

26 8997



PATENTE DE INVENCION

=====

a favor de

SNIA VISCOSA Società Nazionale Industria Applicazioni Viscosa S.p.A. - de nacionalidad italiana - domiciliada en MILANO (Italia) Via Cernaia, 8,

por:

" Procedimiento para preparar poliamidas fotoestables "

-----:oOo:-----

M e m o r i a D e s c r i p t i v a

26 8997



5 Es sabido que los hilos de poliamida expuestos a la luz experimentan una degradación substancial, particularmente pronunciada cuando contienen dióxido de titanio como deslustrante. La sensibilidad del hilo a la luz aumenta con su contenido en dióxido de titanio, y cuando éste oscila entre 0,4 y 3% en peso, la degradación se hace rápida.

10 Se ha propuesto incorporar a los polímeros, compuestos de manganeso, a fin de reducir el efecto catalítico del dióxido de titanio respecto a la degradación que causa la exposición a la luz. En general se emplean sales inorgánicas de manganeso, particularmente fosfatos, porque son estables a la temperatura a la que el polímero se prepara y a la que luego se funde y se extrude. Además, 15 es necesario emplear compuestos de manganeso que no tiñan apreciablemente el polímero.

20 Hasta ahora no se han utilizado compuestos orgánicos de manganeso, porque son muy sensibles a la temperatura a que se efectúa la polimerización, y también el ácido acético u otros ácidos, empleados en general como estabilizadores, o sea para limitar la longitud de las cadenas del polímero. Por ejemplo, se ha propuesto emplear oxalato de manganeso; éste es estable intrínsecamente a las temperaturas de polimerización, pero reacciona con el ácido acético 25 en presencia de agua, y forma acetato de manganeso, que con el calor y en presencia de agua se vuelve pardo y tiñe el polímero.

30 Un objeto del presente invento es proporcionar un método perfeccionado de estabilizar las poliamidas, y en particular el polímero de caprolactama, a la acción de la



26 89 97

luz.

5

El invento se caracteriza porque una solución acuosa del producto de reacción de un ácido orgánico dicarboxílico y una sal de manganeso, en proporciones estequiométricas correspondientes a la sal monobásica de manganeso del ácido orgánico considerado, se añade al monómero o a la solución de monómeros que forma la poliamida, antes de polimerizar ésta en forma ya conocida.

10

Con preferencia, se emplean como ácido orgánico el adípico o el sebácido; y como sal de manganeso se prefiere el carbonato, que se hace reaccionar con el ácido dicarboxílico en condiciones adecuadas para eliminar el CO_2 .

15

Esta preparación se efectúa mezclando en un medio acuoso la cantidad necesaria de carbonato de manganeso y de ácido orgánico, y calentando la mezcla de tal modo que el ácido dicarboxílico fije el manganeso mientras se desprende el CO_2 .

20

Se ha comprobado que es muy difícil, y no resulta útil, separar la sal monobásica de manganeso de la solución mediante cristalización. Si se emplean métodos ordinarios, por ejemplo, calentar la solución o añadir una sustancia no disolvente miscible con agua, por ejemplo, alcohol metílico, suele precipitar una mezcla de sal monobásica y sal dibásica, conjuntamente con el ácido libre. El empleo de tal mezcla en una polimerización en la que se utilicen ácidos como el acético en calidad de estabilizadores de las cadenas, produce la tintura del polímero obtenido.

30

La cantidad de solución empleada, calculada en pro-

26 8997



porción ponderal de la sal monobásica de manganeso respecto al monómero que ha de polimerizarse, varía con preferencia entre 0,006 y 0,08%, y se obtienen los mejores resultados con proporciones entre 0,025 y 0,035% de sal del ácido adípico, y entre 0,035 y 0,05% de sal del ácido sebácico.

La solución del producto de reacción de la sal orgánica dibásica y de la sal de manganeso se añade a los monómeros o a las soluciones de monómeros, juntamente con los estabilizadores de las cadenas, los catalizadores (si hacen falta) y los deslustrantes, y la polimerización se lleva a cabo del modo usual, en forma continua o discontinua, como sigue: Si el monómero es la caprolactama, calentando en presencia, por lo menos al principio, de no menos de 0,1% en peso de agua respecto al monómero, a temperaturas de 180-350°C, y con preferencia de 240-300°C, hasta lograr la viscosidad deseada (por lo regular durante 6-36 horas). La aplicación de una presión de 1-20 atm. es potestativa, pero en todo caso se reduce, y si se quiere, pero no necesariamente, se emplea una presión reducida hacia el final de la reacción. Cuando el monómero es el adipato de hexametilendiamonio o metaxililendiamonio, se calienta al principio en presencia de agua suficiente para hacer flúida la masa de reacción (con preferencia, 30 a 60% en peso del monómero), en vasija cerrada, a temperaturas no inferiores a 180°C, y mejor de 180-240°C, y con preferencia a presiones de 2-20 atm., a ser posible hasta alcanzar un equilibrio substancial por formarse un polímero de peso molecular relativamente bajo; luego se disminuye la presión establecida en la vasija cerrada, y se continúa calentando a temperaturas de 240-350°C, y mejor de 260-290°C, optando entre una corriente de

27



gas inerte o presión reducida, hasta conseguir la viscosidad deseada, usualmente por espacio de una a diez horas. Cuando el monómero es el ácido aminoundecanoico, se calienta una mezcla del monómero y agua, esta última en proporción de 10-300% y mejor de 20-60% en peso del monómero, en vasija cerrada, a temperaturas de 150-230°C, y con preferencia a presiones de 3-15 atm., a ser posible hasta alcanzar un equilibrio substancial por formarse un polímero de peso molecular relativamente bajo; luego se disminuye la presión y se continúa calentando a temperaturas de 190-320°C, y mejor de 230-280°C, optando entre una corriente de gas inerte o presión reducida, hasta conseguir la viscosidad deseada, generalmente por espacio de dos a quince horas; o bien, se forma una solución o suspensión del monómero en agua, se atomiza la misma, evaporando rápidamente el agua por contacto con superficies calentadas a no menos de 180°C, con lo que se forma un polímero de peso molecular relativamente bajo; y luego se completa la condensación como antes se ha explicado.

Así se obtienen polímeros blancos que dan hilos estables a la luz, con una proporción elevada (2-3%) en peso de TiO_2 como deslustrante.

El invento se comprenderá mejor con ayuda de los ejemplos siguientes, que se ofrecen sin propósito de limitación.

EJEMPLO 1º.

En una autoclave de 20 litros se introducen 13 kg. de caprolactama, 600 g. de agua, 20 g. de ácido acético

26 8997



5 glacial, 58,5 g. de dióxido de titanio tipo Anatase, y 100 cc. de una solución acuosa que contiene 4,07 g., calculados como adipato monobásico de manganeso, obtenida haciendo reaccionar en caliente, hasta desprendimiento completo del dióxido de carbono, una solución acuosa de 3,45 g. de ácido adípico con 1,36 g. de carbonato de manganeso recién preparado.

10 La autoclave se lleva en un tiempo de dos horas a una temperatura de 260°C, mientras se evacua el vapor progresivamente, y se mantiene a esa temperatura y a la presión atmosférica durante 14 horas, agitando. Entonces, mediante el vacío, la autoclave se lleva progresivamente en dos horas a una presión remanente de 250 mm. de Hg. Después se expulsa por presión de gas inerte el polímero formado, que se enfría y se corta en trozos regulares.

15 El polímero se presenta perfectamente blanco, y tiene una viscosidad relativa de 2,65 en solución de ácido sulfúrico (al 1%). Después de eliminar el monómero remanente por lavado, y de secarlo, el polímero se hila en hilera provista de orificios para números de 15 deniers por monofilamento y 30 deniers por 6 filamentos.

20 La estabilidad a la luz se determinó por el descenso de la tenacidad hallado en cintas lavadas y fijadas, preparadas con el hilado en examen, después de exposición a la luz en un fadómetro de la Atlas Electric Devices Co., Chicago, en las condiciones establecidas por las Normas ASTM para materias textiles, designación D 506, 50 T, edición de 1951, páginas 174 y siguientes.

25 La estabilidad a la luz de los hilos obtenidos de este polímero es muy buena. Después de 100 horas de expo-



sición al fadómetro, el descenso proporcional medio de la tenacidad es de 4% para el número 15/1 y de 5% para el número 30/6, mientras que el hilo de un polímero obtenido en las mismas condiciones, pero sin añadir adipato monobásico de manganeso, después de 100 horas de exposición, dió una caída media de la tenacidad de 43% para el número 15/1 y de 57% para el número 30/6.

EJEMPLO 2º.

Se repiten las operaciones del ejemplo 1º, pero empleando como opacificante 260 g. (2% en peso del monómero) de óxido de titanio tipo Anatase.

El polímero obtenido se presenta perfectamente blanco, y tiene una viscosidad relativa de 2,84 en solución de ácido sulfúrico.

El descenso proporcional medio de la tenacidad de los hilos obtenidos de este polímero, después de 100 horas de exposición en el fadómetro, en las condiciones descritas en el ejemplo 1º, es de 5% para el número 15/1 y de 9% para el número 40/10, frente a una disminución media de 41% para el número 15/1 y de 70% para el número 40/10 hallada en hilos procedentes de un polímero obtenido en las mismas condiciones, pero sin añadir adipato monobásico de manganeso.

EJEMPLO 3º.

Se repiten las operaciones del ejemplo 1º, pero empleando como opacificante 58,5 g. de óxido de titanio tipo

20 29 27

27



Anatase. Este tipo de TiO_2 es un producto de la British Titan Products, tratado de un modo particular para aumentar su resistencia a la luz.

5 El polímero obtenido resulta perfectamente blanco, y tiene una viscosidad relativa de 2,72 en solución de ácido sulfúrico. El descenso proporcional medio de la tenacidad de los hilos obtenidos con este polímero, después de 100 horas de exposición en el fadómetro, en las condiciones descritas en el ejemplo 1^o, es de 2% para el número 15/1
10 y de 4% para el número 30/6, frente una disminución media de 29% para el número 15/1 y de 42% para el número 30/6 hallada en hilos procedentes de un polímero obtenido en iguales condiciones, pero sin añadir adipato monobásico de manganeso.

15

EJEMPLO 4^o.

Se repiten las operaciones del ejemplo 1^o, pero empleando como opacificante 58,5 g. de dióxido de titanio
20 tipo Unitane O-310. Este tipo de compuesto de titanio es un producto de la American Cyanamid Corp., tratado de un modo particular para aumentar su resistencia a la luz.

El polímero obtenido aparece perfectamente blanco, y tiene una viscosidad relativa de 2,69 en solución de ácido sulfúrico.
25

El descenso proporcional medio de la tenacidad de los hilos obtenidos con este polímero, después de 100 horas de exposición en el fadómetro, en las condiciones descritas en el ejemplo 1^o, es de 1% para el número 15/1 y
30 de 3% para el número 30/6, frente a un descenso medio de

26 8997

27 JUN



25% para el número 15/1 y de 38% para el número 30/6 hallado en hilos procedentes de un polímero obtenido en las mismas condiciones, pero sin añadir adipato monobásico de manganeso.

5

EJEMPLO 5º.

10

Se repiten las operaciones del ejemplo 1º, pero empleando como fotoestabilizador 300 cc. de una solución acuosa caliente (a 90°C) que contiene 5,97 g. de sebacato monobásico de manganeso, obtenida mediante reacción, hasta el desprendimiento total del CO₂, de una solución acuosa hirviendo de 5,25 g. de ácido sebácico con 1,36 g. de carbonato de manganeso recién preparado.

15

El polímero obtenido aparece perfectamente blanco, y tiene una viscosidad relativa de 2,71 en solución de ácido sulfúrico.

20

El descenso proporcional medio de la tenacidad de los hilos obtenidos de este polímero, después de 100 horas de exposición en el fadómetro, en las condiciones descritas en el ejemplo 1º, es de 5% para el número 15/1 y de 6% para el número 30/6, mucho mejor que el obtenido en los hilos procedentes de un polímero preparado sin añadir sebacato monobásico de manganeso (véase el ejemplo 1º).

25

EJEMPLO 6º.

30

En una autoclave de 20 litros se introducen 8 kg. de adipato de hexametildiamonio que contienen 0,32% en peso de ácido acético, 0,45% en peso de dióxido de titanio tipo Ana-

27 JUN 

tase, 4.450 kg. de agua destilada, y 61,5 ml. de una solución acuosa que contiene 2,50 g. de adipato monobásico de manganeso, preparada como se describe en el ejemplo 1º.

5 La autoclave se calienta a 110°C, eliminando por destilación el 50% del agua introducida; luego se eleva la temperatura durante una hora a 180°C y a 5 atm. de presión. Se sigue elevando la temperatura hasta 250°C, mientras se mantiene la presión a 5 atm. evacuando gases. Luego se reduce progresivamente la presión en una hora hasta la atmosférica, mientras la masa se lleva a una temperatura de 275°C, que se mantiene durante dos horas, agitando, en estas condiciones.

15 Entonces, aplicando el vacío, se lleva progresivamente la autoclave en una hora a una presión remanente de pocos milímetros de Hg, y se mantiene así media hora más. Finalmente, se restablece la presión con gas inerte seco, y el polímero formado se extrude, se enfría y se corta en trozos regulares.

20 El polímero obtenido se presenta perfectamente blanco, y tiene una viscosidad intrínseca de 1,12 en solución de metacresol.

25 El descenso medio de la tenacidad del hilo obtenido de este polímero, después de 100 horas de exposición en el fadómetro, en las condiciones descritas en el ejemplo 1º, es de 4% para el número 15/1 y de 6% para el número 30/6, frente a una disminución media de 32% para el número 15/1 y de 48% para el número 30/6 hallada en hilos procedentes de un polímero obtenido en las mismas condiciones, pero sin añadir adipato monobásico de manganeso.

30

EJEMPLO 7º.

260997



Se repiten las operaciones del ejemplo 6º, pero empleando como monómero 8 kg. de adipato de metaxililendiamonio.

5 La polimerización se efectúa conforme al ciclo descrito en el ejemplo 6º para el adipato de hexametilendiamonio.

El polímero obtenido resulta perfectamente blanco, y tiene una viscosidad intrínseca de 0,96 en solución de metacresol.

10 El descenso medio de la tenacidad de los hilos obtenidos de este polímero, después de 100 horas de exposición en el fadómetro, en las condiciones descritas en el ejemplo 1º, es de 6% para el número 15/1 y de 8% para el número 30/6, frente a una disminución media de 52% para el número 15/1 y
15 de 58% para el número 30/6, hallada en hilos procedentes de un polímero obtenido en las mismas condiciones, pero sin añadir adipato monobásico de manganeso.

EJEMPLO 8º.

20 Se repiten las operaciones del ejemplo 5º, pero empleando como monómero 13 kg. de ácido 11-aminoundecanoico que contiene 0,28% en peso de ácido acético, 58,5 g. (0,45% en peso) de dióxido de titanio tipo Anatase, 4,250 kg. de agua
25 destilada, y 300 ml. de una solución acuosa caliente (90ºC) que contiene 5,97 g., calculados como sebacato monobásico de manganeso, y obtenida según se describe en el ejemplo 5º.

30 La autoclave se lleva a 180ºC y a 8 atm. de presión en unas dos horas. Se aumenta más la temperatura, manteniendo la presión a 8 atm. por descarga del gas, hasta 225ºC.



Luego se reduce progresivamente la presión a la atmosférica en dos horas, se pone la masa a una temperatura de 260°C, y se mantiene ésta durante cuatro horas, agitando, en tales condiciones. Entonces se introduce en la autoclave una ligera corriente de gas inerte, por espacio de media hora, y finalmente se extrude el polímero, se enfría y se corta en trozos regulares.

El polímero obtenido aparece perfectamente blanco, y tiene una viscosidad intrínseca de 1,03 en metacresol.

El descenso medio de la tenacidad de los hilos obtenidos de este polímero, después de 100 horas de exposición en el fadómetro, en las condiciones descritas en el ejemplo 1º, es de 3% para el número 15/1 y de 4% para el número 30/6, frente a una disminución media de 33% para el número 15/1 y de 42% para el número 30/6 hallada en hilos procedentes de un polímero obtenido en iguales condiciones, pero sin añadir sebacato monobásico de manganeso.

-----: N O T A :-----

Se reivindica como objeto de esta patente:

1ª.- Procedimiento para preparar poliamidas fotoes- tables, el cual comprende añadir al monómero o a los monómeros antes de la polimerización, una solución acuosa del producto de la reacción de un ácido orgánico dicarboxílico y una sal de manganeso, en proporciones estequiométricas correspondientes a la sal monobásica de manganeso del ácido orgánico considerado.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el ácido orgánico dicarboxílico se elige entre el grupo

26 8997 27



5 amino caproico con la cantidad necesaria para estabilizar las cadenas del polímero, y un exceso proporcional a la magnitud aniónica requerida para obtener la cantidad de sal manganesa adecuada para estabilizar el polímero a la luz; añadir a la solución carbonato de manganeso en la cuantía estequiométrica correspondiente a dicho exceso, y hacerla reaccionar en caliente, empleando la solución resultante como estabilizador de las cadenas del polímero y como fotoestabilizador al mismo tiempo.

10 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el monómero empleado es la caprolactama.

7ª.- Procedimiento para preparar poliamidas fotoestables.

15 Esta memoria consta de trece páginas, escritas por una sola cara.

BARCELONA, 27 JUN 1961

P.A.
JOSE M. ...
F. ...