

307025



PATENTE DE INVENCION.

CAS F 59.

Memoria Descriptiva
sobre

"Procedimiento de preparación de composiciones
polímeras, estabilizadas respecto a la luz"

Solicitante: SNIA VISCOSA SOCIETA NAZIONALE INDUSTRIA APPLICAZIONI VISCOSA S.p.A., entidad italiana, residente en Via Cernaia, 8, MILAN, Italia.

Es sabido que las sales de manganeso son en general útiles estabilizadores de las poliemi - das respecto a la luz. Por otra parte, dan en gene - ral unas coloraciones indeseables.

5. La literatura menciona como exentos de

307025

12 DI



estos defectos los fosfatos y el hipofosfito.

Hace mucho tiempo se indicó la posibilidad de añadir en la polimerización para la obtención de poliamidas el ácido hipofosforoso o sus sales, que se descomponen a la temperatura de polimerización (patente francesa número 951.924).

5. La literatura aporta noticias sobre esta descomposición térmica del ácido hipofosforoso y de sus sales, pero los productos de la descomposición no son identificados con precisión (véase por ejemplo Van Wazer - "Phosphorous and its Compounds", V. 1, página 363).

10. El uso del ácido hipofosforoso y de sus compuestos como estabilizadores ante el calor de las poliamidas se indica igualmente en la literatura y se precisa que deben añadirse preferiblemente al polímero por impregnación, pudiéndose añadir también al polímero fundido antes del hilado, pero en tal caso se realiza una descomposición parcial por lo menos de dichos compuestos (patente americana número 2.510.777). Tampoco se ha considerado la posibilidad de añadir estos compuestos a los efectos de la estabilización ante el calor al monómero, siendo evidente que si aquellos experimentan ya una descomposición en la operación de hilado por fusión, a las temperaturas de polimerización, que son mas elevadas y en las que el calentamiento es bastante mas duradero, deberán descomponerse por completo, según las indicaciones de la literatura, y como se ha precisado ya por la citada patente francesa número 951.924. Se afirma que constituye una excepción el hipofosfito de manganeso, que se considera suficientemente estable para poderse añadir a

307025

307025



2864

los monómeros en la polimerización (patente americana - número 2.887.462 y patente alemana nº 1.063.378).

- Sorprendentemente, se ha observado ahora, que cuando se añade ftalato de manganeso como estabilizador -
5. ante la luz y se añade además ácido hipofosforoso o una sal alcalina del citado ácido, como el hipofosfito sódico, en proporciones de un mol por lo menos, pero preferi-
blemente 4 moles por lo menos, por un mol de sal de manganeso, a los monómeros, y se efectúa luego la polimeri-
10. zación, se obtiene una poliamida estabilizada frente a la luz y un elevado grado de blancura y que no presenta la coloración con los tratamientos oxidantes, caracterís-
tico de los polímeros estabilizados con sales de mangane-
so.
15. Se ha sugerido en efecto evitar tal coloración empleando como estabilizador ante la luz algunos -
fosfatos de manganeso, pero tales compuestos, al tiempo que no consiguen por completo tal objeto, producen una
estabilización ante la luz no tan permanente como la ob-
20. tenible con otras sales de manganeso.
- Es sorprendente que se obtengan los resulta -
dos citados con la presente invención por cuanto aquellos se deben evidentemente a productos de descomposición de
los hipofosfitos alcalinos o del ácido hipofosforoso, cu-
25. ya naturaleza exacta no se conoce y de los cuales no se podía prever ciertamente el comportamiento y muchos menos
que condujesen a tales resultados.
- Verosímilmente, en la polimerización, el ftalato de manganeso se inserta con su radical ftálico en la -
cadena del polímero al que resulta así establemente ligado
- 30.

307025

- 4 -
307025



también el manganeso. El mecanismo de la estabilización y del mantenimiento del grado de blancura y los fenómenos que se producen durante la polimerización, son extremadamente complejos y la solicitante no desea en modo alguno ligarse a una interpretación de los mismos, debiéndose entender que cuanto se sugiere en la presente descripción constituye simplemente una explicación teóricamente verosímil y no en contraste con los hechos afirmados.

5. 10. Las cantidades de sales empleadas en la realización de la presente invención están comprendidas dentro de los siguientes límites, expresados como proporciones molares. El ftalato de manganeso se emplea en proporciones de 20 a 200 moles por 10^6 moles de monómero.

15. El ácido hipofosforoso o el hipofosfito alcalino se emplean en proporciones de 20 a 1000 moles por 10^6 moles de monómero. La relación molar entre ácido hipofosforoso o su sal alcalina y el ftalato de manganeso es por lo menos de 1:1 y preferiblemente de 4:1 por lo menos y no superior a 10:1.

20. Unos mayores excesos de ácido hipofosforoso o de sus sales alcalinas no perjudican la estabilidad del polímero ni su color, y mas bien tienden a mejorar ligeramente el grado de blancura, pero tienen la desventaja de producir indeseables reticulaciones del polímero con consiguiente dificultad en las operaciones de hilado.

25. Con referencia a las proporciones molares anteriormente indicadas, se precisará que el ftalato de manganeso se considera empleado como ftalato neutro, es decir bisustituido con ambos grupos carboxílicos salifica-

30.

307025

307025



- dos por el manganeso. Si se emplease la sal monostadística con un grupo carboxílico libre o salificado por otro catión que no sea el manganeso, entonces, como quiera que la estabilización ante la luz depende de la presencia de
5. cierta cantidad de manganeso para obtener el mismo grado de estabilización, procede redoblar la cantidad molar de ftalato de manganeso. Por el contrario, en lo que respecta al compuesto del ácido hipofosforoso, es indiferente que este se emplee como ácido libre o como sal de un metal alcalino, con la excepción de que preferiblemente se emplea como sal puesto que de tal modo se reduce, a igualdad de cantidad empleada, el peligro de indeseables reticulaciones del polímero.

- Las modalidades de realización de la invención
15. no presentan ninguna dificultad. El ftalato manganeso y el ácido hipofosforoso o un derivado suyo pueden añadirse conjunta o separadamente.

- La invención es aplicable a la obtención de cualquier poliamida y poliéster y en general de cualquier
20. polímero lineal sintético, pero se aplica preferiblemente a la obtención del polímero del caprolactama, conocido en el comercio por nylon-6, y del politereftalato etilénico. Al efectuarse la polimerización en un ambiente de lactama o en presencia de glicol etilénico en exceso o de sales monómeras fundidas, según los casos, conviene tener presente que en tales condiciones el ftalato manganeso y los hipofosfitos alcalinos no son solubles tampoco en presencia de pocas unidades de agua, como por ejemplo disolventes empleados como promotores en la polimerización del caprolactama, y por consiguiente las citadas sales deben
25. 30.

307025

307025



dispersarse oportunamente.

La polimerización del caprolactama se efectúa, como es sabido, por calentamiento a temperatura comprendida entre 240 y 300°C. en una duración de 8 a 30 horas

5. y también hasta la obtención de la deseada viscosidad - que, calculada como viscosidad relativa en ácido sulfúrico en una concentración del 1%, es normalmente de 2 a - 3,5, según la aplicación. En la polimerización del caprolactama se añade normalmente un estabilizador de cadena
10. que puede ser ácido acético en las proporciones correspondientes al deseado grado de polimerización final, y se añade a menudo también un opacificador, en particular bióxido de titanio. Como la adición del bióxido de titanio tiende a aumentar notablemente la inestabilidad del
15. polímero ante la luz, esta invención tiene particular - aplicación en el caso precisamente de la producción de polímeros opacificados y se describirá por consiguiente con relación a la misma, si bien no se limita necesariamente a ella.

20. Para la evaluación de la estabilidad ante la - luz, se emplea el aparato conocido por Fade-o-Meter, en el que se someten unas muestras del hilado obtenido por el polímero a la acción de las radiaciones de una lámpara de arco y se mide la pérdida de tenacidad después de
25. tal exposición con la variación del tiempo. La técnica - de tal medición se expone por ejemplo en la patente española nº 268.997.

- En lo que respecta al grado de blancura, en cambio, puede evaluarse de varios modos, pero una evaluación
30. suficientemente orientadora se obtiene ya visiblemente -

307025

307025



20.

mediante confrontación directa con una muestra que posea un grado de blancura standard.

5. A los efectos de la presente invención, se controlan tejidos obtenidos de los polímeros preparados según la presente invención e hilados, con tejidos correspondientes en cuanto a título y armadura obtenidos de polímeros preparados de igual manera y con los mismos materiales iniciales, pero con la exclusión del compuesto de manganeso y del ácido hipofosforoso o sus sales, cuando el control se relaciona con la estabilidad ante la luz, y con la exclusión solamente del ácido hipofosforoso o de sus sales, cuando el control se relaciona con el grado de blancura.

15. En una anterior patente de la misma solicitante (española nº 268.997) se ha reivindicado el uso de sales de manganeso de ácidos orgánicos bicarboxílicos, pero para obtener un polímero que no presente coloraciones nocivas, aquella se limita al uso de sus sales manganosas monosustituídas, es decir con un carboxilo todavía libre.

20. En otras dos patentes de la misma solicitante - (269.015 y 268.999), se ha descrito el uso de sales dibásicas de ácidos bicarboxílicos pero a condición de emplear como estabilizador de cadena no ya el ácido acético, sino el ácido acetilaminocaproico o bien el ácido bicarboxílico. Por otra parte, es deseable emplear como estabilizador el ácido acético y precisas investigaciones han demostrado que el empleo de sales monobásicas de ácidos bicarboxílicos, aunque proporciona un polímero blanco, no permite obtener una absoluta estabilidad a los tratamientos con blanqueadores oxidantes, que son bastante

307025

307025



comunes en la técnica.

- Operando según la presente invención, se obtiene una estabilidad del color a todos los tratamientos, superior a la obtenible con los estabilizadores anteriormente conocidos de igual eficacia en lo que respecta a la estabilización ante la luz.
- 5.

- La estabilidad ante la luz de los poliésteres es bastante superior a la de las poliamidas y por consiguiente el problema de la estabilidad pasa a un grado menor; sin embargo esta invención es también utilizable para los poliésteres y en general para cualquier polímero lineal sintético, siendo indiferente la temperatura de polimerización, puesto que precisamente la descomposición del ácido hipofosforoso se efectúa normalmente en todo caso.
- 10.
- 15.

La presente invención se comprenderá mejor con la descripción de algunos ejemplos de realización.

EJEMPLO 1.

- A 12 kg de caprolactama, fundido y mantenido en una atmósfera de gas inerte a 90°C, se añaden 54 gramos de bióxido de titanio tipo Anatasio, 18 gramos de ácido acético glacial, 120 gr de ácido épsilon-aminocaproico, 1,91 gr de ortoftalato neutro de manganeso y 0,92 gr de hipofosfito sódico (PO H Na.H O) en polvo fino.
- 20.

- Se agita la masa por medio de un adecuado turbodispersor para asegurar una perfecta dispersión en la lactama fundida de las sales insolubles y se transfiere luego a un autoclave de 20 litros.
- 25.

- El autoclave se pone en el curso de 2 horas a una temperatura de 260° y se mantiene a tal temperatura y
- 30.

307025

307025



1364

a presión atmosférica durante 14 horas bajo agitación.

En este punto, mediante aplicación progresiva de vacío, se pone el autoclave a la presión residual de 250 mm de Hg.

5. Finalmente se efectúa la extrusión del polímero formado mediante presión de gas inerte, enfriándolo y cortándolo en virutas regulares.

10. El polímero obtenido resulta perfectamente blanco y tiene una viscosidad relativa en solución en ácido sulfúrico (concentración del 1%) de 2,75.

15. Después del lavado y secado, se hila el polímero sobre cabeza de rejilla de fusión, en los títulos de 15 denier monofilamento y 30 denier exafilamentoso. La mejorada estabilidad ante la luz de los hilados obtenidos con este polímero se comprueba fácilmente.

20. En efecto, después de 100 horas de exposición al Fade-o-Meter (en las condiciones establecidas por las normas ASTM D 506-50 T) se observa una pérdida media de tenacidad del 2,2% para el título 15/1 y del 3,6 % para el título 30/6, mientras que el hilado del polímero obtenido en las mismas condiciones descritas, pero sin la adición del ftalato de manganeso y del hipofosfito sódico, presenta después de 100 horas de exposición una pérdida media de tenacidad del 43 % para el título 15/1 y del 57 % para el título 30/6.

25. La evaluación del grado de blancura se efectúa mediante confrontación entre un tejido obtenido con el hilado anteriormente descrito y un tejido obtenido en las mismas condiciones pero sin la adición de hipofosfito sódico.

307025

307025



Los dos tejidos se tratan en un baño que contiene 3 gramos por litro de clorito de sodio a 70°C. durante una hora. Después de tal tratamiento se observa - que mientras el hilado que contiene ftalato de manganeso e hipofosfito de sodio mantiene el grado de blancura original, el tejido de confrontación que no contiene el hipofosfito de sodio experimenta un sensible amarilleo.

5.

EJEMPLO 2.

Se opera como en el ejemplo 1, empleando como estabilizador 1,43 gr de ortoftalato neutro de manganeso y 2,77 gr. de hipofosfito sódico (PO H Na.H O).

10.

El polímero obtenido resulta perfectamente blanco y tiene una viscosidad relativa de 2,85 en ácido sulfúrico (concentración del 1%).

15.

La pérdida media de tenacidad de los filamentos obtenidos con este polímero después de 100 horas de exposición al Fade-o-Meter en las condiciones descritas en el ejemplo 1, resulta igual al 3% para el título 15/1 y al 4,3% para el título 30/6, contra una pérdida media

20.

del 43% para el título 15/1 y del 75% para el título 30/6, observando sobre el hilado de un polímero obtenido en iguales condiciones, pero sin la adición del ftalato de manganeso y del hipofosfito de sodio. Un tejido obtenido con el hilado de este ensayo después del tratamiento de blanqueo oxidante con clorito, como se describe en el ejemplo, conserva perfectamente su grado de blancura, mientras que el tejido de confrontación obtenido sin el hipofosfito sódico presenta un sensible amarilleo.

25.

EJEMPLO 3.

30.

Se opera como en el ejemplo 2, pero empleando

307025

307025



1884

como opacificador 240 gr (2% en peso sobre el monómero) de bióxido de titanio tipo Anatasio.

5. El polímero obtenido resulta perfectamente blanco y tiene una viscosidad relativa en solución en ácido sulfúrico de 2,87.

10. La pérdida media de tenacidad de los hilados obtenidos con este polímero después de 100 horas de exposición al Fade-o-Meter en las condiciones descritas en el ejemplo 1, resulta igual al 5,2% para el título 15/1 y del 9,7% para el título 40/10, contra una pérdida media del 42% para el título 15/1 y del 70% para el título 40/10 advertida sobre el hilado de un polímero obtenido en iguales condiciones, pero sin la adición del ftalato de manganeso y del hipofosfito de sodio.

15. Un tejido obtenido con el hilado de este ensayo, después de tratamiento de blanqueo oxidante con clorito, como se describe en el ejemplo 1, conserva perfectamente su grado de blancura, mientras que el tejido de confrontación obtenido sin hipofosfito presenta un sensible amarilleo.

EJEMPLO 4.

25. Se opera como en el ejemplo 1, pero empleando como estabilizador 1,43 gramos de ortoftalato neutro de manganeso y 6,92 gr de hipofosfito de sodio (PO H Na.H O)
2 2 2
y en lugar del ácido épsilon-aminocaproico, 200 cm³. de agua destilada.

El polímero obtenido resulta perfectamente blanco y tiene una viscosidad relativa en ácido sulfúrico (concentración del 1%) de 2,94.

30. La pérdida media de tenacidad de los hilados -

307025

307025



obtenidos con este polímero después de 100 horas de exposición al Fade-o-Meter en las condiciones descritas en el ejemplo 1, resulta igual al 3,2% para el título 15/1 y al 4,6 % para el título 30/6, contra una pérdida media del 43% para el título 15/1 y del 57% para el título 30/6, observada sobre el hilado de un polímero obtenido en iguales condiciones, pero sin la adición del ftalato de manganeso y del hipofosfito de sodio.

Un tejido con el hilado de este ensayo, después de tratamiento de blanqueo oxidante con clorito, como se describe en el ejemplo 1, conserva perfectamente su grado de blancura, mientras que el tejido de confrontación obtenido sin el hipofosfito sódico presenta un sensible amarilleo.

15. EJEMPLO 5.

Se opera como en el ejemplo 4, empleando como estabilizador 1,91 gr de ortoftalato neutro de manganeso y 2,31 gr de ácido hipofosforoso (solución de PO_2H_2 al 50%).

El polímero obtenido resulta perfectamente blanco y tiene una viscosidad relativa en ácido sulfúrico (concentración del 1%) de 2,89.

La pérdida de tenacidad de los hilados obtenidos con este polímero después de 100 horas de exposición al Fade-o-Meter en las condiciones descritas en el ejemplo 1, resulta igual al 1,8 % para el título 15/1 y al 2,4 % para el título 30/6, contra una pérdida media del 43% para el título 15/1 y del 57% para el título 30/6, observada en el hilado de un polímero obtenido en iguales condiciones, pero sin la adición del ftalato de man-

307025

307025



ganeso y del ácido hipofosforoso.

5. Un tejido obtenido con el hilado de este ensayo después del tratamiento de blanqueo oxidante con clorito, como se describe en el ejemplo 1, conserva perfectamente su grado de blancura, mientras que el tejido de confrontación obtenido sin ácido hipofosforoso presenta un sensible amarilleo.

EJEMPLO 6.

10. Se opera como en el ejemplo 4, empleando como estabilizador 1,43 gr de ortoftalato neutro de manganeso y 2,73 gr de hipofosfito de potasio ($PO_{22}H_2K$).

El polímero obtenido resulta perfectamente blanco y tiene una viscosidad relativa en ácido sulfúrico - (concentración del 1%) de 2,84.

15. La pérdida media de tenacidad de los hilados - obtenidos con este polímero después de 100 horas de exposición al Fade-o-Meter en las condiciones descritas en el ejemplo 1, resulta igual al 3,2% para el título 15/1 y al 4,8% para el título 30/6, contra una pérdida media del 43% para el título 15/1 y del 57% para el título 30/6, ob-
 20. servada sobre el hilado de un polímero obtenido en iguales condiciones pero sin la adición del ftalato de manganeso y del hipofosfito de potasio.

25. Un tejido obtenido con el hilado de este ensayo después del tratamiento de blanqueo oxidante con clorito, como se describe en el ejemplo 1, conserva perfectamente su grado de blancura, mientras que el tejido de confrontación obtenido sin hipofosfito de potasio presenta un sensible amarilleo.

30. EJEMPLO 7.

307025

307025



1963

- En un autoclave de 30 litros se cargan 8 kg. de tereftalato dimetílico, 76 kg. de glicol etilénico, 2,4 gr. de acetato de cinc, 4,8 gr. de trióxido de anti monio, 32 gr de bióxido de titanio tipo Ru, 1,28 gr de ftalato neutro de manganeso y 2,46 gr de hipofosfito só dico ($\text{PO}_2\text{H Na}_2\text{H}_2\text{O}$), agitando oportunamente para asegu - rar la dispersión de las sales insolubles.
- 5.

Se calienta a 140-180° a presión atmosférica destilando el alcohol metílico de reesterificación.

10. Después de 6 horas aproximadamente, se completa la reacción de esterificación, poniéndose entonces la temperatura a 220°C, a fin de destilar el exceso de glicol a presión atmosférica.

15. En este punto se aumenta gradualmente la temperatura hasta 280° en el curso de 2 horas aplicando simultaneamente y siempre de modo progresivo el vacío en el autoclave hasta alcanzar una presión residual inferior a 1 mm de Hg.

20. Se mantiene en tales condiciones (280°C, presión residual inferior a 1 mm de Hg) durante un periodo de tiempo de 4 horas.

El polímero así obtenido se somete a extrusión mediante presión de gas inerte, se enfría, se corta y se recoge en virutas.

25. Se obtiene un polímero de color blanco con viscosidad intrínseca en solución de fenol-tetracloroetano (60-40) de 0,6.

30. Después de secarse, se hila el polímero por fusión en el título de 70 denier 34 filamentos. Este hilado, después de una exposición de 30 horas al Fade-o-

307025

307025



Meter (en las condiciones descritas en el ejemplo 1) -
 presenta una pérdida media de tenacidad del 6%, mien -
 tras que un hilado de igual título y número de filamen -
 tos, obtenido de un polímero producido en las mismas -
 5. condiciones descritas, pero sin la adición del ftalato
 de manganeso y del hipofosfito sódico, presenta des -
 pués de 300 horas de exposición una pérdida media de -
 tenacidad del 33%.

Un tejido obtenido con el hilado de este
 10. ensayo presenta sorprendentemente un grado de blancura
 nétamente superior al del tejido de confrontación obte -
 nido sin el hipofosfito sódico, y además después del -
 tratamiento de blanqueo oxidante con clorito, como se
 describe en el ejemplo 1, conserva perfectamente su
 15. grado de blancura, a diferencia del tejido de confron -
 tación, que amarillea sensiblemente.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del
 invento, así como la manera de realizarlo en la prác -
 20. tica, debe hacerse constar que las disposiciones ante -
 riormente indicadas son susceptibles de modificaciones
 de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamen -
 tal. También se hace constar que el invento correspon -
 de a una solicitud de patente presentada en Italia -
 25. con fecha 13 de Diciembre de 1.963 bajo el número -
 25743/63 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios
 que conceden los Convenios Internacionales en vigor y
 siendo lo que constituye la esencia del referido inven -
 to y por lo que se solicita Patente de Invención por
 30. 20 años, en España "Procedimiento de preparación de

307025



composiciones polímeras, estabilizadas respecto a la luz", caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- "Procedimiento de preparación de composiciones polímeras, estabilizadas respecto a la luz" especialmente poliamidas lineales sintéticas o poliésteres lineales sintéticos, caracterizado porque a los productos iniciales monómeros, antes de la polimerización, se añade ftalato de manganeso y un compuesto elegido entre el ácido hipofosforoso y sus sales alcalinas.
10. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, en el que se emplea hipofosfito sódico.
15. 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, en el que la relación molar entre el ácido hipofosforoso o su compuesto y el ftalato de manganeso, calculado como ftalato neutro, bisustituído con manganeso, es de 1:1 por lo menos y preferiblemente de 4:1 por lo menos, y no superior a 10:1.
20. 4ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que el ftalato de manganeso se emplea en proporciones de 20 a 200 moles por millón de moles de monómero.
25. 5ª.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en el que el ácido hipofosforoso o su sal se emplea en proporciones de 20 a 1.000 moles por millón de moles de monómero.
30. 6ª.- Procedimiento, según una o más de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que el monómero es el caprolactama.
30. 7ª.- Procedimiento, según una o más de

307025

100



las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que el monómero es tereftalato dietilénico, siendo el ftalato y el ácido hipofosforoso o sus sales el compuesto eventualmente - añadido a los productos cuya reacción de reestirefificación produce el monómero.

5.

8ª.- "Procedimiento de preparación de composiciones polímeras, estabilizadas respecto a la luz" tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

10.

Esta memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

12 DIC. 1951

SNIA VISCOSA SOCIETA NAZIONALE
INDUSTRIA APPLICAZIONI VISCOSA S.p.A.,

J. GOMEZ ACEBO Y MODESTO

307025