

JE.

270152

30 MAY 1952



P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

a favor de

LA SEDA DE BARCELONA, S. A., de nacionalidad española, domiciliada en Avda. José Antonio Primo de Rivera, núm. 654 BARCELONA,

por:

"Procedimiento de obtención de artículos de elevados polímeros termoplásticos".

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

La presente patente tiene por objeto un procedimiento de fabricación de artículos de elevados polímeros lineales, tales como hilos, películas o fibras, que se distinguen por una excelente resistencia a las radiacio-



nes ultravioleta, así como por sus propiedades termo-ais-
lantes.

Es conocida la metalización de hilos o fibras,
así como de los artículos elaborados con ellos (p.e. te-
5 jidos o género de punto), por evaporación térmica bajo va-
cío o por aplicación de aprestos que contienen metales
finamente divididos. Estos procesos, además de ser com-
plicados y caros, exigen aparatos especiales, o van acom-
pañados de fenómenos secundarios molestos, p.e. los artícu-
10 los se vuelven rígidos o endurecen.

Según el procedimiento de la presente patente,
pueden prepararse de un modo muy sencillo, fibras, hilos y
películas de elevados polímeros lineales de calidad exce-
lente, añadiendo al material de partida, sustancias fina-
15 mente divididas de un tamaño de partícula inferior a 10μ ,
buenas conductoras de la electricidad y que contengan elec-
trones libres a la temperatura ambiente y, a partir de la
masa así obtenida, en estado fundido o reblandecido, ela-
borar los artículos antedichos. Basta una cantidad mínima
20 de dichas sustancias conductoras de la electricidad, para
lograr el efecto deseado. Como sustancias conductoras de
la electricidad se pueden utilizar metales o semi-conduc-
tores que contengan electrones que se desplazan libremen-
te a la temperatura ambiente.

25 Los metales o los semi-conductores finamente di-
vididos, quedan uniformemente repartidos en los artículos
elaborados obtenidos. Gracias a la adición de los metales
o de los semi-conductores con electrones móviles a la tem-
peratura ambiente y que poseen por tanto una buena conduc-
30 tividad, los artículos obtenidos según el procedimiento



de esta patente poseen una estabilidad frente a las radiaciones ultravioleta nocivas, por lo que no son destruidos por dichas radiaciones tan rápidamente como sucede con los artículos elaborados sin ninguna inclusión de este género. Por otra parte, los artículos elaborados según esta patente, poseen, según la naturaleza del metal utilizado, un gran poder reflector para las radiaciones luminosas y térmicas. Por ejemplo, tejidos fabricados con hilos de elevados polímeros lineales que contengan aluminio, obtenidos según la patente, reverberan casi totalmente en el campo infrarrojo, lo que es de gran interés práctica para el aislamiento térmico, p.e. en forros, mantas o toldos.

Los hilos obtenidos según la presente patente, pueden también utilizarse con ventaja, en la fabricación de ropas de protección contra las radiaciones térmicas.

Entre los metales apropiados para el proceso objeto de la presente patente, pueden citarse, el aluminio, la plata, el cobre, el níquel, el platino, el rodio y el oro. Pueden también utilizarse aleaciones metálicas. Como semi-conductores se utilizarán, de preferencia, el óxido cuproso y el trifluoruro de cromo. El grado de dispersión de los metales o de los semi-conductores es de gran importancia. Los metales o semi-conductores pueden dividirse finamente según diversos métodos, p.e. por tratamiento de aleaciones de aluminio y de metales más nobles (tales como el níquel o el cobalto) con soluciones alcalinas y reducción subsiguiente de los óxidos así formados; por reducción de precipitados de óxido de cobre finamente divididos, mediante una corriente de hidrógeno, con formación de cobre fi-



namamente dividido; por precipitación de plata metálica, a partir de soluciones amoniacaes de sales de plata, con la ayuda de agentes de reducción tales como el formaldehido o la hidrazina; y mediante separación por aire que permite, p.e. seleccionar el polvo de aluminio según el tamaño de partícula utilizando nitrógeno, o bien por fraccionamiento de polvos de semi-conductores según su tamaño de partícula.

Los polvos finos de metales o de semi-conductores así obtenidos pueden añadirse de diversas maneras a las materias destinadas a ser elaboradas. Por ejemplo, pueden mezclarse con los polímeros granulados y fundir éstos, agitando vigorosamente, preferiblemente al abrigo del aire. Pueden mezclarse ventajosamente los polímeros con los polvos, espolvoreando el polímero granulado con el metal o el semi-conductor pulverizado.

También pueden añadirse los metales o los semi-conductores finamente divididos a las materias monómeras de partida, efectuándose la polimerización de estos, sin que los productos finales queden influenciados desfavorablemente, transformando ulteriormente los polímeros en artículos elaborados.

La cantidad de metales o de semi-conductores añadidos puede variar dentro de ciertos límites, que dependen, del tamaño de partícula de los metales o de los semi-conductores, del efecto deseado y de la compatibilidad de los polvos de metales o de los semi-conductores, con el polímero durante su elaboración. Por regla general se utiliza de 0,01 a 10% de metal o de semi-conductor, con relación al material polímero de partida.

Como materias primas, pueden considerarse todos



los polímeros lineales que pueden ser elaborados al estado fundido o al estado reblandecido, obteniéndose artículos susceptibles de ser orientados y reforzados por estirado. A este grupo de polímeros pertenecen, particularmente, los poliésteres lineales fibrógenos, obtenidos a partir de ácidos dicarboxílicos aromáticos, p.e. el tereftalato de polietileno; las poliamidas fibrógenas de alto punto de fusión obtenidas a partir de ácidos ω -aminocarboxílicos y diaminas o bien los poliaminotriazoles, las poliolefinas (de preferencia las de baja presión) y los polímeros y copolímeros de cloruro de vinilideno.

La fabricación y estirado subsiguiente de los objetos elaborados, se efectúa según los procesos en si conocidos, según los cuales se fuerza la masa fundida o la masa reblandecida a través de una tobera o de rendijas, y después se solidifica por enfriamiento.

Pueden igualmente utilizarse procesos en los cuales se disuelve el polímero en un disolvente y se fuerza la solución de hilatura así obtenida, a través de una hilera dispuesta en una celda de hilar, donde el solvente se evapora con la formación de hilos. Después se estiran los artículos elaborados de la manera usual (1 : 3 a 1 : 7) a la temperatura ambiente o a temperaturas elevadas, a fin de obtener una orientación molecular favorable. Los metales o los semi-conductores contenidos en la masa de hilatura no perjudican prácticamente el estirado, de manera que se obtienen artículos elaborados de buena resistencia y buenas propiedades textiles. Al mismo tiempo el estirado mejora la repartición de los metales o de los semi-conductores en los artículos elaborados.

- 6 - 278152

30



Los hilos obtenidos por el proceso de la presente patente tienen la ventaja suplementaria de adquirir, durante el tratamiento ulterior, una carga electrostática más débil que la adquirida por hilos de altos polímeros lineales que no contienen las adiciones según esta patente.

Los ejemplos siguientes ilustran, sin limitarlo, el proceso de esta patente. Salvo mención especial, las partes se expresan en peso.

EJEMPLO 1. - A 500 gr. de tereftalato de polietileno granulado se le añade 1,25 gr. (0,25%), de aluminio finamente dividido (el tamaño de la partícula es de 4 μ aproximadamente), obtenido a partir de polvo de aluminio comercial por separación por aire, repetida tres veces en una corriente de nitrógeno. Se funde la mezcla, bajo atmósfera de nitrógeno, y agitándola continuamente se la mantiene durante 30 minutos a una temperatura a la cual el polímero funde enteramente. Después del enfriamiento con agua, se obtiene una masa uniformemente metalizada. Se tritura la masa, se la seca durante varias horas a 160°C., se la funde con la ayuda de un tornillo de extrusión calentado y se la fuerza a través de una hilera de 12 orificios calentada a 230°C., saliendo de la hilera 6 gr/min. de masa fundida. Se sacan los hilos obtenidos a una velocidad de 500 m/min. y luego se les estira a 80% en la proporción de 1:4,5. Los hilos estirados presentan un aspecto plateado y poseen una buena resistencia mecánica.

Su carga electrostática es inferior a la de hi-

30 M.



los no metalizados. Cuando se aumenta el contenido en aluminio a un 0,5 %, la conductibilidad de los hilos es de 13.000 megohmios, mientras que la de los hilos exentos de metal es de 10^6 megahhmios.

5 EJEMPLO 2.- Para preparar una suspensión finamente dispersa de 1,44 partes de aluminio en 560 partes de etileno-glicol, se separan por sedimentación las partículas mayores de aluminio. A la suspensión obtenida se le agregan 582 partes de tereftalato de dimetilo, 0,75 partes de acetato
10 de zinc y 0,372 partes de trióxido de antimonio y se calienta la mezcla durante 3 ó 4 horas a 180°. Durante el proceso se elimina el metanol por destilación. Una vez aliminado también el exceso de glicol bajo presión reducida, se calienta durante 1,5 horas a 280-285° a presión reducida de 0,1 mm.
15 de mercurio, enfriándose con agua la masa fundida de tereftalato de polietileno obtenido formando una cinta. La cinta de polímero se corta en gránulos y luego se le trata como en el ejemplo 1.

20 Los hilos tienen una resistencia a la rotura de 4,1 g/denier, un alargamiento a la rotura de un 40% y una conductibilidad de 2.200 megahhmios.

25 EJEMPLO 3.- Se mezclan gránulos de policaproamida, obtenida por polimerización de ϵ -caprolactama, con un 0,80% de níquel finamente dividido obtenido por reducción de óxido de níquel con hidrógeno. Se funde la mezcla obtenida bajo atmósfera de nitrógeno exento de oxígeno. Se agita cuidadosamente la masa fundida durante 30 min. y se la transforma en una cinta mediante un extrusor. Luego se tritura la cinta, se la seca y se hila por fusión la masa de un co-

30 MAR



lor oscuro. A la temperatura ambiente los hilos se estiran un múltiplo de su longitud primitiva. Dichos hilos poseen un brillo metálico claro. Su tendencia a adquirir cargas electrostáticas es inferior a la de los hilos exentos de metal.

EJEMPLO 4.- Se agrega un 0,1 % de polvo de aluminio de un tamaño de partícula de 4 a 5 μ al tereftalato de polietileno granulado. Se transforma la mezcla así obtenida en hilos, mediante hilatura por fusión con un extrusor calentado. Se estiran los hilos a 90° en la proporción de 1:3,6. Después de ser irradiados durante 10 horas mediante una lámpara de radiaciones ultravioletas, la tenacidad de los hilos experimentan una reducción de un 38%, mientras que la de hilos obtenidos por el mismo proceso pero sin adición de aluminio, la reducción es de un 47%, para la misma irradiación.

EJEMPLO 5.- Se añade un 0,05 % de CrF_3 de un tamaño de partícula de 5 μ aproximadamente, a tereftalato de polietileno granulado que contiene 0,4 % de TiO_2 . Mediante un extrusor calentado, se transforma la mezcla fundida, por hilatura, en hilos que se estiran a 90°C en la proporción de 1:3,6. Después de ser irradiados durante 10 horas mediante una lámpara de radiaciones ultravioleta, la tenacidad de los hilos se ha reducido en un 27%, la de hilos obtenidos por el mismo proceso pero sin CrF_3 se reduce en un 44%, mediante la misma irradiación.

EJEMPLO 6.- Se mezclan 99,6% de polietileno pulverulento con 0,4% de gránulos de cobre recubiertos de óxido cuproso. Con un extrusor, la mezcla en estado fun-



dido se transforma por hilatura, en hilos que se estiran en caliente en la proporción de 1:9. Después de ser irradiados durante 10 horas, mediante una lámpara de radiaciones ultravioleta, la tenacidad de los hilos ha disminuido en un 12% mientras que la de los hilos obtenidos por el mismo proceso pero sin la adición de gránulos de cobre recubiertos de óxido cuproso, se reduce en un 15% para la misma irradiación.

N O T A

10

Se reivindica como objeto de esta patente:

1) Procedimiento de obtención de artículos de elevados polímeros lineales termoplásticos, caracterizado por añadir a estos polímeros, de 0,01 a 10% en peso de metales y/o de semi-conductores finamente divididos que contengan electrones móviles a la temperatura ambiente, fundir la mezcla obtenida, e hilarla en forma de fibras, hilos o películas.

15

2) Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por agregar los metales o los semi-conductores finamente divididos a los monómeros o a los prepolímeros; polimerizar la mezcla obtenida y transformarla seguidamente por hilatura, en hiles, fibras o películas.

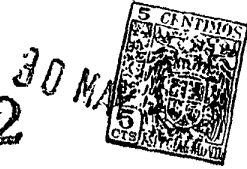
20

3) Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por distribuir finamente los metales o los semi-conductores en el elevado polímero de partida antes de su hilatura.

25

4) Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por añadir aluminio o cobre finamente divididos.

278152



5) Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por añadir como semi-conductores el óxido cuproso o el trifluoruro de cromo finamente divididos.

5 6). Procedimiento de obtención de artículos de elevados polímeros termoplásticos.

Esta memoria consta de diez páginas escritas por una sola cara.

BARCELONA, 30 MAY. 1962

P. A.

JOSÉ M. BOUTIER
r.p.

A large, stylized handwritten signature in black ink is written over the typed name "JOSÉ M. BOUTIER". The signature consists of several overlapping, sweeping strokes.