

JE.

258042

258042



PATENTE DE INTRODUCCION

a favor de

LA SEDA DE BARCELONA, S. A., de nacionalidad española,  
domiciliada en Avda. de José Antonio Primo de Rivera,  
Nº 654 - BARCELONA,

por:

"Procedimiento mejorado para el mateado de artículos de  
polímeros lineales sintéticos de elevado peso molecular".

=====  
M e m o r i a   d e s c r i p t i v a .

La presente patente se refiere a un procedimien-  
to mejorado para el mateado de artículos de polímeros  
lineales sintéticos de elevado peso molecular, particu-  
larmente mediante el uso de dióxido de titanio.



Es ya conocido que los filamentos de polímeros lineales sintéticos de elevado peso molecular, por ejemplo las poliamidas, suelen ser transparentes y brillantes en estado puro, mateándolos mediante incorporación de un material finamente dividido, de distinto índice de refracción. Se ha comprobado que el dióxido de titanio comunica un aspecto atractivo a los filamentos de poliamidas y por ello se emplea comunmente como agente mateante. Este mateante tiene, sin embargo, el inconveniente de perjudicar algo la estabilidad a la luz de la poliamida, dando lugar a una pérdida de tenacidad o degradación de los artículos cuando se les somete a una exposición prolongada a la luz solar. Las dos formas del dióxido de titanio, anatasa y rutilo, actúan de la misma forma, aunque la última en menor grado. No obstante, normalmente se emplea la forma anatasa como mateante de los filamentos de polímeros sintéticos, pues se ha observado que la forma rutilo posee un efecto abrasivo sobre la maquinaria textil cuando está incorporado a los filamentos o hilos.

Se ha encontrado ahora que puede minimizarse la pérdida de tenacidad de los filamentos de poliamida que contienen dióxido de titanio como mateante, mediante introducción de una pequeña proporción de ciertos elementos pentavalentes, por ejemplo niobio o tantalio, en la estructura cristalina del óxido de titanio.

La acción del dióxido de titanio dando lugar a una degradación parece ser debida a una oxidación fotocatalítica, por la que la luz absorbida por los cristales de óxido de titanio libera oxígeno atómico que de-

258042



grada la poliamida. El metal pentavalente, por ejemplo el niobio, que se introduce en el cristal de dióxido de titanio de forma que esté en él como ión substituyente, ocupa en la estructura cristalina el sitio de un ión ti-  
5 tano, y no está situado intersticialmente. El dióxido de titanio toma la naturaleza de unllamado N-semi-conduc-  
tor de valencia-controlada (véase: "Semi-Conducting Ma-  
terials" Butterworth Scientific Publications Ltd, 1951,  
pág. 151 y siguientes "Chemistry of the Defect Solid  
10 State" Methuen & Co, Ltd, 1954 por A.L.G. Rees, especial-  
mente págs. 12-14). Estos semi-conductores son conside-  
rados como poseedores de electrones conductores móviles,  
activos en la superficie del cristal en donde propenden a  
ser aceptados por oxígeno atómico, con lo cual aseguran  
15 a éste en el cristal. Para una introducción satisfacto-  
ria de elementos o iones extraños pentavalentes en la  
estructura cristalina del dióxido de titanio, el radio  
iónico del anterior debe ser aparentemente del mismo ór-  
den del radio iónico del dióxido de titanio, por lo que  
20 no deberá desviarse de ello más de un 10%. En este caso  
se encuentran cinco metales del grupo V de la Tabla Pe-  
riódica. De hecho, los radios iónicos del titanio, nio-  
bio y tantalio son casi idénticos (a saber: 0.68, 0.69 y  
0.68 unidades Amstrong respectivamente). Sin embargo, el  
25 procedimiento de la presente patente no depende de la exac-  
titud d no de la antedicha teoría. Como ya se ha indicado  
solo una parte muy pequeña del metal pentavalente es ne-  
cesario. Por ejemplo, la introducción de 0.25% de nio-  
bio en dióxido de titanio es suficiente para reducir en  
30 dos tercios la degradación por la luz (medida en forma



de pérdida de tenacidad expresada en por cientos) de los hilos de polihexametilén adipamida que contienen un 1½% de mateante. Todos los porcentos de la presente memoria son en peso, los de metales pentavalentes se basan  
5 sobre el dióxido de titanio en el que se han introducido los metales.

El procedimiento de la presente patente se refiere pues, al mateado de polímeros lineales sintéticos de elevado peso molecular, mediante dióxido de titanio,  
10 al que se le ha introducido como ión substituyente una mínima proporción, como ya se ha definido anteriormente, de un metal pentavalente del quinto grupo de la Tabla Periódica, a saber: vanadio, niobio, tantalio, antimonio o bismuto, los cuales convierten al dióxido de titanio  
15 en un N-semi-conductor de valencia-controlada.

Los polímeros sintéticos lineales de elevado peso molecular comprende, por ejemplo, poliureas, poliésteres, politriazoles y poliamidas. Ejemplos de estos polímeros son: polihexametilen-urea, polibutilén-glicol,  
20 hexametilén-dicarbamato, polioctametileno -4- amino-1:2:4-triazol, polihexametilén-sebacamida, polipentametilén-adipamida, polioctametilén-adipamida, polidecametilén-sebacamida, poli-epsilón-caprolactama.

Los polímeros sintéticos lineales de elevado  
25 peso molecular, pueden ser, por ejemplo, elaborados en artículos tales como filamentos, fibras, hilos multifilamentos, monofilamentos, películas, o también varillas, hojas, tubos. El procedimiento de esta patente tiene por objeto el mateado de dichos artículos con dióxido de  
30 titanio que contenga vanadio, niobio, tantalio, antimonio



o bismuto como ión substituyente. La cantidad de agente mateante incorporada a dichos artículos depende, naturalmente, del uso a que están destinados, y puede variar desde 0,1% a 5% basado sobre el polímero del artículo.

5 Usualmente se emplea desde 0,1% a 2%. Por ejemplo, puede incorporarse a la polihexametilén-adipamida un 1,5% de dióxido de titanio, e hilarla por fusión en filamentos, destinados a la fabricación de hilos apropiados para género de punto (por ejemplo medias).

10 La incorporación de dióxido de titanio, conteniendo iones pentavalentes substituyentes, en los polímeros sintéticos, puede llevarse a cabo en cualquier fase durante su fabricación por polimerización de los productos intermedios, o el dióxido de titanio puede mez-  
15 clarse con el polímero acabado en estado fundido. Frecuentemente es ventajoso incluir el dióxido de titanio con los polímeros intermedios antes de la polimerización.

El procedimiento de la presente patente tiene por objeto la incorporación del dióxido de titanio conteniendo iones substituyentes pentavalentes, en los citados  
20 polímeros sintéticos lineales, p. e. polihexametilén-adipamida, como mateante, y el moldeo de ellos en artículos, por ejemplo la hilatura por fusión de filamentos.

La expresión "pequeña proporción" se entiende  
25 que significa no más de un cinco por ciento, y preferiblemente una fracción de un por-ciento, a saber: 0,1-0,5%.

Los metales pentavalentes preferidos son el niobio y el tantalio.

La introducción de un metal pentavalente, p. e.  
30 niobio, en dióxido de titanio, puede llevarse a cabo de

258042



forma conveniente, mezclando íntimamente el primero, en forma de su óxido, con el último, y luego sometiendo la mezcla a un termo-tratamiento en atmósfera que contenga oxígeno, a una temperatura a la cual tenga lugar el intercambio sin fusión. La mezcla íntima puede llevarse a cabo mediante un molido en húmedo o en seco o por co-precipitación.

En el caso de un molido, es esencial un cuidadoso control, ya que es de desear la obtención de partículas muy pequeñas y de similar tamaño y gran superficie. Si se han molido los óxidos en estado húmedo, se secan después de la molturación. En lugar de óxidos, pueden emplearse sales que se descompongan por el calor, de los metales pentavalentes y/o del titanio, en cuyo caso se obtienen los óxidos durante el tratamiento por calor.

Cuando se prepara la mezcla por co-precipitación, se mezclan soluciones acuosas de sales de titanio y nio- bio, por ejemplo, los oxalatos complejos, y se añade a la mezcla un exceso de un precipitante acuoso. El amoniaco es muy ventajoso si se tiene en cuenta su volatilidad y en consecuencia su fácil eliminación por calentamiento. El precipitado se lava bien, seca y muele ligeramente antes del termo-tratamiento.

Durante el termo-tratamiento es necesario un cuidadoso control de la temperatura. Temperaturas demasiado elevadas dan lugar a decoloraciones. Una temperatura apropiada puede ser, p.e. de 350° a 850°C durante 18 horas. La atmósfera ambiente durante el calentamiento es preferiblemente aire, pero algunas veces es ventajoso el suministro de oxígeno adicional.



El siguiente ejemplo sin carácter limitativo, ilustra el proceso de la presente patente, las partes se entienden en peso.

EJEMPLO.

5                   3 partes de niobil oxalato potásico disueltas en 100 partes de agua, se mezclan con una solución de 500 partes de titanil oxalato potásico, en 2000 partes de agua. Las soluciones combinadas se añaden lentamente con agitación, a 200 partes de una solución acuosa di-  
10 luída de hidróxido amónico (0,880 partes de amoniaco en 20000 partes de agua). El precipitado blanco flocculento se filtra, lava diez veces con agua, seca en horno de aire a 100°C y se muele en molino de bolas, obteniéndose 88 partes de un producto blanco finamente pulverulento.  
15 Este se calienta en un horno eléctrico durante un periodo de 18 horas, permitiéndose que la temperatura se eleve desde 350°C a 750°C pasadas 12 horas, y a 850°C al final de las 18 horas.

20                   El dióxido de titanio tratado con niobio es nuevamente molido y luego se le introduce en forma de dispersión acuosa en una solución acuosa que contiene 6000 partes de hexametilén diamino adipato. Luego se convierte esta última sal en polihexametilén adipamida. La poliamida mateada obtenida, que contiene 1½% de dióxido de  
25 titanio (s/poliamida), se hila por fusión en filamentos de 3 den. cuando se han estirado. Estos filamentos presentan una resistencia mejorada a la degradación por la luz, como puede verse en la siguiente tabla bajo A. Los números dados bajo B, se refieren a los mismos filamentos de poliamida mateada pero sin contener niobio. En  
30

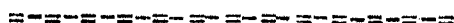


ambos casos el suministro de luz es un arco voltaico y el tiempo de exposición 300 horas.

5

	A	B
Tenacidad en g/den		
antes de la exposición	4,03	4,19
después de la "	3,31	1,94
Contenido en cenizas	1,35%	1,23%

N O T A



Se reivindica como objeto de esta patente:

10

1) Procedimiento mejorado para el mateado de artículos de polímeros lineales sintéticos de elevado peso molecular, tales como filamentos, fibras, mechas, películas, varillas, hojas o tubos, caracterizado por incorporar como agente mateante a dichos polímeros lineales sintéticos de elevado peso molecular, o a sus productos intermedios los cuales son luego polimerizados, dióxido de titanio conteniendo en su estructura cristalina iones substituyentes pentavalentes de metales del grupo V de la Tabla Periódica de manera que constituya un N-semi-conductor de valencia-controlada.

15

20

2) Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el ión substituyente pentavalente es vanadio, tantalio o bismuto.

25

3) Procedimiento mejorado para el mateado de artículos de polímeros lineales sintéticos de elevado peso molecular.

Esta memoria consta de nueve páginas escritas

- 9 -

258042



por una sola cara.

BARCELONA, 6 de Mayo de 1960.

P. A.

JOSÉ M. BARRIAR