrusionado es enfriado siendo así convertido en un cabo de polímero sólido que es aportado a un nodulizador 6 que corta, moldea o granula el polímero transformándolo en escamas.

Otros vocablos que son usados para aludir a estas “escamas” incluyen los “nódulos” y “gránulos”. Los de la mayoría de los tamaños y formas de escasas convencionales son adecuados para ser usados en la presente invención. Un tamaño y una forma típicos son los que consisten en una forma de almohadilla que tiene unas dimensiones de aproximadamente 3/8 de pulgada (9,5 mm) por 3/8 de pulgada (9,5 mm) por 0,1 pulgadas (0,25 mm). Como alternativa, son convenientes escamas con forma de cilindros rectos que tienen unas dimensiones de aproximadamente 90 milésimas de pulgada por 90 milésimas de pulgada (2,3 mm por 2,3 mm). Por consiguiente, debe entenderse que la poliamida puede ser conformada y aportada al interior del aparato de polimerización en fase sólida 10 en otras formas particuladas distintas de las escamas, y que todas esas formas particuladas se prestan a ser sometidas al proceso de polimerización en fase sólida mejorado de la presente invención.

Las escamas de polímero tienen uno o varios de los catalizadores de poliamidación anteriormente mencionados dispersados dentro de las escamas. Las escamas tienen una viscosidad relativa referida al ácido fórmico de aproximadamente 40 a aproximadamente 60. (Esto se traduce en una gama de pesos moleculares de aproximadamente un peso molecular medio en número de 10.000 a aproximadamente un peso molecular medio en número de 14.000). Más preferiblemente, las escamas tienen una viscosidad relativa referida al ácido fórmico de aproximadamente 40 a aproximadamente 50. Con la máxima preferencia, dichas escamas tienen una viscosidad relativa referida al ácido fórmico de aproximadamente 45 a aproximadamente 50. Además, las escamas pueden contener cantidades variables de agua absorbida.

El aparato de polimerización en fase sólida 10 comprende un conjunto de polimerización en fase sólida 12 y un sistema 14 de secado regenerativo con dos lechos desecantes conectados en serie. El conjunto de polimerización en fase sólida 12 tiene un recipiente de polimerización en fase sólida 16 y un sistema de gas 18.

El recipiente de polimerización en fase sólida 16, también conocido en la técnica como acondicionador de escamas, tiene una entrada de escamas 20 para admitir las escamas, una salida de escamas para retirar las escamas tras haber sido las mismas polimerizadas en fase sólida en el recipiente de polimerización en fase sólida 16, una entrada de gas 24 para admitir el gas circulante, y una salida de gas 26 para descargar el gas. La entrada de escamas 20 está en la parte superior del recipiente de polimerización en fase sólida 16. La salida de escamas 22 está en el fondo del recipiente de polimerización en fase sólida 16. La entrada de gas 24 está situada hacia el fondo del recipiente de polimerización en fase sólida 16; mientras que la salida de gas 26 está situada hacia la parte superior del recipiente de polimerización en fase sólida 16. Las escamas pueden ser aportadas en forma de una carga de una vez, o bien pueden ser aportadas continuamente al interior de la entrada de escamas 20 del aparato de polimerización en fase sólida 10. Las escamas pueden ser aportadas al interior del aparato de polimerización en fase sólida 10 a temperatura ambiente, o bien habiendo sido precalentadas. En una realización preferida, el recipiente de polimerización en fase sólida 16 puede contener hasta aproximadamente 15.000 libras (6.800 kilogramos) de las escamas.

El sistema de gas 18 es para hacer que un gas inerte prácticamente exento de oxígeno, tal como nitrógeno, argón o helio, circule entrando por la entrada de gas 24 y a través de los intersticios entre las escamas, estableciendo con ello contacto con las mismas, en el recipiente de polimerización en fase sólida 16, y saliendo a continuación por la salida de gas 26. Así, el gas circula hacia arriba a través del recipiente de polimerización en fase sólida 16 en contracorriente con respecto a la dirección del flujo de escamas cuando en el proceso se aportan continuamente escamas a través de la entrada de escamas 20 y se retiran continuamente escamas por la salida de escamas 22 del recipiente de polimerización en fase sólida 16. El gas preferido es nitrógeno. Pueden usarse también atmósferas que contengan otros gases, como por ejemplo nitrógeno que contenga bajos niveles de dióxido de carbono. En el sentido en el que se la utiliza en la presente invención, la expresión “gas prácticamente exento de oxígeno” se refiere a un gas que contiene a lo sumo aproximadamente 5000 ppm de oxígeno cuando está destinado a ser usado a temperaturas del orden de 120°C, o a un gas que contiene a lo sumo aproximadamente 500 ppm de oxígeno para aplicaciones a temperaturas cercanas a los 200°C, o incluso a un gas que contiene cantidades de oxígeno tan pequeñas como las del orden de unos pocos cientos de ppm de oxígeno para algunas aplicaciones muy sensibles a la oxidación.

El sistema de gas 18 tiene un filtro 28 para separar y retirar del gas el polvo y/o los finos de polímero, un soplante de gas 30 para hacer que circule el gas, un calentador 32 para calentar el gas, y un primer conducto 34 que conecta en serie y sucesivamente la salida de gas 26, el filtro 28, el soplante 30, el calentador 32 y la entrada de gas 24.

ES 2 220 148 T5

El filtro 28 retira el polvo fino que consta en general de oligómeros volátiles que han sido retirados de las escamas y posteriormente se han separado por precipitación al enfriarse el gas. Un adecuado filtro 28 es un separador ciclónico de particulados que hace que el gas circulante incida en una placa haciendo que se separen los sólidos, tal como se describe en las páginas 20-81 a 20-87 del Chemical Engineers' Handbook, Quinta Edición, de Robert H. Perry y Cecil H. Chilton, McGraw-Hill Book Company, NY, NY, publicado en 1973. Como alternativa, filtros de nominalmente 40 micras o menos son suficientes para retirar el polvo fino que puede ser generado en el proceso. Se prefiere retirar los oligómeros volátiles antes de que el gas pase a través de los lechos desecantes del sistema de secado 14, puesto que los mismos pueden constituir un peligro de incendio durante la regeneración del desecante.

Preferiblemente, el soplante 30 está adaptado para forzar la circulación de una cantidad prácticamente constante del gas por unidad de tiempo a través del recipiente de polimerización en fase sólida 16 manteniendo una presión del gas en el sistema de secado 14 de aproximadamente 2 psig (psig = presión efectiva en libras/pulgada²) a aproximadamente 10 psig (de aproximadamente 14 kilopascales a aproximadamente 70 kilopascales), y para mantener el flujo de gas y la presión positiva en el recipiente de polimerización en fase sólida 16. El soplante 30 puede calentar el gas circulante hasta varios grados Celsius o más, en dependencia de la marca y del modelo de soplante 30 que se use. En una realización preferida, el soplante 30 está adaptado para hacer que el gas circule a través del recipiente de polimerización en fase sólida 16 a razón de aproximadamente 800 a aproximadamente 1800 pies cúbicos por minuto en condiciones estándar especificadas de temperatura y presión (de aproximadamente 23 metros cúbicos por minuto a aproximadamente 51 metros cúbicos por minuto). El flujo de gas es mantenido a un nivel lo suficientemente bajo como para evitar la fluidización de las escamas.

El calentador 32 está adaptado para calentar el gas en el recipiente de polimerización en fase sólida 16 hasta una temperatura de aproximadamente 120°C a aproximadamente 200°C, preferiblemente de poco más o menos 145°C a poco más o menos 190°C, y con la máxima preferencia, hasta una temperatura de aproximadamente 150°C a aproximadamente 180°C. El gas es en general calentado para aportar la energía térmica para calentar las escamas. En la entrada de gas 24, las temperaturas de menos de aproximadamente 120°C requieren que el tiempo de permanencia de las escamas en el recipiente de polimerización en fase sólida 16 sea demasiado largo y/o requieren el uso de recipientes de polimerización en fase sólida de gran tamaño en contra de lo que es deseable. Las temperaturas de más de 200°C en la entrada del gas pueden redundar en degradación térmica y aglomeración de las escamas. La temperatura del gas que sale del recipiente de polimerización en fase sólida 16 por la salida de gas 26 puede ser de 100°C o menos, requiriendo un recalentamiento mediante el calentador 32 antes de la reentrada en el recipiente de polimerización en fase sólida 16.

El sistema 14 de secado regenerativo con dos lechos desecantes conectados en serie está conectado en paralelo con el primer conducto 34 entre el soplante 30 y la entrada de gas 24. El sistema de secado 14 es para secar el gas circulante que incrementa la remoción de agua de las escamas en el recipiente de polimerización en fase sólida 16. La remoción de agua hace a su vez que la reacción de condensación de las escamas de poliamida alcance una viscosidad relativa más alta. Por consiguiente, el sistema de secado 14 es para secar y reducir la temperatura de punto de rocío de al menos una parte del gas circulante de forma tal que la temperatura de punto de rocío del gas en la entrada de gas 24 sea de no más de aproximadamente 20°C. Más preferiblemente, la temperatura de punto de rocío del gas en la entrada de gas 24 es de aproximadamente -20°C a aproximadamente 20°C. Con la máxima preferencia, la temperatura de punto de rocío del gas en la entrada de gas 24 es de aproximadamente 5°C a aproximadamente 20°C. La temperatura de punto de rocío del gas que sale del recipiente de polimerización en fase sólida 16 por la salida de gas 26 puede ser de más de 30°C y con necesidad de secado. La parte del gas que es pasada a través del sistema de secado 14 puede ser hasta un 100% de la totalidad de la corriente de gas a la que se hace circular a través del recipiente de polimerización en fase sólida 16. No obstante, si es derivado haciéndolo pasar a través del sistema de secado 14 menos del 100% de la totalidad de la corriente de gas, la temperatura de punto de rocío en la entrada de gas 24 puede ser entonces controlada con mayor precisión con un sistema de secado de menor capacidad, y por consiguiente más económico. Además, el ajuste de la parte del gas que se seca permite un control cuantitativo de precisión para seleccionar y controlar la viscosidad relativa de las escamas que son retiradas del recipiente de polimerización en fase sólida 16. Tales ajustes proporcionan unos medios útiles para producir escamas de viscosidad relativa uniforme. Por consiguiente, se prefiere más que la parte del gas que es pasada a través del sistema de secado 14 sea de aproximadamente un 50% a aproximadamente un 100% de la totalidad de la corriente de gas que circula a través del recipiente de polimerización en fase sólida 16. Con la máxima preferencia, la parte del gas que es pasada a través del sistema de secado 14 es de aproximadamente un 70% a aproximadamente un 90% de la totalidad de la corriente de gas que circula a través del recipiente de polimerización en fase sólida 16.

Preferiblemente, el sistema de secado 14 está conectado en paralelo con el primer conducto 34 y entre el soplante 30 y el calentador 32. Puede haber una válvula ajustable 36 conectada en el primer conducto 34 entre el soplante 30 y el calentador 32. El sistema de secado 14 puede estar entonces conectado en paralelo con la válvula ajustable 36.

El sistema de secado 14 comprende una primera válvula 38 opcional, un caudalímetro 40 para gas opcional, una segunda válvula 42 opcional, un secador regenerativo 50 con dos lechos desecantes conectados en serie, una tercera válvula 52 opcional, una cuarta válvula 54 opcional, y un segundo conducto 56 que interconecta sucesivamente el primer conducto 34 (preferiblemente entre el soplante 30 y la válvula ajustable 36), la primera válvula 38 opcional, el caudalímetro 40 para gas opcional, la segunda válvula 42 opcional, el secador regenerativo 50 con dos lechos desecantes conectados en serie, la tercera válvula 52 opcional, la cuarta válvula 54 opcional y el primer conducto 34 (preferiblemente entre la válvula ajustable 36 y el calentador 32). Las válvulas primera y cuarta 38, 54 son útiles si se desea sacar al sistema de secado 14 fuera del circuito de elaboración continua para efectuar trabajos de mantenimiento.

ES 2 220 148 T5

Como tales, las válvulas primera y cuarta 38, 54 pueden ser, por ejemplo, válvulas manuales de mariposa que estén diseñadas para ser usadas ya sea en una posición de plena apertura o bien en una posición de pleno cierre. Las válvulas segunda y tercera 42, 52 son útiles si se desea aislar al secador 50 del resto del sistema de secado 14 para proceder al mantenimiento o a la sustitución del secador 50. Las válvulas segunda y tercera 42, 52 pueden ser, por ejemplo, válvulas manuales de aislamiento.

La Figura 2 es una ilustración esquemática de una realización preferida del secador regenerativo 50 con dos lechos desecantes conectados en serie ajustado para funcionar en un primer modo. El secador 50 comprende una primera tubería de gas 61, una segunda tubería de gas 62, una tercera tubería de gas 63, una cuarta tubería de gas 64, una quinta tubería de gas 65, una sexta tubería de gas 66 y una séptima tubería de gas 67. Cada una de las tuberías de gas primera, segunda, tercera y cuarta 61-64 contiene una primera válvula de solenoide 71-74 y una segunda válvula de solenoide 81-84. La quinta tubería 65 interconecta una primera unión 90 de la primera tubería 61 y la segunda tubería 62 y una primera unión 92 de la tercera tubería 63 y la cuarta tubería 64. Está conectado en la quinta tubería 65 un primer lecho desecante 94. La sexta tubería 66 interconecta una segunda unión 96 de la primera tubería 61 y la segunda tubería 62 y una segunda unión 98 de la tercera tubería 63 y la cuarta tubería 64. Está conectado en la sexta tubería 66 un segundo lecho desecante 100. La séptima tubería 67 conecta sucesivamente la tercera tubería 63 entre su primera válvula de solenoide 73 y su segunda válvula de solenoide 83, un condensador de enfriamiento 102, un filtro 104 para líquido, y la cuarta tubería 64 entre su primera válvula de solenoide 74 y su segunda válvula de solenoide 84. Tuberías de drenaje 106 están conectadas al condensador 102 y al filtro 104 para líquido, para permitir el drenaje del líquido. Puede estar situada una válvula 108 para cerrar temporalmente las tuberías de drenaje 106 cuando se desee. Un extremo 106 del segundo conducto 56 está conectado a la segunda tubería 62 entre su primera válvula de solenoide 72 y su segunda válvula de solenoide 82. Otro extremo 108 del segundo conducto 56 está conectado a la primera tubería 61 entre su primera válvula de solenoide 71 y su segunda válvula de solenoide 81. Después de la conexión del extremo 108 del segundo conducto 56 con la primera tubería 61, el segundo conducto 56 conecta a su vez un opcional instrumento 110 de medición de la temperatura de punto de rocío para medir la humedad del gas, un filtro de partículas opcional 112, y a continuación la segunda válvula de aislamiento 52 opcional. La primera tubería de gas 61 está conectada en las uniones 90 y 96 en paralelo con la segunda tubería de gas 62. La tercera tubería de gas 63 está conectada en las uniones 92 y 98 en paralelo con la cuarta tubería de gas 64.

En el primer modo, que está ilustrado en la Figura 2, de ser necesario se ajusta la válvula ajustable 36 para hacer que al menos una parte de la totalidad del gas circulante pase a través de la válvula 38 del segundo conducto 56 hacia el secador 50. Además, en el primer modo están abiertas todas las primeras válvulas de solenoide 71-74 y están cerradas todas las segundas válvulas de solenoide 81-84. En este modo, el soplante 30 produce una circulación forzada del gas sucesivamente a través del segundo conducto 56, de la primera válvula de solenoide 72 en la segunda tubería 62, del primer lecho desecante 94, de la primera válvula de solenoide 73 en la tercera tubería 63, del condensador 102, del filtro 104 para líquido, de la primera válvula de solenoide 74 en la cuarta tubería 64, del segundo lecho desecante 100, de la primera válvula de solenoide 71 en la primera tubería 61, del opcional instrumento 110 de medición de la temperatura de punto de rocío y del resto del segundo conducto 56 y de regreso al primer conducto 34. De esta manera, en el primer modo el primer lecho desecante 94 y el segundo lecho desecante 100 están conectados para funcionar en serie entre sí. En otras palabras, ambos lechos 94, 100 están en línea al mismo tiempo por cuanto que el calor residual del gas circulante seca y con ello regenera al primer lecho desecante 94 al pasar el gas caliente a través del primer lecho desecante 94 mientras el segundo lecho desecante 100 seca el gas que ha sido ya considerablemente secado por el condensador 102 que enfría el gas y separa y retira líquido del gas. El filtro 104 para líquido retira del gas las pequeñas gutículas de líquido restantes. Estando ya regenerado, el segundo lecho desecante 100 absorbe líquido retirando del gas aún más líquido, reduciendo su temperatura de punto de rocío hasta un valor tan bajo como el de menos 40°C.

Tras haber transcurrido un periodo de tiempo establecido, cuando el primer lecho desecante 90 ha sido secado por el calor del gas y el segundo lecho desecante 100 deviene saturado o por lo demás necesita regeneración debido al líquido que ha estado absorbiendo, un operario o un controlador automático (no ilustrado) hace que se cierren las primeras válvulas de solenoide 71-74 y hace que se abran las segundas válvulas de solenoide 81-84. Este segundo modo de funcionamiento está ilustrado en la Figura 3. En este modo, el soplante 30 produce una circulación forzada del gas sucesivamente a través del segundo conducto 56, de la segunda válvula de solenoide 82 en la segunda tubería 62, del segundo lecho desecante 100, de la segunda válvula de solenoide 83 en la tercera tubería 63, del condensador 102, del filtro 104 para líquido, de la segunda válvula de solenoide 84 en la cuarta tubería 64, del primer lecho desecante 94, de la segunda válvula de solenoide 81 en la primera tubería 61, del opcional instrumento 110 de medición de la temperatura de punto de rocío y del resto del segundo conducto 56 y de regreso al primer conducto 34. De esta manera, en el segundo modo el primer lecho desecante 94 y el segundo lecho desecante 100 están también conectados para trabajar en serie entre sí, pero en una dirección del flujo de gas contraria a la del primer modo de funcionamiento. En el segundo modo, el calor residual del gas circulante seca y con ello regenera al segundo lecho desecante 100 al pasar el gas caliente a través del segundo lecho desecante 100. El condensador 102 seca el gas enfriándolo y separando y retirando líquido del gas. El filtro 104 para líquido retira del gas las pequeñas gutículas de líquido restantes. Habiendo sido ya regenerado en el primer modo de funcionamiento, en el segundo modo el primer lecho desecante 94 absorbe líquido retirando del gas aún más líquido.

Mediante el aprovechamiento del calor residual del gas circulante para regenerar uno de los lechos desecantes 94, 100 mientras el otro está siendo usado para secar el gas se elimina la necesidad de sacar a un lecho fuera del circuito para regenerarlo con un equipo aparte que incluirá elementos tales como un filtro, un soplante y un calentador. Como

ES 2 220 148 T5

resultado de ello, la presente invención permite lograr un ahorro de dinero y de recursos en comparación con tales sistemas que deben funcionar fuera del circuito.

El primer lecho desecante 94 y el segundo lecho desecante 100 contienen un tamiz molecular absorbente tal como aluminosilicato sódico, aluminosilicato de sodio y potasio y aluminosilicato de sodio y calcio o compuestos similares para secar el gas hasta las requeridas temperaturas de punto de rocío. Los desecantes preferidos son en general regenerados mediante calentamiento a al menos aproximadamente 100°C por espacio de aproximadamente 20 minutos o más, lo cual se logra en la presente invención mediante el calor que es generado por el calentador 32 y posiblemente por el soplante 30. Un secador 50 que es adecuado para ser usado en el sistema de secado 14 es el secador llamado Sahara Dryer, que tiene el número de modelo SP-1800 y es suministrado comercialmente por la Henderson Engineering Company de Sandwich, Illinois. Este secador llamado Sahara Dryer tiene una capacidad de aproximadamente 1000 pies cúbicos por minuto (28 metros cúbicos por minuto). Si se desea más capacidad, puede usarse un secador de más capacidad, o bien pueden conectarse en paralelo dentro del sistema de secado 14 dos o más de los secadores llamados Sahara Dryer, modelo número SP-1800.

La parte de gas que pasa a través del sistema de secado 14 continua circulando a través del segundo conducto 56 y es combinada en el primer conducto 34 con todo gas circulante que no hubiese sido pasado a través del sistema de secado 14.

Haciendo de nuevo referencia a la Figura 1, el aparato de polimerización en fase sólida 10 puede incluir opcionalmente un instrumento 120 de medición de la temperatura de punto de rocío conectado al primer conducto 34 para medir la temperatura de punto de rocío de la corriente de gas combinada en el primer conducto 34 después del sistema de secado 14. El instrumento 120 de medición de la temperatura de punto de rocío puede ser conectado al primer conducto 34 después del sistema de secado 14, ya sea antes (como se ilustra en la Figura 1) o bien después del calentador 120. En cualquier caso, el instrumento 120 de medición de la temperatura de punto de rocío deberá estar situado lo suficientemente cerca de la entrada de gas 24 como para proporcionar una medición de la temperatura en la entrada de gas 24.

El aparato de polimerización en fase sólida 10 está adaptado de forma tal que en el recipiente de polimerización en fase sólida 16 tiene lugar una polimerización en estado sólido de las escamas en virtud de la cual es incrementada la viscosidad relativa referida al ácido fórmico de las escamas mientras el gas es filtrado, secado, calentado y obligado a circular a través de los intersticios entre las escamas estableciendo con ello contacto con las mismas en el recipiente de polimerización en fase sólida 16 a una temperatura de aproximadamente 120°C a aproximadamente 200°C por espacio de un periodo de tiempo de aproximadamente 4 horas a aproximadamente 24 horas, después de lo cual pueden retirarse por la salida de escamas 22 escamas que tienen una viscosidad relativa referida al ácido fórmico de al menos aproximadamente 90. Más preferiblemente, el tiempo de permanencia de las escamas en el recipiente de polimerización en fase sólida 16 es de aproximadamente 5 horas a aproximadamente 15 horas, y con la máxima preferencia dicho tiempo de permanencia es de aproximadamente 7 horas a aproximadamente 12 horas. Preferiblemente, durante todo el tiempo de permanencia tiene lugar un secado continuo de las escamas en el recipiente de polimerización en fase sólida 16. Más preferiblemente, las escamas que son retiradas por la salida de escamas 22 tienen una viscosidad relativa referida al ácido fórmico de aproximadamente 90 a aproximadamente 120, y con la máxima preferencia dicha viscosidad relativa referida al ácido fórmico es de aproximadamente 95 a aproximadamente 105.

El proceso de polimerización en fase sólida comprende los pasos siguientes: Primeramente, las escamas son aportadas al interior del recipiente de polimerización en fase sólida 16. En segundo lugar, son separados y retirados del gas por el filtro 28 el polvo y/o los finos de polímero. En tercer lugar, al menos una parte del gas es secada con el sistema 14 de secado regenerativo con dos lechos desecantes conectados en serie de forma tal que el gas que entra en el recipiente de polimerización en fase sólida 16 tiene una temperatura de punto de rocío de no más de 20°C. En cuarto lugar, el gas es calentado por el calentador 32 hasta una temperatura de aproximadamente 120° a aproximadamente 200°C. En quinto lugar, el gas filtrado, secado y calentado es puesto por el soplante 30 en circulación a través de los intersticios existentes entre las escamas en el recipiente de polimerización en fase sólida 16 por espacio de un periodo de tiempo de aproximadamente 4 a aproximadamente 24 horas. En sexto lugar, son retiradas por la salida de escamas 22 del recipiente de polimerización en fase sólida 16 escamas que tienen una viscosidad relativa referida al ácido fórmico de al menos aproximadamente 90.

Las escamas que tienen una viscosidad relativa referida al ácido fórmico de al menos aproximadamente 90 pueden ser retiradas por la salida de escamas 22 a la misma velocidad a la cual las escamas son aportadas al interior de la entrada de escamas 20, para así hacer que se mantenga prácticamente igual el volumen de escamas en el recipiente de polimerización en fase sólida 16.

Proceso de Polimerización en Fase de Fusión de Polímero Fundido

La invención incluye además un proceso de polimerización en fase de fusión para la polimerización en fase de fusión de polímero fundido para hacer los filamentos. El proceso de polimerización en fase de fusión comprende los pasos que se indican a continuación.

Como se muestra en las Figuras 1 y 4, el aparato de polimerización en fase sólida 10 puede estar opcionalmente acoplado a un alimentador 130 de aportación de escamas que está a su vez acoplado para aportar las escamas de

ES 2 220 148 T5

polímero de poliamida a una temperatura de aproximadamente 120°C a aproximadamente 180°C al interior de una extrusionadora de fusión 132 sin abertura de respiro. El alimentador 130 de aportación de escamas puede ser, por ejemplo, un alimentador gravimétrico o volumétrico. En una realización preferida, el alimentador 130 puede aportar una cantidad dosificada de escamas a la extrusionadora de fusión 132 a razón de una cantidad de aproximadamente 5 1400 libras por hora a aproximadamente 1900 libras por hora (de 635 kilogramos por hora a aproximadamente 862 kilogramos por hora). Las escamas de poliamida que son aportadas al interior de la extrusionadora de fusión 132 presentan una viscosidad relativa referida al ácido fórmico de aproximadamente 90 a aproximadamente 120 y comprenden un catalizador de poliamidación dispersado dentro de las escamas. Preferiblemente, las escamas tienen una viscosidad relativa referida al ácido fórmico de aproximadamente 95 a aproximadamente 105. En la extrusionadora 10 de fusión 132 pueden añadirse estabilizadores u otros aditivos. En la extrusionadora de fusión 132 puede añadirse agua para un control de precisión de la viscosidad relativa en los filamentos resultantes. Las escamas que son retiradas del conjunto de polimerización en fase sólida 10 son alimentadas al interior de la extrusionadora de fusión 130. La extrusionadora de fusión puede ser una extrusionadora de fusión de un solo husillo, pero preferiblemente se usa una extrusionadora de fusión de dos husillos. Está incluida una adecuada extrusionadora de fusión de dos husillos en el 15 conjunto de extrusionadora de fusión que tiene el número de modelo ZSK120 y es suministrado comercialmente por la Krupp, Werner & Pfliederer Corporation de Ramsey, New Jersey.

Las escamas son fundidas en la extrusionadora de fusión 132, y a través de una salida 134 de la extrusionadora de fusión 132 es extrusionado polímero fundido que pasa a una tubería de transporte 136. Un conjunto motriz 138 20 pone en rotación a uno o varios dispositivo(s) que constituye(n) un husillo o husillos en la extrusionadora de fusión 132, siendo con ello incrementada la temperatura del polímero debido al trabajo mecánico del husillo o de los husillos. Como es sabido en la técnica, aparatos accesorios que incluyen elementos de aislamiento y/o calentamiento mantienen zonas de temperatura controlada a lo largo de la extrusionadora de fusión 132 permitiendo que sea aportado al material extrusionado calor suficiente para fundir el polímero, pero sin sobrecalentarlo. Estos aparatos accesorios son parte del 25 conjunto de extrusionadora de fusión que ha sido mencionado anteriormente y que es suministrado comercialmente por la Krupp, Werner & Pfliederer Corporation de Ramsey, New Jersey. Además, el polímero experimenta polimerización en fase de fusión en la extrusionadora de fusión 132 y en la tubería de transporte 136, siendo incrementada la temperatura del polímero. Como tal, la temperatura del polímero fundido en la tubería de transporte 136 en el punto P1 a aproximadamente 5 pies (2,4 m) de la salida 134 de la extrusionadora de fusión 132 es de aproximadamente 290°C 30 a aproximadamente 300°C, y preferiblemente de poco más o menos 291°C a poco más o menos 297°C. Puede estar conectado a la tubería de transporte 136 en el punto P1 un sensor de temperatura 140 para medir esta temperatura.

El polímero fundido extrusionado es transportado, tal como mediante una bomba reforzadora 142, por la tubería de transporte 136 a al menos una hilera 151, 152 de al menos una máquina de hilar. La tubería de transporte 136 35 incluye un conducto 144 y un distribuidor 146. El conducto 136 conecta la extrusionadora de fusión 132 al distribuidor 146. El distribuidor 146 establece la conexión con cada una de las hileras 151, 152. La temperatura en la tubería de transporte 136 (o más específicamente en el distribuidor 146 de la tubería de transporte 136) en los puntos P2, P2' a 5 pies (2,4 m) de las hileras 151, 152 es de aproximadamente 292°C a aproximadamente 305°C, y con preferencia de aproximadamente 294°C a aproximadamente 303°C. Adicionalmente pueden conectarse al distribuidor 146 en 40 los puntos P2 y P2' sensores de temperatura 148, 150 para medir las temperaturas en estos puntos. Para obtener una adicional medición de la temperatura puede conectarse a la tubería de transporte 136 en el punto P3 entre la bomba reforzadora 142 y el distribuidor 146 un adicional sensor de temperatura 154. El tiempo de permanencia del polímero fundido en la extrusionadora de fusión 132 y en la tubería de transporte 136 es de aproximadamente 3 a aproximadamente 15 minutos, y con preferencia de aproximadamente 3 a aproximadamente 10 minutos.

Las bombas dosificadoras 161, 162 bombean el polímero fundido desde el distribuidor 145 obligándolo a pasar a través de los grupos filtrantes de hilatura 164, 166 y a continuación a través de las hileras 151, 152, teniendo 50 cada una de dichas hileras una pluralidad de capilares que atraviesan la hilera 151, 152, con lo cual el polímero fundido es hilado a través de los capilares siendo así convertido en una pluralidad de filamentos 170 que tienen una viscosidad relativa referida al ácido fórmico de la fibra tras la hilatura química de al menos aproximadamente 140, con preferencia de aproximadamente 140 a aproximadamente 190, y con la máxima preferencia de aproximadamente 145 a aproximadamente 170.

Preferiblemente, el polímero fundido es hilado a través de las de una pluralidad de hileras 151, 152, formando cada 55 hilera 151, 152 una pluralidad de filamentos 170.

Los filamentos 170 que salen de cada hilera 151, 152 son sometidos a enfriamiento rápido típicamente mediante un flujo de aire (ilustrado en la Figura 4 mediante flechas) que es transversal con respecto a la longitud de los filamentos 170, y se hace que dichos filamentos converjan mediante un dispositivo de convergencia 172, y los filamentos son 60 recubiertos con un acabado lubricante de hilatura, quedando los filamentos finalmente dispuestos en forma de un cable 176 de filamentos continuos. Los cables 176 son dirigidos por cilindros alimentadores 178 y por uno o varios cilindros de cambio de dirección 180. Puede hacerse que los cables 176 converjan uniéndose para formar un mayor cable combinado 182 de filamentos continuos que puede ser aportado al interior de un contenedor de almacenamiento 184 al que los expertos en la materia llaman "bote".

Haciendo referencia a la Figura 5, los cables 182 pueden ser retirados de varios de los botes 184 por un cilindro alimentador 186. Los cables 182 pueden ser dirigidos mediante dispositivos tales como ojetes de alambre 188 y/o una 65 guía en escalera 190 que es típicamente usada para mantener los cables 182 distanciados mientras se desee. Los cables

ES 2 220 148 T5

182 pueden ser combinados, tal como en el punto C en la Figura 5, para así formar con los mismos una banda 192 de cables de filamentos continuos. La banda 192 de cables de filamentos continuos puede ser entonces sometida a estirado mediante el contacto con un cilindro de estirado 194 que gira a una velocidad superior a la del cilindro alimentador 186. La banda 192 de cables de filamentos continuos puede ser estirada con un factor de estirado de 2,5 a 4,0, según procedimientos conocidos, para así obtener un denier por filamento (dpf) tras el estirado situado dentro de una gama de valores de aproximadamente 2 a aproximadamente 80 (de aproximadamente 2,2 dtex/f a aproximadamente 89 dtex/f). La banda 192 de cables de filamentos continuos puede tener típicamente de 20 a 200 mil filamentos continuos. Si así lo requieren las condiciones de espacio, puede variarse la dirección de la banda 192 de cables mediante uno o varios cilindros de cambio de dirección 196. La banda 192 de cables de filamentos continuos puede ser entonces sometida a rizado mediante un aparato de rizado 198, tal como a base de introducir a la fuerza la banda 192 de cables de filamentos continuos en el interior de un recinto de rizado. La banda de cables de filamentos continuos ya sometida a estirado y rizado puede ser entonces cortada por un cortador 200, con lo cual se obtienen las fibras cortadas 202 que han sido descritas anteriormente.

15 *Métodos de ensayo*

Fueron usados en los Ejemplos que se exponen a continuación los métodos de ensayo siguientes:

La *Viscosidad Relativa* (VR) de los nilones se refiere a la relación entre las viscosidades de la solución y del disolvente medidas en un viscosímetro capilar a 25°C (ASTM D 789). El disolvente es ácido fórmico que contiene un 10% en peso de agua. La solución es polímero al 8,4% en peso disuelto en el disolvente.

El *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 mide en un Vibroscope de Textechno de Munich, Alemania. El denier multiplicado por (10/9) es igual al decitex (dtex).

Los ensayos para la determinación del denier, de la tenacidad, de la abrasión de las fibras y de la resistencia a la fatiga por flexión de las fibras que se efectúan con muestras de fibras cortadas son efectuados en condiciones estándar de temperatura y humedad relativa según prescribe la metodología de las normas ASTM. Específicamente, las condiciones estándar significan una temperatura de 70 +/- 2°F (21 +/- 1°C) y una humedad relativa del 65% +/- 2%.

La *Tenacidad* (ASTM D 3822) es el esfuerzo máximo o de rotura de una fibra expresado como fuerza por unidad de superficie de la sección transversal. La tenacidad es medida en una máquina de pruebas de materiales Instron modelo 1130 que es suministrada por la Instron de Canton, Massachusetts, y se indica en gramos por denier (gramos por dtex).

En todos los ensayos efectuados para predecir el comportamiento de la fibra en fieltros de prensa (es decir, en los ensayos de abrasión de la fibra, en los ensayos de fatiga por flexión de la fibra y en los ensayos de exposición a los agentes químicos), antes de proceder al ensayo se retira de las fibras el acabado de hilatura mediante lavado de las fibras en agua caliente con un detergente.

Para comparar la resistencia de las fibras cortadas 602 a la abrasión cuando las fibras 602 son desgastadas por fricción en vaivén contra un alambre metálico 604, fue desarrollado un *ensayo de abrasión de la fibra* que está ilustrado esquemáticamente en la Figura 6. Una muestra de fibra cortada 602 es atada o fijada de otro modo a una varilla 606 con un extremo de la varilla 606 montado en un soporte fijo 608, de tal manera que la fibra de muestra 602 queda en contacto con el alambre 604. El alambre 604 tiene un diámetro de 0,004 pulgadas (0,10 mm) y está hecho de acero inoxidable. La muestra de fibra 602 queda montada de forma tal que un ángulo de desviación θ de la muestra de fibra 602 con respecto a una línea vertical trazada a través del alambre es de 7° de arco y es siempre el mismo para las distintas muestras de fibra 602. Se hace que el extremo de la muestra de fibra 602 que está fijado a la varilla 606 oscile verticalmente entre los puntos A y B. Se mantiene una tensión aproximada de 0,6 gramos/denier (0,7 g/dtex) suspendiendo un peso 610 en el otro extremo de la muestra de fibra 602. Al hacer que oscile el extremo de la muestra de fibra 602 que está unido a la varilla 606, una pequeña parte de la muestra de fibra 602 (teniendo dicha parte una longitud de 0,035 pulgadas o 0,89 mm) que está en contacto con el alambre 604 es desplazada en vaivén contra el alambre 604 a baja frecuencia. La baja frecuencia minimiza la influencia de la temperatura en el ensayo. La muestra de fibra 602 es sometida a abrasión hasta la rotura, y se registra automáticamente el número de ciclos hasta la rotura. Un ciclo es un movimiento de vaivén de la muestra de fibra 602 en contacto con el alambre 604. Por cada muestra son sometidas a ensayo diez fibras, y se indica un promedio de ciclos hasta la rotura para las diez muestras sometidas a ensayo.

En el *ensayo de fatiga por flexión de la fibra*, que está ilustrado mediante la Figura 7, se procede a doblar repetidamente una fibra 702 haciendo que la misma describa un semicírculo de 180° 704 sobre una alambre de tungsteno 706 estacionario de 0,003 pulgadas (0,08 mm) de diámetro. Un extremo de la fibra 702 es unido a una barra 708 en un montaje de pruebas (no ilustrado) con una pinza (no ilustrada) o de otro modo. La fibra 702 es entonces colgada verticalmente para que quede en contacto con el alambre en un lado del alambre que es opuesto al del semicírculo 704. El otro extremo de la fibra 702 es tensado uniéndole un peso 710 y dejando que la fibra 702 cuelgue libremente. Para fibras de nilón se usa típicamente una tensión de 0,6 gramos/denier (0,7 g/dtex). Para adaptar el ensayo a la incrementada resistencia de las fibras de alto peso molecular, la tensión fue incrementada hasta 0,9 gramos/denier (1,0 g/dtex). Esto reduce el tiempo de ensayo a un periodo de tiempo razonable. Al comenzar el ensayo, la barra 708 es desplazada en vaivén de forma tal que las fibras son flexionadas describiendo el arco semicircular de 180°. La frecuencia de este movimiento es alta. Para un ensayo se montan 21 fibras en total. Al haber fallado (al haberse roto) 11 fibras, el ensayo

ES 2 220 148 T5

es detenido automáticamente. El ensayo es efectuado tres veces para cada muestra, y se registra y se indica como la media de ciclos hasta la rotura la media de los tres ensayos. Se usa una media para enjuiciar las fibras puesto que la experiencia demuestra que para una muestra determinada las de un pequeño porcentaje de fibras pueden durar un número extremadamente alto de ciclos. Estas pocas fibras pueden distorsionar la media, y además prolongan el periodo de ensayo haciendo que el mismo llegue a alcanzar un duración desmedida.

En los *ensayos de exposición a los agentes químicos*, muestras de fibra cortada son expuestas a soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno al 3% y 1000 ppm de hipoclorito sódico. El peróxido de hidrógeno y el hipoclorito sódico simulan a los medios fuertemente oxidantes que están presentes en las típicas condiciones de fabricación de papel. Sin embargo, estas concentraciones de ensayo son mucho más altas que las que se darían típicamente en una máquina de fabricación de papel. Estas concentraciones más altas magnifican las diferencias de conservación de la resistencia por parte de las fibras. Las fibras cortadas de muestra son expuestas por espacio de 72 horas. Usando un baño de agua caliente se mantiene una temperatura de 80°C. Tras haber transcurrido 72 horas, las fibras son secadas con aire ambiente. Los ensayos de exposición al calor son efectuados exponiendo pequeñas muestras de fibras a una temperatura de 130°C por espacio de 72 horas en una estufa. La temperatura de 130°C es considerablemente más alta que las temperaturas a las que se vería expuesta la fibra en una típica máquina de fabricación de papel. En el caso de los ensayos de exposición a los agentes químicos y al calor, las fibras sometidas a tales exposiciones son sometidas a las condiciones de ensayo de la máquina de pruebas de materiales Instron según denier (dtex) (como se ha descrito anteriormente), para medir la resistencia a estas duras condiciones. La tenacidad de las fibras expuestas es comparada con la de fibras no expuestas tomadas del mismo artículo.

Ejemplos

Se procede a continuación a ilustrar esta invención mediante los siguientes ejemplos específicos. Todas las partes y todos los porcentajes son en peso, a no ser que se indique lo contrario. Los Ejemplos preparados según el proceso o los procesos de la presente invención se indican mediante valores numéricos. Los Ejemplos de Control o los Ejemplos Comparativos se indican mediante letras.

Ejemplo 1

En este ejemplo de la invención, fue producida una fibra cortada que tenía una viscosidad relativa referida al ácido fórmico de la fibra tras la hilatura química de 147.

Fueron aportadas escamas de polímero a un recipiente de polimerización en fase sólida 16 de un aparato de polimerización en fase sólida como el ilustrado en la Figura 1. El polímero en escamas era homopolímero nilón 6,6 (polihexametileno adipamida) que contenía un catalizador de poliamidación (es decir, hipofosfito manganoso obtenido de la Occidental Chemical Company, con sede en Niagara Falls, Nueva York) en una concentración en peso de 16 partes por millón y un estabilizador (es decir, IRGANOX^{MF} 1098, obtenido de la Ciba-Geigy, con sede en Hawthorne, Nueva York) en una concentración de un 0,3% en peso. Las escamas que eran aportadas al interior del recipiente de polimerización en fase sólida 16 tenían una viscosidad relativa referida al ácido fórmico de 48. Un sistema 14 de secado regenerativo con dos lechos desecantes conectados en serie estaba conectado en paralelo con una válvula de solenoide ajustable 36 entre el soplante 30 y el instrumento 120 de medición del punto de rocío del sistema de gas 12 como se ilustra en las Figuras 2 y 3. El secador 50 era un Sahara Dryer, modelo número SP-1800, suministrado comercialmente por la Henderson Engineering Company de Sandwich, Illinois. El gas que se hacía que circulase por el sistema de gas 12 era nitrógeno. El sistema 14 de secado regenerativo del gas circulante con dos lechos desecantes era usado para incrementar la viscosidad relativa de las escamas de polímero. La presión del gas en el sistema de secado 14 era de aproximadamente 5 psig (35 kilopascales). La temperatura de punto de rocío del gas que salía del sistema de secado 14 según medición efectuada con el instrumento 110 era de menos de 0°C. Por una salida de escamas 22 del recipiente de polimerización en fase sólida 16 eran retiradas escamas de viscosidad relativa más alta que eran a continuación aportadas a una extrusora de fusión 132 de dos husillos y exenta de abertura de respiro que fundía y extrusionaba las escamas convirtiéndolas en polímero fundido que era pasado al interior de una tubería de transporte 136, bombeado pasando a un distribuidor 146 y pasado a continuación de manera dosificada a una pluralidad de hileras 151, 152, e hilado entonces siendo así convertido en filamentos 170, como se ilustra en la Figura 4. El tiempo de permanencia del polímero en la extrusora de fusión 132 y en la tubería de transporte 136 era de aproximadamente 5 minutos. Se hacía que los filamentos convergiesen para así formar un cable de filamentos continuos. Se hacía que los de una pluralidad de cables de filamentos continuos convergiesen formando así una banda de cables de filamentos continuos, y los mismos eran a continuación estirados. La banda estirada 170 era rizada y cortada siendo así convertida en fibras cortadas 202 que tenían una viscosidad relativa referida al ácido fórmico de la fibra tras la hilatura química de 147. Las fibras cortadas 202 producidas eran de un denier de aproximadamente 15 (16,7 decitex) por filamento. Están indicadas en la Tabla 1 otras condiciones de elaboración que fueron usadas para alcanzar este alto peso molecular.

Aquí, la temperatura del gas seco en la entrada de gas 24 al recipiente de polimerización en fase sólida 16 está situada en la parte alta de la gama de temperaturas preferida. Esta temperatura de acondicionamiento más alta hace que la temperatura del polímero se desplace también hacia la parte alta de la gama de temperaturas preferida para la misma. Sigue siendo producida de esta manera una fibra de alta viscosidad relativa que resulta muy adecuada. En este caso, el sistema 14 de secado de gas fue usado para producir una fibra de viscosidad relativa uniformemente alta.

ES 2 220 148 T5

TABLA 1

Ejemplo	<u>Secador regenerativo desconectado</u>					<u>Secador regenerativo conectado</u>			
	A	B	C	D	E	1	2	3	4
VR Fibra tras la Hilatura	87	109	116	137	111	147	161	169	161
Temperatura Gas Recirculante en la entrada de gas	185	189	189	193	188	180	155	175	175
Temp.Polímero a 5 pies (1,5 m) de la Descarga de la Extrusionadora	291	291	290	296	291	297	296	291	291
Temperatura Polímero en Tubería Transporte	292	292	291	297	292	298	297	292	291
Tempertaura Polímero a 5 pies (1,5 m) del Distribuidor de las Hileras	296	296	295	302	296	303	302	296	296
Caudal de polímero (lbs./h)	1870	1870	1870	1660	1870	1660	1460	1460	1460
Temp. Punto Rocío Gas Combinado	43*	43*	43*	43*	43*	17*	11*	11*	11*
% de cierre de la válvula automática en la tubería principal de gas	0%	0%	0%	0%	0%	60%	71%	73%	71%
VR de las escamas aportadas al recipiente de SPP	48	48	48	48	47	48	49	47	47
VR de las escamas de polímero a la salida del recipiente de SPP	***	102**	104**	118	102	***	98**	99**	99

Todas las temperaturas son en grados Celsius; y las temperaturas de punto de rocío son en grados Celsius.

Los valores de viscosidad relativa son las viscosidades relativas referidas al ácido fórmico

Una libra = 0,454 kilogramos

* Valor de cálculo basado en el modelo de las condiciones de polimerización en fase sólida y valor medido, siendo previsible que dicho valor esté situado dentro de la gama de valores de 35-45 grados C sin el sistema de secado, y siendo previsible que dicho valor esté situado dentro de la gama de valores de 10-20 grados C con el sistema de secado

**Calculado a partir del modelo de las condiciones de polimerización en fase sólida y valor medido bajo condiciones similares.

*** No se dispone de datos

ES 2 220 148 T5

Ejemplo Comparativo A

Este ejemplo comparativo demuestra la superior resistencia a la abrasión y resistencia a la fatiga por flexión de los filamentos del Ejemplo 1 en comparación con filamentos de viscosidad relativa más baja que son prácticamente iguales a los usados comercialmente para hacer fieltros de papelerero a comienzos de la década de los '90.

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1 usando el mismo equipo, exceptuando el hecho de que no fue usado el sistema de secado. En otras palabras, la válvula ajustable 36 estaba totalmente abierta, y las válvulas manuales 38, 54 estaban completamente cerradas. Están indicadas en la Tabla 1 las condiciones de elaboración que variaban con respecto al Ejemplo 1. La fibra cortada producida tenía una viscosidad relativa referida al ácido fórmico de la fibra tras la hilatura química de 87. Esta fibra es prácticamente igual a un producto estándar que era vendido comercialmente por la E. I. du Pont de Nemours and Company de Wilmington, Delaware, y usado por los compradores para hacer fieltros de papelerero a comienzos de la década de los '90.

En la Tabla 2 se indican los datos de resistencia de las fibras a la abrasión y de resistencia de las fibras a la fatiga por flexión para las fibras que tenían una viscosidad relativa de 147 y habían sido producidas en el Ejemplo 1 de la invención en comparación con las fibras cortadas que tenían una viscosidad relativa de 87 y habían sido producidas en el Ejemplo Comparativo A. Estos datos ilustran la importancia de la alta viscosidad relativa de la fibra para la resistencia al desgaste según mediciones efectuadas mediante los ensayos de resistencia de las fibras a la abrasión y de resistencia de las fibras a la flexión. La fibra del Ejemplo 1 (que tiene una viscosidad relativa de 147) presenta una superior conservación de la resistencia, como pone de manifiesto el significativo incremento del número de ciclos hasta la rotura según las mediciones efectuadas en ambos ensayos.

TABLA 2

Ejemplo	VR	Denier*	Resistencia a la Abrasión Media de Ciclos hasta la Rotura	Resistencia a la Flexión Media de Ciclos hasta la Rotura
A	87	14.4	471	61,794
1	147	14.8	617	87,791

*denier x (10/9) = decitex

Ejemplo 2

En este ejemplo de la invención fue producida una fibra cortada que tenía una viscosidad relativa referida al ácido fórmico de la fibra tras la hilatura química de 161.

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1 usando el mismo equipo, con las excepciones que se indican a continuación: La temperatura en la entrada de gas fue reducida 25°C. Fue pasada a través del sistema de secado una mayor fracción del gas circulante. El polímero fundido estaba a una temperatura más baja en la tubería de transporte. Están indicadas en la Tabla 1 las condiciones de elaboración que variaban con respecto al Ejemplo 1. La fibra cortada producida tenía una viscosidad relativa referida al ácido fórmico de 161, que es considerablemente mayor que la viscosidad relativa de 147 de la fibra producida en el Ejemplo 1.

Ejemplo Comparativo B

Este ejemplo comparativo demuestra que los filamentos de alta viscosidad relativa presentan una superior resistencia a los agentes químicos y una superior resistencia al calor en comparación con los filamentos de viscosidad relativa más baja que son vendidos comercialmente y usados en la actualidad para hacer fieltros de papelerero.

Se siguió el procedimiento del Ejemplo Comparativo A usando el mismo equipo, exceptuando el hecho de que la temperatura en la entrada de gas era 1°C más alta. Están indicadas en la Tabla 1 las condiciones de elaboración. La fibra cortada producida tenía una viscosidad relativa referida al ácido fórmico de la fibra tras la hilatura química de 109, que es mucho más alta que la viscosidad relativa de 87 de la fibra producida en el Ejemplo Comparativo A. Esta fibra está siendo actualmente vendida por la E. I. du Pont de Nemours and Company de Wilmington, Delaware, y está siendo usada por los compradores para hacer fieltros de papelerero.

En la Tabla 3 se indican los datos de resistencia a los agentes químicos y al calor de las fibras del Ejemplo 2 que tienen una viscosidad relativa de 161, en comparación con las fibras de los Ejemplos Comparativos A y B, hechas con viscosidades relativas más bajas. Estos datos sustentan la importancia de la alta viscosidad relativa de la fibra para proporcionar resistencia a los medios oxidantes y a las altas temperaturas. La fibra del Ejemplo 2, que tiene una

ES 2 220 148 T5

viscosidad relativa de 161, presenta una superior conservación de la resistencia en comparación con las fibras de los Ejemplos Comparativos A y B, según la medición de la tenacidad conservada.

TABLA 3

Ej	VR	Denier**/fil	X	Y	Z	W
A	87	14.4	5.30	39%(2.09)	42%(2.25)	5%(2.93)
B	109	14.7	5.60	61%(3.40)	56%(3.16)	84%(4.68)
2	161	14.7	5.60	61%(3.40)	56%(3.16)	84%(4.68)

tenacidad de la fibra no expuesta, en gramos por denier

exposición a 1000 ppm de NaOCl*; tenacidad porcentual conservada y (gramos por denier según medición)

exposición a H₂O₂ al 3%; tenacidad porcentual conservada y (gramos por denier según medición)

130 grados Celsius; tenacidad porcentual conservada y (gramos por denier según medición)

por espacio de 72 horas a 80 grados C

denier x 10/9 = decitex

Ejemplos 3 y 4

Estos ejemplos de la invención varían la temperatura de punto de rocío del gas de secado, y demuestran por consiguiente la influencia de la baja temperatura de punto de rocío del gas de secado en la viscosidad relativa de la fibra producida y en la temperatura del polímero en la tubería de transporte antes de la hilatura. Dichos ejemplos demuestran específicamente que usando en toda la tubería de transporte una combinación de temperaturas de gas circulante, temperaturas de punto de rocío y temperaturas del polímero que sean más bajas que las usadas en el Ejemplo 1 pueden producirse filamentos que presentan una viscosidad relativa más alta que la de los producidos en el Ejemplo 1.

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1 usando el mismo equipo, exceptuando el hecho de que fueron usadas unas condiciones de elaboración que variaban con respecto a las del Ejemplo 1 y están indicadas en la Tabla 1. La fibra cortada producida en el Ejemplo 3 tenía una viscosidad relativa referida al ácido fórmico de la fibra tras la hilatura química de 169, y la fibra cortada producida en el Ejemplo 4 tenía una viscosidad relativa referida al ácido fórmico de la fibra tras la hilatura química de 161.

Ejemplos Comparativos C, D y E

Los Ejemplos C y E produjeron filamentos que son prácticamente iguales a los filamentos que son vendidos en la actualidad para ser usados en fieltros de papelerero bajo las típicas condiciones de elaboración sin un sistema de secado, pero los filamentos tras la hilatura química tienen una viscosidad relativa referida al ácido fórmico de la fibra tras la hilatura química que es considerablemente menor que la de la presente invención. El Ejemplo D fue un intento de incrementar tanto como fuese posible la viscosidad relativa de los filamentos tras la hilatura química utilizando el mismo aparato como en el Ejemplo C, pero aún sin usar un sistema de secado. A pesar de que el Ejemplo D presenta un incremento de la viscosidad relativa de la fibra tras la hilatura química, las fibras del Ejemplo D tenían una viscosidad relativa de la fibra tras la hilatura química que era más baja que las de la presente invención e iba acompañada de un no deseado incremento de la temperatura del polímero en toda la tubería de transporte. Este incremento de la temperatura en toda la tubería de transporte incrementa la degradación del polímero antes de la hilatura.

Se siguió el procedimiento del Ejemplo Comparativo A usando el mismo equipo, exceptuando el hecho de que las condiciones de elaboración variaban con respecto a las del Ejemplo Comparativo A y están indicadas en la Tabla 1. La fibra cortada producida en el Ejemplo Comparativo C tenía una viscosidad relativa referida al ácido fórmico de la fibra tras la hilatura química de 116; la fibra cortada producida en el Ejemplo Comparativo D tenía una viscosidad relativa referida al ácido fórmico de la fibra tras la hilatura química de 137; y la fibra cortada producida en el Ejemplo Comparativo E tenía una viscosidad relativa referida al ácido fórmico de la fibra tras la hilatura química de 111.

En la Tabla 4 se comparan con los parámetros de elaboración y de producto de los Ejemplos 3 y 4 de la invención los parámetros de elaboración y de producto de los Ejemplos Comparativos C, D y E. Los Ejemplos 3 y 4 demuestran que es posible un incremento de la viscosidad relativa (del peso molecular) de la fibra hasta llegar a una viscosidad relativa de más de 160, y hasta una viscosidad relativa tan alta como la de 169, usando una temperatura del gas de secado de 13 a 18 grados Celsius más baja que la usada para los Ejemplos Comparativos C, D y E. El incremento

ES 2 220 148 T5

de la viscosidad relativa (del peso molecular) de la fibra en los Ejemplos 3 y 4 está más allá del nivel que es posible sin el sistema de secado regenerativo, como ponen de manifiesto los Ejemplos Comparativos C, D y E. Se logra una alta viscosidad relativa primariamente a base de incrementar la temperatura del gas de secado en el recipiente de polimerización en fase sólida. Al ser incrementada la temperatura del gas de secado, se incrementa también la temperatura en la tubería de transporte del polímero. Este incremento de la temperatura del polímero en la tubería de transporte limita el nivel de viscosidad relativa que puede ser alcanzado, de tal manera que adicionales incrementos de la temperatura del gas de secado no redundan en una viscosidad relativa más alta de la fibra. En general, las reacciones de polimerización de la poliamida son limitadas por la cantidad de humedad que está presente en la masa fundida, así como por la degradación térmica. Estos ejemplos demuestran que unas temperaturas del polímero de más de 305°C redundan en significativas pérdidas de viscosidad relativa (peso molecular) de la fibra que tienen en su mayoría lugar en la tubería de transporte del polímero. Estas altas temperaturas del polímero reducen la estabilidad del proceso y redundan en una incrementada variabilidad de las viscosidades relativas de la fibra.

Resulta significativo y en extremo sorprendente el hecho de que la baja temperatura de secado permite que el proceso de fusión se desarrolle sin significativos incrementos de las temperaturas del polímero en la tubería de transporte. La incrementada polimerización en el recipiente de polimerización en fase sólida, junto con la posibilidad de mantener la temperatura del polímero a un nivel más bajo de 292 grados Celsius, permite producir fibras que presentan el peso molecular muy alto. En general, el polímero de alta viscosidad relativa (de alto peso molecular) es más difícil de bombear, y requiere una cierta alteración del caudal de polímero para que el denier del filamento no se aparte del perseguido.

TABLA 4

<u>Ej</u>	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>	<u>IV</u>	<u>V</u>	<u>VI</u>
C	48	189	0	291	116	1870
D	48	193	0	297	137	1870
E	47	188	0	292	111	1870
3	47	175	73	292	169	1460
4	47	175	71	291	161	1460

viscosidad relativa (VR) de las escamas determinada según el método del ácido fórmico

temperatura en la entrada del gas al recipiente de polimerización en fase sólida, en grados Celsius
 porcentaje de cierre de la válvula automática para el paso de la corriente lateral al sistema de
 secado regenerativo

temperatura del polímero en la tubería de transporte en grados Celsius

viscosidad relativa referida al ácido fórmico de la fibra tras la hilatura química

caudal de la bomba reforzadora a la tubería de transporte de polímero en libras por hora (1 libra =
 0,454 kilogramos)

Además, se demuestra que la tenacidad de la fibra y la uniformidad de la tenacidad no se ven afectadas negativamente por un incremento de la viscosidad relativa (del peso molecular) hasta al menos aproximadamente 140. Este hecho queda demostrado comparando la variabilidad de la tenacidad para el Ejemplo 3 en comparación con el Ejemplo Comparativo C. Como se indica en la Tabla 5, es similar para ambos artículos la variabilidad de la tenacidad según ponen de manifiesto la desviación estándar y el coeficiente de variación.

TABLA 5

Ejemplo	VR de la fibra	Tenacidad Media	Desv.Est.Tenacidad	Coeficiente de Variación
C	116	5.18	0.54	10.4%
3	169	5.35	0.42	7.9%

En cada caso fueron medidos 50 filamentos. La tenacidad está indicada en gramos por denier.

ES 2 220 148 T5

REIVINDICACIONES

5 1. Aparato para polimerizar en fase sólida escamas de polímero que tienen un catalizador de poliamidación dispersado dentro de las escamas y una viscosidad relativa referida al ácido fórmico de 40 a 60 a base de poner las escamas en contacto con gas inerte prácticamente exento de oxígeno, comprendiendo dicho aparato:

10 un conjunto de polimerización en fase sólida para incrementar la viscosidad relativa de las escamas, teniendo el conjunto:

15 un recipiente con una entrada de escamas para admitir las escamas, una salida de escamas para retirar las escamas tras haber sido las mismas sometidas a polimerización en fase sólida, una entrada de gas para admitir el gas;

20 un sistema de gas para hacer que el gas circule a través de los intersticios entre las escamas en el recipiente, teniendo el sistema de gas:

25 un filtro para separar y retirar del gas el polvo y/o los finos del polímero,

30 un soplante de gas para hacer que circule el gas,

35 un calentador para calentar el gas, y

40 un primer conducto que conecta en serie y sucesivamente la salida del gas, el filtro, el soplante, el calentador y la entrada de gas; y

45 un sistema de secado regenerativo con dos lechos desecantes conectados en serie que está conectado en paralelo con el primer conducto entre el soplante y la entrada de gas, siendo el sistema de secado para disminuir la temperatura de punto de rocío de al menos una parte del gas circulante de forma tal que la temperatura de punto de rocío del gas en la entrada de gas es de no más de 20°C,

50 con lo cual tiene lugar una polimerización en estado sólido de las escamas que incrementa su viscosidad relativa referida al ácido fórmico mientras el gas circula a través de los intersticios entre las escamas estableciendo con ello contacto con las mismas en el recipiente a una temperatura de 120°C a 200°C por espacio de un periodo de tiempo de 4 horas a 24 horas, después de lo cual pueden ser retiradas por la salida de escamas, escamas que tienen una viscosidad relativa referida al ácido fórmico de al menos 90.

55 2. El aparato de la reivindicación 1, en el que el sistema de secado comprende un primer lecho desecante y un segundo lecho desecante que son regenerados por el calor del gas circulante.

60 3. El aparato de la reivindicación 1, en el que el sistema de secado está conectado en paralelo con el primer conducto y entre el soplante y el calentador.

65 4. El aparato de la reivindicación 1, que comprende además una válvula ajustable conectada en el primer conducto entre el soplante y el secador; y en el que el sistema de secado está conectado en paralelo a la válvula ajustable.

70 5. El aparato de la reivindicación 1, que comprende además un instrumento de medición de la temperatura de punto de rocío conectado al primer conducto para medir la temperatura de punto de rocío en el primer conducto después del sistema de secado.

75 6. El aparato de la reivindicación 1, en el que el soplante está adaptado para mantener la presión del gas en el sistema de secado a un nivel de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 psig.

80 7. Proceso para polimerizar en fase sólida escamas de polímero de poliamida que tienen un catalizador de poliamidación dispersado dentro de las escamas y una viscosidad relativa referida al ácido fórmico de 40 a 60 utilizando gas inerte prácticamente exento de oxígeno; comprendiendo dicho proceso los pasos de:

85 aportar las escamas de poliamida al interior de un recipiente de polimerización en fase sólida;

90 separar y retirar del gas el polvo y/o los finos de polímero;

95 secar al menos una parte del gas con un sistema de secado regenerativo con dos lechos desecantes conectados en serie de forma tal que el gas que entra en el recipiente tiene un punto de rocío de no más de aproximadamente 20°C;

100 calentar el gas hasta una temperatura de 120°C a 200°C;

ES 2 220 148 T5

hacer que el gas filtrado, secado y calentado circule a través de los intersticios entre las escamas en el recipiente por espacio de un periodo de tiempo de 4 a 24 horas; y

retirar las escamas que tienen una viscosidad relativa referida al ácido fórmico de al menos 90.

5

8. El proceso de la reivindicación 7, que comprende además el paso de:

regenerar un primer lecho desecante y un segundo lecho desecante del sistema de secado mediante el calor del gas circulante.

10

9. El proceso de la reivindicación 7, que comprende además el paso de:

mantener la presión a un nivel de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 psig en el sistema de secado.

15

10. Proceso de polimerización en fase de fusión de polímero para hacer filamentos destinados a ser usados para hacer fibras cortadas para feltros de papelero; comprendiendo dicho proceso los pasos de:

aportar escamas de poliamida a una temperatura de 120°C a 180°C al interior de una extrusionadora de fusión sin abertura de respiro, en la que las escamas son proporcionadas mediante el proceso de la reivindicación 7, comprendiendo y presentando las escamas:

20

un polímero sintético de poliamida hilable por fusión,

una viscosidad relativa referida al ácido fórmico de 90 a 120, y

25

un catalizador de poliamidación dispersado dentro de las escamas;

fundir las escamas en la extrusionadora de fusión y extrusionar el polímero fundido a través de una salida de la extrusionadora de fusión pasándolo a una tubería de transporte en la que la temperatura del polímero fundido en la tubería de transporte a 5 pies (2,4 m) de la salida de la extrusionadora de fusión es de 290°C a 300°C;

30

transportar el polímero fundido a través de la tubería de transporte a al menos una hilera de al menos una máquina de hilar de forma tal y que la temperatura en la tubería de transporte a 5 pies (2,4 m) de la hilera, que es al menos una, es de 292°C a 305°C, con un tiempo de permanencia en la extrusionadora de fusión y en la tubería de transporte de 3 a 15 minutos; e

35

hilar el polímero fundido a través de una hilera, que es al menos una, formando una pluralidad de filamentos que tienen una viscosidad relativa referida al ácido fórmico de al menos 140.

40

11. El proceso de la reivindicación 10, que comprende además el paso de:

utilizar como extrusionadora de fusión una extrusionadora de fusión de dos husillos.

45

12. El proceso de la reivindicación 10, que comprende además el paso de:

hilar el polímero fundido a través de las de una pluralidad de hileras, formando cada una de las hileras una pluralidad de filamentos; y

50

hacer que los filamentos converjan formando al menos un cable de filamentos continuos.

13. El proceso de la reivindicación 12, que comprende además los pasos de:

combinar una pluralidad de cables de filamentos continuos que son como el cable de filamentos continuos que es al menos uno, formando así una banda de cables;

55

estirar la banda de cables;

rizar la banda de cables; y

60

cortar la banda de cables para así transformarla en las fibras cortadas.

65

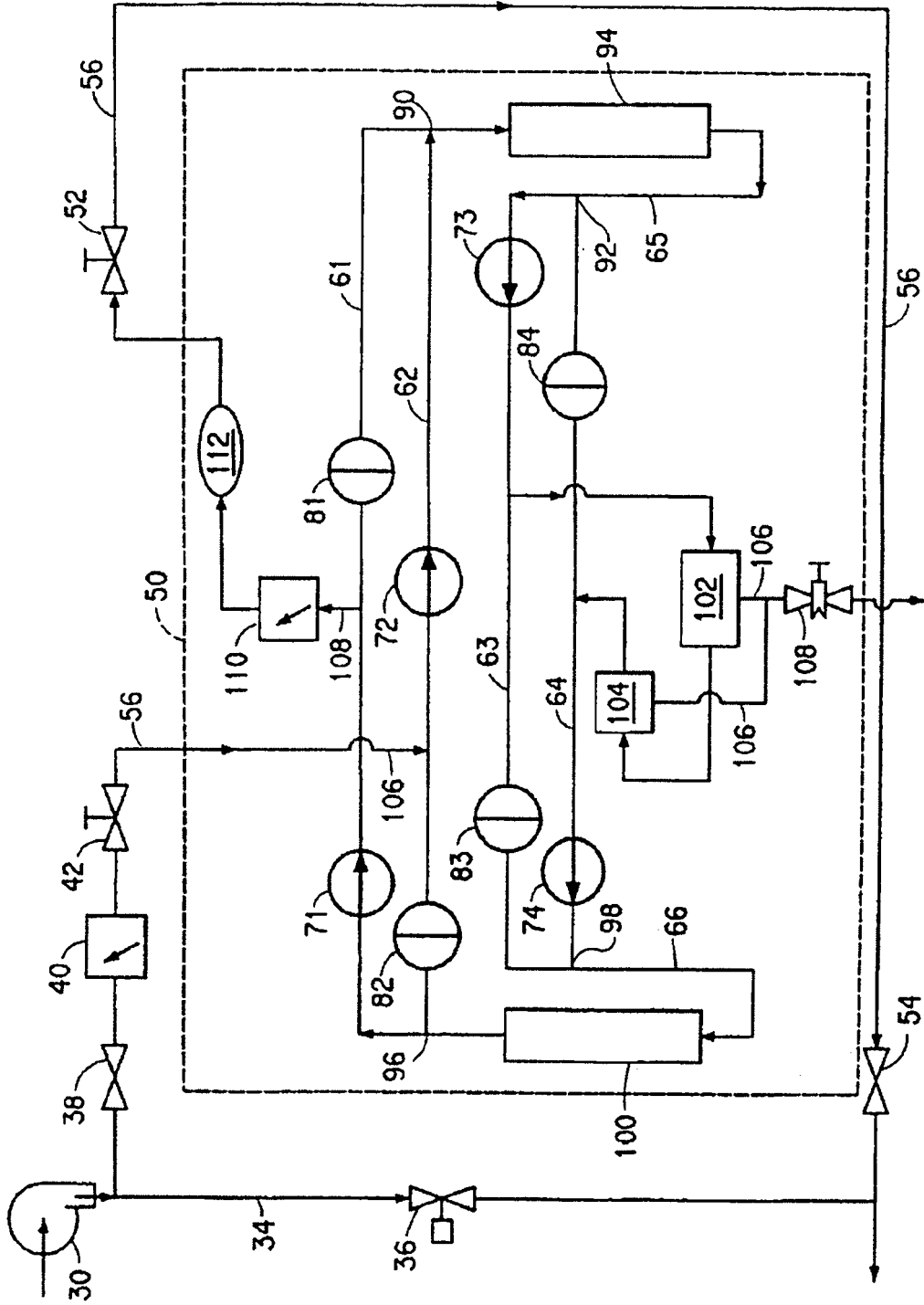


FIG. 2

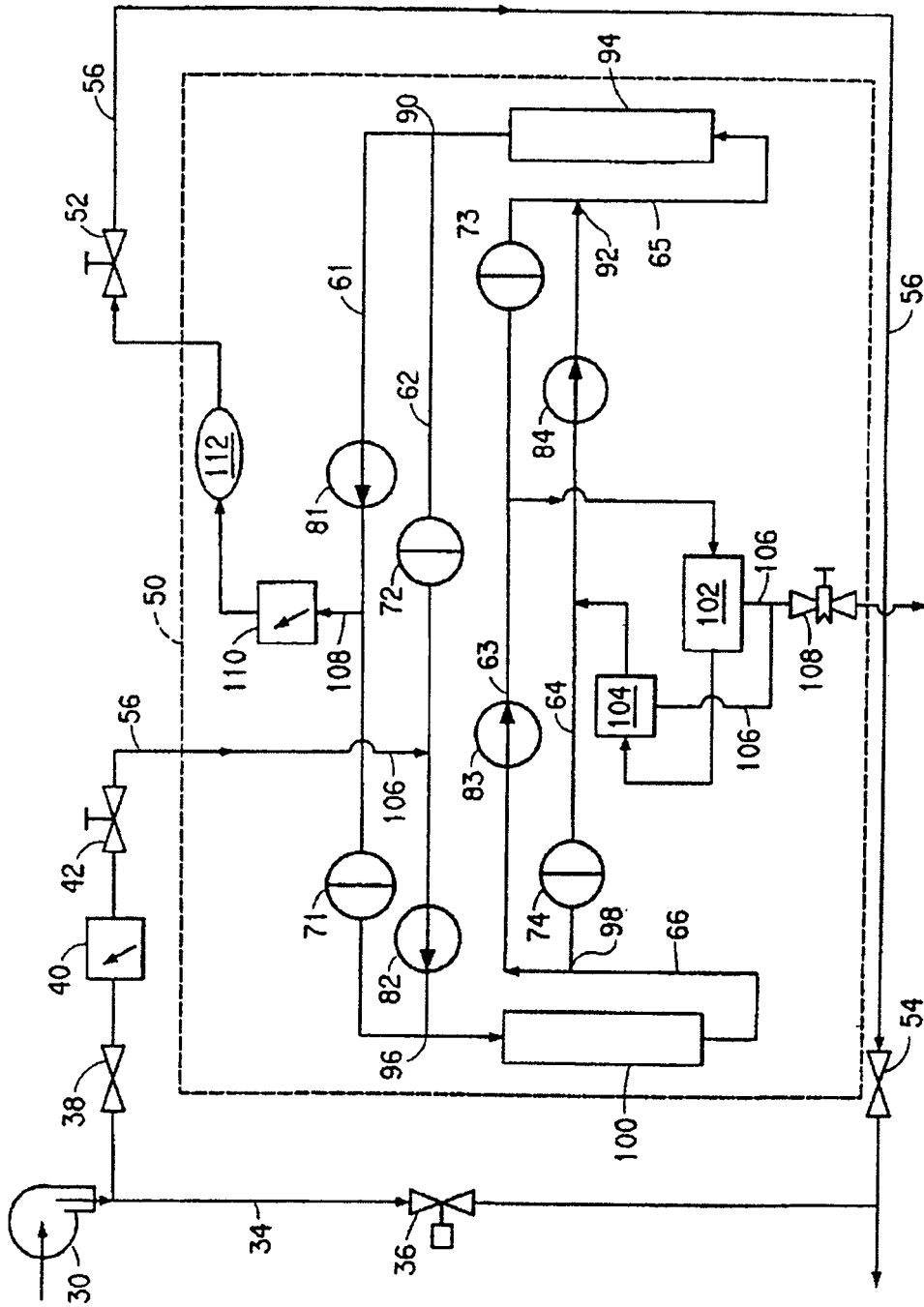


FIG. 3

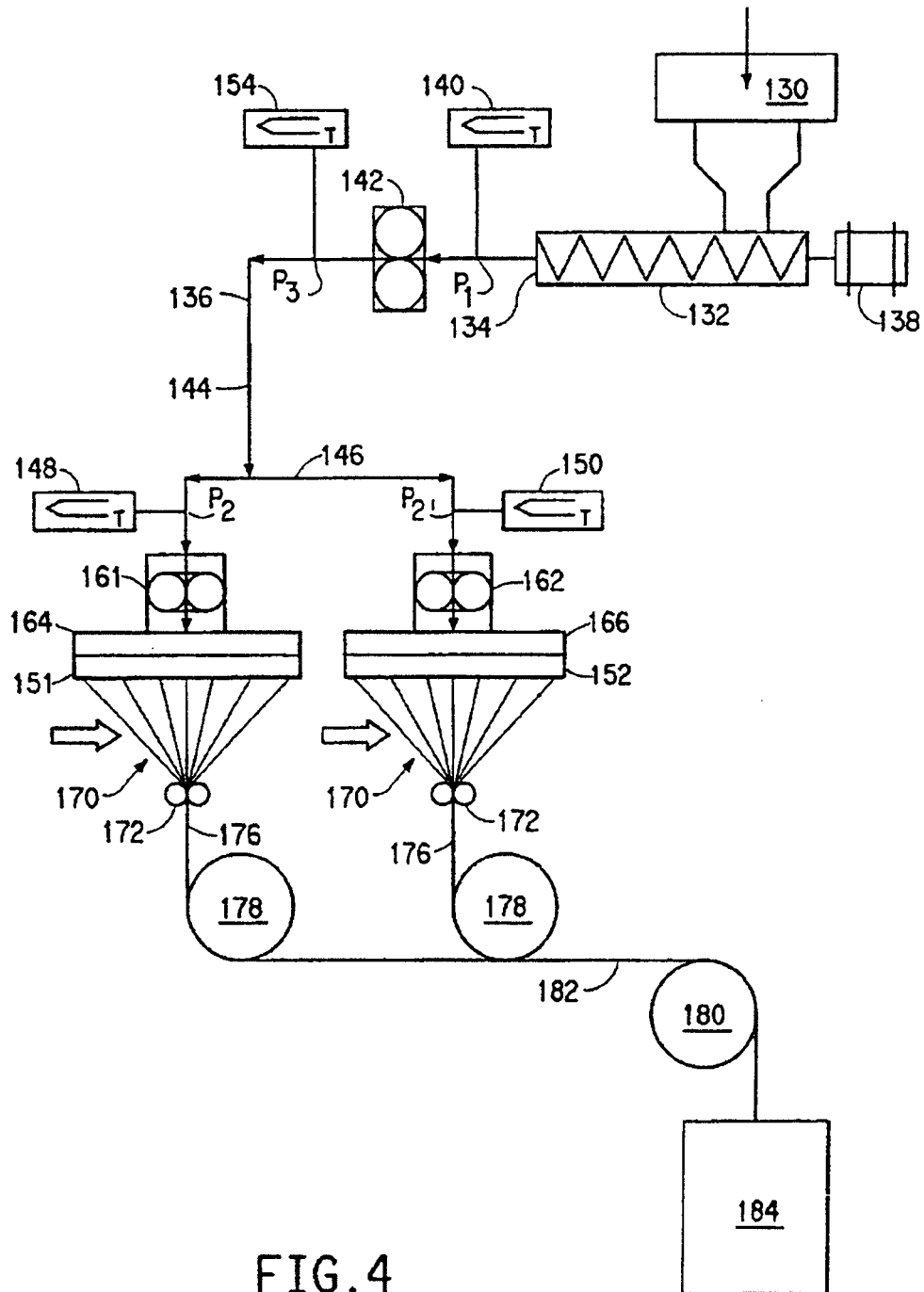


FIG. 4

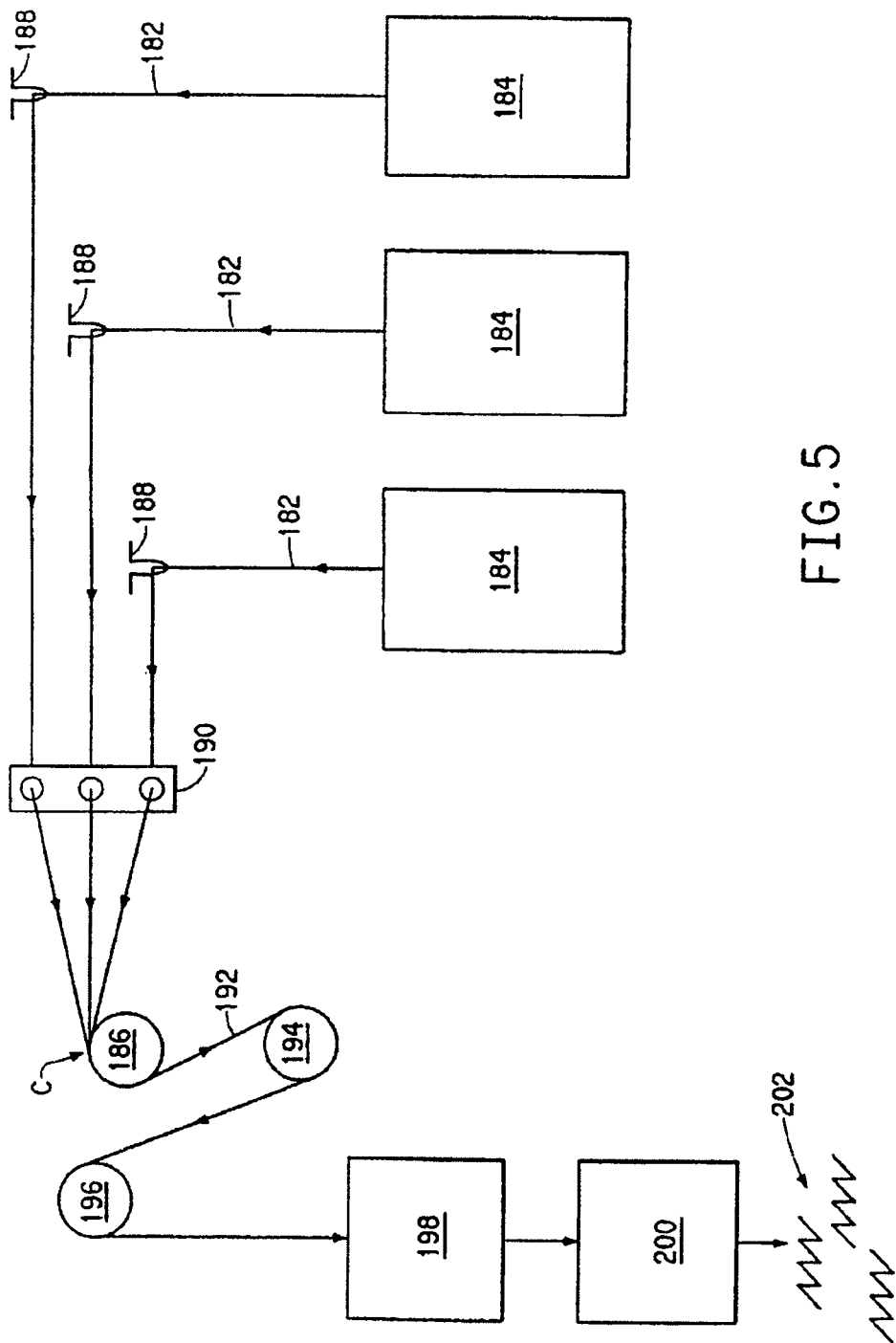


FIG. 5

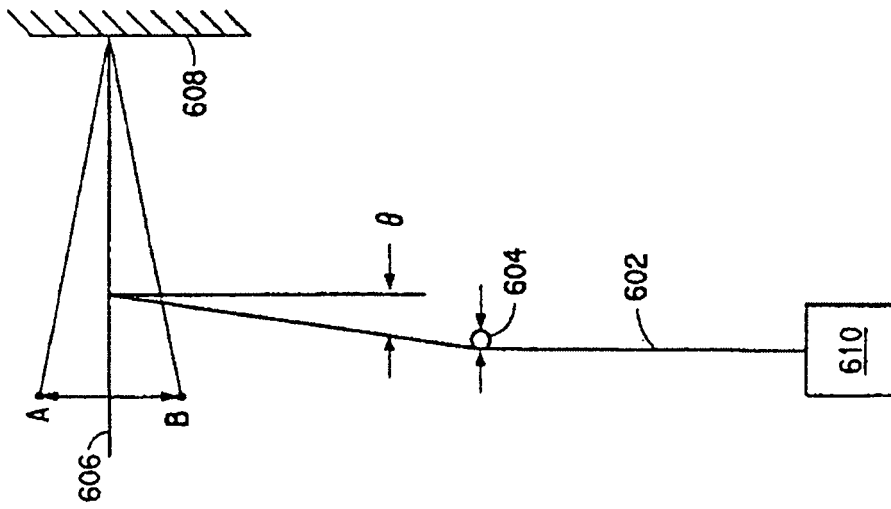


FIG. 6

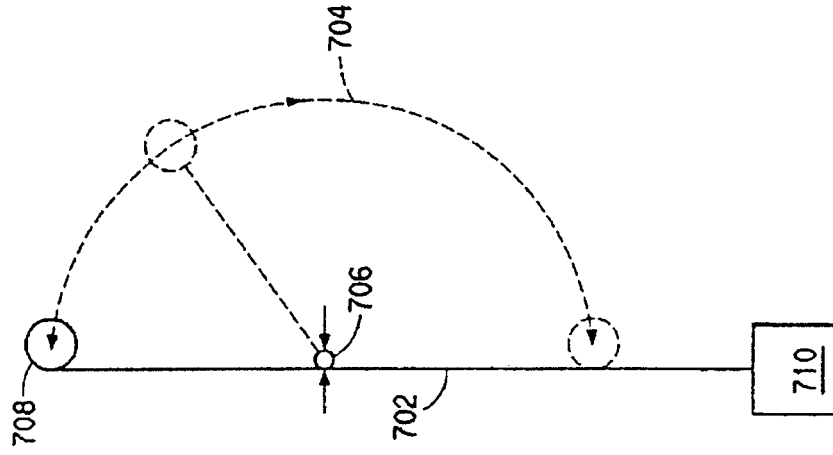


FIG. 7