

OZ - 42.

204204



Memoria Descriptiva

para

una Patente de Invención
por veinte años en España

a favor de

la r.s. Inventa A.G. für Forschung und
Patentverwertung

- sociedad suiza -

residente en

Zürich (Suiza) Talacker, 16

por:

" PROCEDIMIENTO PARA REDUCIR LA ACCION FOTOQUIMICA PERJUDICIAL
DE LA LUZ SOBRE LAS SUPERPOLIAMIDAS Y POLIURETANOS "

=====

INVENTORES Dr. Rudolf Gabler, y
Dr. Paul Kimmel,
ambos de nacionalidad alemana.

=====



5 El presente invento se refiere a un procedimiento para reducir la acción perjudicial de la luz solar sobre cuerpos artificiales, como fibras, hilos, hojas, tubos, perfiles, etc., hechos de poliamidas y poliuretanos. El procedimiento se caracteriza porque a las sustancias monómeras de partida se les incorporan antes de la polimerización pequeñas cantidades de una sal de cromo y la polimerización se lleva a cabo en presencia de estas sales.

10 Es sabido que los cuerpos de poliamidas y poliuretanos sufren intensos deterioros bajo el influjo de la luz solar, bien sea directamente, bien se encuentren protegidos por cristal, y esto ya después de un tiempo relativamente breve de irradiación. Este perjuicio se manifiesta en el aminoramiento de su elasticidad y de su resistencia. Ocurre esto de modo muy especial en el caso de que los cuerpos filiformes de poliamidas o poliuretanos contengan blanco de titanio, como es 15 lo usual para conseguir un efecto de mateado en las fibras artificiales. El deterioro fotoquímico del material textil mateado hecho de poliamidas es tan grande que prácticamente se hace 20 imposible el empleo de tejidos textiles de la indicada clase para determinadas aplicaciones por ej. para telas de tiendas de campaña, lonas para velas, telas para banderas etc.,

25 Ahora bien, ya es sabido que por tratamiento de las fibras, hilos o material textil de poliamidas con una disolución de un bicromato y subsiguiente reducción en la sal crómica catiónica puede conseguirse cierta protección fotoquí-



mica. Un procedimiento de esta clase se ha protegido p.ej. en la patente alemana 649 481.

5 Se ha descubierto que el tratamiento de protección contra la luz de las poliamidas y poliuretanos puede llevarse a la práctica de modo esencialmente más sencillo y eficaz, cuando el componente conteniendo cromo se incorpora ya a las sustancias monómeras de partida antes de la polimerización y ésta se lleva a cabo en presencia de las sustancias inhibidoras que contienen cromo.

10 Ha sido cosa sorprendente que el desarrollo de la polimerización no se perturbe generalmente por la presencia de sal de cromo, aun cuando la porción del componente cromado sea de 0,10% y en ocasiones incluso superior. Tampoco los productos acabados de la polimerización presentan respecto
15 a las pruebas no cromadas y por lo demás tratadas de igual modo variaciones apreciables por lo que respecta al punto de fusión, al grado de polimerización, a la viscosidad, solubilidad, dureza resistencia a la tracción etc. Únicamente al tratarse de dosificaciones algo elevadas del componente cromado, de modo
20 general al incorporarse más de 0,1%, presenta el color cierta intensificación correspondiente al color propio de la sal de cromo. En ocasiones también se presentan grados más profundos de color o desplazamientos de las tonalidades, que indican cierta formación compleja entre el componente cromado y la sustancia
25 polímera. Pero si en la incorporación de la sal de cromo se limita uno a la cantidad de 0,01-0,05% de cromo, suficiente



para lograr la protección óptima contra la luz, entonces ya no se podrá apreciar ninguna coloración de los polimerizados, esto es se podrá por el procedimiento del invento preparar sin más aún producto incoloros o blancos con elevada resistencia a la luz.

Los poliuretanos y poliamidas polimerizados en presencia de sales de cromo se distinguen por una inalterabilidad esencialmente aumentada respecto a la luz. Servirá para explicar esto el Cuadro I, en el que se consigna la resistencia fotoquímica mejorada de una fibra de poliacrolactamo. La fibra se hiló de una poliamida, a cuya sustancia monómera de partida, el acrolactamo, se incorporaron 0,05% de cromo en forma de fluoruro crómico (III). El cuadro contiene la comparación de los coeficientes de dilatación y de resistencia entre material no irradiado por la luz y otro expuesto directamente a la radiación solar durante 100 horas.

	<u>Resista. a la rotura</u>		<u>Dilatación</u>	
	Sin irradiar	Después de 100 horas rad. sol	Sin irradiar	Después de 100 h. rad. sol
Fibra (brillante normal)	4,95 g/din	4,26 g/din (-14%)	25,9%	18,4%
Fibra (mate) normal	4,96 g/din	2,61 " (-47%)	24,5%	16,1%
Fibra (brillante) 0,05% cromo	5,02 "	4,72 " (-6%)	26,2%	23,0%
Fibra (mate) 0,05% cromo	4,82 "	3,54 " (-25%)	25,7%	21,3%



La capacidad para la elaboración de fibras sintéticas de poliamidas y poliuretano no se afecta de ninguna manera por el contenido en las cantidades de sales de cromo necesarias para producir una suficiente protección contra la luz.

5 Merece advertirse que esto puede también decirse respecto al procedimiento de estirado en frío, que se reconoce como muy sensible y al que deben someterse los tipos de fibras antes indicados. Así p.ej. el número de fallos (roturas de los hilos y de las fibrillas) al estirar un hilo de poli-(ϵ -caprolactamo, polimerizado con una adición de 0,5% de acetato de cromo, no es mayor que en el mismo hilo que no contiene este aditivo.

10

Naturalmente que la protección mejorada contra la luz no se extiende solamente a cuerpos filiformes de poliamidas y poliuretanos, sino a objetos de todas clases, con indiferencia de que se hayan producido por procedimientos continuos de modelación, como el hilado de masas fundidas, las prensas de cordón, laminación, estiraje etc o por métodos discontinuos, como los de fundición proyectada, moldeado por presión o por métodos que arranquen virutas. En todos estos productos se requiere una resistencia mejorada contra los influjos perjudiciales de la luz solar, cuando no es condición precisa para determinadas aplicaciones.

15

20

La protección contra la luz lograda por el presente procedimiento es absolutamente estable y no se afecta por los métodos usuales de tratamiento posterior, como el lavado, secado, apresto, tinte, etc., Inversamente, estos métodos de ulterior tratamiento quedan totalmente inalterados por

25



el contenido de cromo de la poliamida o del poliuretano.

Para la práctica del procedimiento según el invento son de importancia decisiva las relaciones de solubilidad entre la sustancia monómera de partida y el componente cromado. En disoluciones acuosas o masas fundidas como las que se emplean p.ej. en la policondensación de las poliamidas, pueden sin dificultad incorporarse sales de cromo solubles en agua. Si por el contrario, se debe trabajar en ausencia de agua, p.ej. en la poliadiación de los diisocianatos y diglicoles, entonces el componente cromado, dado el caso la sal crómica de un ácido orgánico, debe disolverse en una de las dos sustancias monómeras de partida, preferentemente en el diglicol. Otro método de introducir sales de cromo difícilmente soluble en los monómeros, consiste en mezclar la disolución acuosa concentrada de la sal de cromo con el monómero líquido y evaporar después el agua. En muchos casos especialmente al tratarse de lactamos y glicoles, se consigue de este modo mantener en disolución el componente cromado.

Como componentes cromados se emplean preferentemente sales inorgánicas u orgánicas del cromo trivalente. También pueden emplearse sales de los otros grados de valencia del cromo (II, VI) y también combinaciones complejas del mismo. Las primeras, sin embargo, por la subsiguiente oxidación o reducción se convierten total o parcialmente en sales de cromo trivalentes. Un ejemplo de este cambio de valencia del cromo lo proporcionan los cromatos y bicromatos, los cuales se reducen durante el proceso de polimerización de las poliamidas.



La porción de las combinaciones cromadas que forman la sal es de importancia secundaria para la acción protectora contra la luz en las poliamidas o poliuretanos. Por el contrario se ha comprobado que la presencia de otros ciertos metales puede reforzar o también debilitar considerablemente la acción inhibidora del cromo. A los primeros pertenecen algunas sales de cobre y manganeso y a los últimos las de hierro, cobalto y níquel. Muchas de estas sales metálicas desarrollan su efecto inhibidor solo juntamente con sales de cromo y por si solas son esencialmente más débiles o en absoluto ineficaces.

Los siguientes ejemplos de ejecución servirán para explicar el invento, el cual no se debe considerar limitado a ello:

1.100 partes de ϵ -caprolactamo se disuelven con auxilio de 5 partes de agua a 80° C. Agitando se introduce en la disolución de caprolactamo otras 5 partes de agua que contienen 0,3 partes de bióxido titánico suspendido y 0,05 partes de fluoruro de cromo disuelto, y luego la mezcla se somete a presión en un autoclave calentado de antemano a 250° C. Se polimeriza primeramente bajo presión durante 2 horas a 250° C., luego se deja escapar el vapor de agua y se polimeriza sin presión otras 8 horas a igual temperatura. Se obtiene un polimerizado blanco, que permite hilarse perfectamente en hilo poliamidico de cualquier título. Un hilo hilado y estirado en frío de 60 dineros (24 hebras) después de 100 horas de irradiación solar presentó una pérdida de resistencia de solo 25% frente a una pérdida de 50% en el polimerizado exento de cromo.



2,100 partes de adipinato de hexametilendiamina se fluidifican a 100° con 30 partes de agua. Después de agregar 0,3 partes de bióxido de titanio, 0,03 partes de acetato de cromo y 0,01 partes de acetato de manganeso, se calienta la mezcla en un recipiente de acero inoxidable y en atmósfera de nitrógeno poco a poco a 280° con lo que se evapora el agua y la masa adquiere una consistencia viscosa.

Se polimeriza durante otras 8 horas a 280° hasta el final y se obtiene un polimerizado incoloro que permite hilarse fácilmente en hilos y después estirarse en frío.

El hilo producido de este modo de 30 din. (12 hebras) después de someterse a la insolación durante 300 horas, presentó un decrecimiento de resistencia de 28% y una reducción de la dilatación de 32% frente al hilo no irradiado. En el mismo hilo hilado sin embargo sin sal de cromo y de manganeso, el decrecimiento de resistencia en el mismo tiempo fué de 65% y la reducción en la dilatación, de 70%.

* * * * *

204204



N O T A

La presente patente de invención comprende las siguientes reivindicaciones.

5 1.- Procedimiento para reducir la acción fotoquímica perjudicial de la luz sobre las superpoliamidas y poliuretanos empleando sales de cromo, caracterizado porque a las sustancias monómeras de partida se incorporan sales de cromo y la polimerización se lleva a cabo en presencia de estas sales.

10 2.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque se emplean sales del cromo trivalente.

3.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 y 2, caracterizado porque se emplea fluoruro crómico (III).

15 4.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 3, caracterizado porque se emplea fluoruro crómico en cantidades de 0,001 hasta 0,10%.

20 5.- " Procedimiento para reducir la acción fotoquímica perjudicial de la luz sobre las superpoliamidas y poliuretanos ".

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva.

Consta la citada memoria de ocho hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 25 de Junio de 1952.