

PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case No. F.17531



Memoria Descriptiva
sobre

312864

" Procedimiento para el tratamiento de la superficie
de artículos moldeados de poliamidas cristalinas
sintéticas".

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad
inglesa, residente en Imperial Chemical House,
Millbank, Londres, S.W.1. Inglaterra.

Este invento se refiere a un tratae
miento para la modificación de la superficie de artícu-
los moldeados, tales como filamentos, fibras, tejidos,
películas y similares, constituidos por poliamidas.

5.

Es bien conocido el tratamiento su-

312864



- perficial de artículos moldeados esencialmente constituídos por poliamidas lineales cristalizables, mediante agentes para modificar las propiedades de dichos artículos, especialmente con agentes antiestáticos. Existen en general dos medios para realizar dicho tratamiento: O el agente se acopla permanentemente a la superficie por enlaces covalentes nuevamente formados, como en el caso de injerto radical y de ciertos tratamientos con isocianatos, o el agente se sostiene libremente por fuerzas polares o de tensión superficial, o por otras fuerzas de energía relativamente reducida. Las poliamidas, a causa de su naturaleza relativamente no-polar, no desarrolla fuerzas muy elevadas con agentes para el tratamiento superficial de este segundo modo; por consiguiente ha resultado difícil llevar a cabo un tratamiento superficial de poliamidas para obtener un efecto permanente y muy resistente con respecto al lavado corriente, lavado con detergentes, lavado en seco, y otros procesos a que pueden someterse los artículos derivados. Se ha descubierto por fin un método para modificar la superficie de artículos derivados de poliamidas esencialmente lineales y cristalizables, que proporcionan una modificación prácticamente permanente, muy resistente con respecto al lavado corriente al lavado con detergentes, al lavado en seco, y otros procedimientos análogos.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.

De acuerdo con este invento, se proporciona un artículo moldeado constituido por una poliamida sintética cristalina y orientada, dotado de una superficie que contiene grupos definidos activos, químicamente enlazados a través de radicales, que contienen en

- 30.



laces éster o amida, a segmentos de poliamida idénticos con, pero no combinados químicamente, segmentos de poliamida del artículo moldeado y cuyos segmentos se encuentran en estado de co-cristalización con los segmentos -

5. de poliamida que constituyen las capas exteriores del artículo moldeado; dichos grupos activos se eligen de - por lo menos, uno de los siguientes: Grupos polioxialquileno solvatables en agua, grupos ácidos que comprenden grupos ácido sulfónico, ácido fosfónico, o ácido -

10. carboxílico, o sales ionizables de los mismos, grupos - que contengan silicio o grupos acuo-repelentes basados en fluor, y grupos polimeros que contengan una serie de radicales hidroxilo alcohólicos.

Se proporciona también un procedimiento para facilitar un artículo constituido por una poliamida esencialmente lineal, cristalizable y orientada, -

15. con una superficie modificada duradera, que comprende el someter el artículo moldeado a un tratamiento térmico a una temperatura superior a 40°C e inferior a la -

20. temperatura de fusión del artículo moldeado, mientras que este artículo moldeado se encuentra en íntimo contacto con un compuesto polímero cristalizado insoluble en agua, caracterizándose dicho compuesto polímero porque (A) tiene un punto de fusión cristalino superior a

25. 100°C medido por la temperatura de desaparición de la bi-refrgerancia; (B) contiene segmentos cristalizables de unidades repetidas idénticas a las unidades repetidas que forman las partes cristalizables del artículo moldeado de poliamida, y (C) contiene por lo menos un grupo

30. activo que sirve para modificar la superficie del ar



5. artículo moldeado, eligiéndose dicho grupo activo de por lo menos uno de los siguientes: Grupos polioxialquileno solvatables en agua, grupos acídicos que comprenden los grupos ácido sulfónico, ácido fosfónico o ácido carboxílico, o sales ionizables de los mismos, grupos que contengan silicio, o grupos acuorepelente a base de fluor, y grupos polimeros que contengan una serie de radicales hidroxilo alcohólico.

10. Además, de acuerdo con este invento, se proporcionan una dispersión estable de un polímero en agua, siendo dicho polímero dispersado un copolímero bloque o injertado, que contenga segmentos poliamida cristalina y segmentos polioxialquileno solvatados en agua. Estas dispersiones estables son especialmente adecuadas para aplicarse a artículos moldeados tales como filamentos, fibras, tejidos y películas, constituidos por un polímero dotado de unidades repetidas químicamente idénticas a los componentes poliamido contenidos en el copolímero bloque o de injerto dispersado.

15. Se comprenderá que el artículo moldeado puede contener otros materiales además de la poliamida, por ejemplo pueden mezclarse y acoplarse filamentos o fibras de poliamida con otras fibras tales como fibras o hebras de lana o algodón.

20. Los artículos moldeados de poliamida sintética cristalina adecuados, comprenden los constituidos total o predominantemente por poli(hexametileno adipamida) o poli(caproamida).

25. Los Ejemplos de estas y otras poliamidas cristalizables, que pueden tratarse de acuerdo -

30.

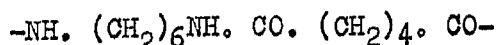
312864



MAY. 1965

- con este invento, se describen, por ejemplo, en las Memorias de las Patentes Británicas números 461.236 y - 461.237 y en las Memorias de las Patentes Norteamericanas 2.071.256, 2.071.352 y 2.130.236. Comprenden poliamidas formadoras de fibra y de película, derivadas de -
5. poli(hexametileno adipamida), poli(caproamida), poli(tetrametileno adipamida), poli(pentametileno adipamida), poli(heptametileno adipamida), poli(heptametileno pime- lamida), poli(octametileno adipamida), poli(nonameti- le- no adipamida), poli(decametileno adipamida), poli(hexa- metileno sebacamida), poliamida de polipirrolidona, po- liamida de ácido 11-amino-undecanoico, polioxamidas es- pecialmente de hexametileno diamina, o diaminas C-subs- tituídas, poliamidas derivadas de ácido tereftálico o -
10. isoftálico, con hexametileno diamina, o meta- o para-fe- nileno diamina y poliamidas conocidas con los nombres - genéricos de: Nylón 2, nylón 3 y nylón 3 C-sustituído, nylón 4, nylón 7, nylón 8, nylón 9, nylón 10 y nylón 12. Se incluye también entre las poliamidas la clase de com- puesto conocidos en general como poliureas que son polia- midas formalmente derivadas de ácido carbónico.
15. 20.

En el caso de poli(hexametileno adipa mida), la unidad cristalizable repetida, tiene la estruc tura



25. La función del grupo activo es dotar al artículo moldeado de poliamida, de las propiedades - especiales que se deseen tales, por ejemplo, una baja - retención de las cargas estáticas, absorción superficial



de agua, atracción específica para los ácidos o para las bases, adherencia al caucho, y similares.

- El grupo activo presente en el compuesto polímero cristalizabile, puede ser o sencillo o polímero, y puede hallarse presente en forma de grupo terminal en la molécula o puede acoplarse a otros grupos en una posición o en más de una, Desde luego, puede estar presente más de un grupo activo en la molécula del compuesto cristalizabile, y pueden hallarse también presentes otros grupos que no comuniquen cristalizabilidad ni modificación superficial.
- 5.
- 10.

- El efecto de incorporar un grupo polioxialquileno solvatable en agua, es hacer hidrófilo la superficie del artículo moldeado, y, por tanto, susceptible de mojarse por el agua. La suciedad, especialmente cuando se acopla a los artículos moldeados por sustancias oleaginosas, se retira más fácilmente, por el agua o detergentes acuosos, cuando la superficie de los artículos moldeados se vuelve más hidrófila, y además se reduce también el nuevo depósito de suciedad desde medios detergentes. Como resultado, los artículos tratados se lavan más fácilmente y más eficazmente que los artículos sin tratar. Otro efecto de la incorporación de un grupo polioxialquileno solvatable en agua, es aumentar la capacidad de los adhesivos, gomas y aprestos, incluyendo los aprestos textiles, para adherirse a la superficie de los artículos moldeados. Los grupos polioxialquilenos adecuados, incluyen polioxietileno, polioxipropileno y copolímeros de los mismos.
- 15.
- 20.
- 25.

30. Cuando el grupo activo que sirve pa

312864

- 7 -



- ra modificar la superficie del artículo moldeado es un grupo polioxietileno, los grupos polioxietileno derivados de glicoles polioxietilénicos con un peso molecular medio de 300 a 6.000 son los más adecuados y se prefiere
5. especialmente grupos polioxietileno derivados de glicoles polioxietilénicos de un peso molecular medio del orden de 1.000 a 4.000 inclusive. Se comprenderá que al referirse a grupos polioxietileno derivados de un glicol polioxietilénico determinado, esto no implica necesariamente
10. el empleo de este glicol polioxietilénico especial en la preparación del compuesto polímero cristalizabile, sino que significa que el grupo polioxietileno junto con los elementos del agua es equivalente, en peso molecular, al del glicol polioxietilénico especial; así, por ejemplo,
15. un grupo polioxietileno con un peso molecular de 282, se deriva de un glicol polioxietilénico de peso molecular - 300. En la práctica, el glicol polioxietilénico puede convertirse en polioxietileno diamina, antes de la formación del compuesto polímero cristalizabile.
20. Constituyen una característica de este invento, el que no es preciso que el compuesto polímero cristalizabile utilizado en el tratamiento sea por si mismo capaz de formar artículos moldeados tales como fibras o películas y, se prefiere utilizar un compuesto polímero cristalizabile que por si mismo no puede formar
25. fibras, aunque pueden usarse compuestos polímeros cristalizables susceptibles de formar artículos moldeados.
30. Constituye una característica especialmente util de estos compuestos polímeros cristalizables, en los que, como grupos activos, se hallan presentes gru-



312864

pos polioxialquilenos solubles en agua, el que aquellos forman facilmente dispersiones estables en agua, y que dichas dispersiones son estables sin adición de ningún agente convencional de dispersión. Un método adecuado

5. y fácil para la formación de dichas dispersiones, consiste en introducir el compuesto polímero cristalizabile en estado fundido, en agua enérgicamente agitada. En el caso de que el grupo polímero solvatable en agua sea un grupo polioxietileno, la temperatura del agua ha de regularse cuidadosamente durante y después de la adición del compuesto polímero cristalizabile, fundido, con objeto de obtener la dispersión flúida de un elevado contenido de sólidos.

15. El efecto de incorporar un grupo áci do como grupo activo en el compuesto polímero cristalizabile, es hacer la superficie del articulo moldeado receptiva para materiales básicos tales como polímeros y copolímeros básicos y tintes básicos. Los grupos ácidos pueden incorporarse al compuesto polímero cristalizabile, en la forma de sus sales ionizables, en lugar de un ácido no neutralizado.

20. El grupo ácido o sal del mismo, puede ser un ácido relativamente débil o una sal de un ácido relativamente débil, tal como un ácido carboxilico o puede ser un ácido relativamente enérgico o una sal de un ácido relativamente enérgico, tal como un ácido sulfónico o fosfónico. Los ácidos enérgicos y sus sales, son especialmente eficaces para modificar las propiedades superficiales de articulos moldeados.

25. El grupo ácido o la sal del mismo, -



5. puede derivarse de un material monómero; así, por ejemplo, el compuesto cristalizabile puede contener grupos finales acídicos tales como grupos amida p-sulfobenzóica, o grupos ácidos difuncionales, tales como grupos amida 5-sulfoisoftálica. El grupo ácido o la sal del mismo, puede derivarse de un material polímero, tal como poli(hexametileno 5-sulfoisoftalamida). El compuesto cristalizabile, puede ser un copolímero bloque o de injerto.

10. Los grupos hidrófobos sobre la base de silicio y fluor, adecuados para usarse como grupos activos, comprende grupos silicona polimera y grupos polímero fluorocarbono, derivados de polímeros de silicona o de polímeros de fluorocarbono, que tengan un peso molecular de 300 como mínimo.

15. Puede emplearse un compuesto sencillo polímero y cristalizabile de peso molecular definido; sin embargo, es mucho más conveniente preparar y utilizar una mezcla de compuestos polímeros cristalizables de peso molecular variable, tal como se obtiene por polimerización por condensación de los precursores de las unidades cristalizables repetidas, con precursores de los grupos activos, o por degradación de poliamidas cristalizables previamente formadas, con un precursor del grupo activo.

20. El compuesto polímero cristalizabile puede ser un polímero lineal o un polímero de cadena ramificada. En el caso de ser un polímero de cadena ramificada, la ramificación se obtiene incorporando sitios para cadenas de ramificación en grupos que se deriven de compuestos copolimerizables que tengan una funcionalidad de tres o más. Por funcionalidad de un compuesto, se -

25.

30.



- entiende el número de grupos funcionales por molécula. Así, un compuesto dotado de tres grupos funcionales reactivos por molécula, se dice que es trifuncional, o que tiene una funcionalidad de 3. La dihexametenotriamina y el ácido trimésico son ejemplos de compuestos trifuncionales adecuados para utilizarse en la preparación de compuestos polímeros cristalizables ramificados, por polimerización por condensación. Los compuestos polímeros o polimerizables, con una funcionalidad de 3 o más, pueden emplearse para introducir cadenas ramificadas y pueden contener además grupos activos, tales como en el caso del glicerol-óxido de etileno o del pentaeritricol-óxido de etileno condensados con grupos amino finales que tienen funcionalidades de tres y 4 respectivamente.
5. El compuesto polímero cristalizabile puede ser un copolímero indistinto, o puede ser un copolímero bloque o un copolímero injertado. En general, cuando el grupo activo es a su vez polímero, el compuesto polímero cristalizabile será un copolímero bloque o de injerto, y, cuando el grupo activo no es polímero, el compuesto polímero cristalizabile será corrientemente un copolímero indistinto, pero como variante puede ser un copolímero bloque o de injerto. Cuando el grupo activo no es polímero y aparece solo como grupos finales en el compuesto polímero cristalizabile, este, no es estrictamente un copolímero en realidad, sino más bien un homopolímero con grupos extremos activos.
10. Es desde luego posible aplicar un compuesto polímero cristalizabile que contenga más de un grupo activo, o aplicar juntos o consecutivamente, dos o
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



más compuestos polímeros cristalizables que contengan -
distintos grupos activos.

- El compuesto o los compuestos políme
ros cristalizables, pueden aplicarse a los artículos -
5. moldeados en forma de material fundido, o como solución
en un plastificador para la poliamida tratada, o como -
solución en un disolvente que no plastifique la poliami
da que se trata, o como suspensión o dispersión del com
puesto o compuestos en un medio líquido. Un método es-
10. pecialmente sencillo para aplicar el compuesto o compues
tos es partiendo de una dispersión en agua o en un medio
acuoso y este es un método especialmente preferido de -
aplicación.

- En otra forma preferida de este inven
to, el tratamiento del artículo constituido por poliami
15. da, puede combinarse con un tratamiento de tefido del -
artículo de poliamida, tal como por incorporación de un
tinte o un "blanqueador" óptimo en la dispersión acuosa
del compuesto cristalizable.

20. Se comprenderá que aunque es esencial
para el propósito de este invento, que el compuesto po-
límico sea cristalizable, no lo es el que el compuesto
polímico se aplique a la superficie del artículo moldea
do, en forma cristalina. Así, cuando el compuesto polí
25. mero cristalizable se aplica en forma fundida o disuel-
to, no es cristalino durante la aplicación. Análogamen
te, aunque es esencial para el fin de este invento que
el artículo moldeado contenga o comprenda una poliamida
esencialmente lineal, cristalizable, no es esencial que
30. el compuesto cristalizable polímico se aplique a la su-



5. superficie mientras el artículo moldeado se encuentra en forma cristalina. En tales casos, desde luego, es necesario que la cristalinidad se desarrolle en el compuesto polímero cristalizabile y en el artículo moldeado después de la aplicación.

10. Con objeto de obtener un tratamiento superficial duradero, es esencial calentar el compuesto en contacto con la superficie del artículo moldeado. Cuando se usa una solución o dispersión del compuesto polímero cristalizabile, la fase disolvente o continua puede retirarse por el mismo tratamiento térmico o por uno anterior, o puede dejarse evaporar antes del tratamiento térmico. El compuesto puede también aplicarse directamente desde una fase continua, por ejemplo utilizando técnicas normalmente aplicadas para el teñido con tintes dispersos. La temperatura precisa para obtener un tratamiento superficial duradero es superior a 40°C y, con preferencia la temperatura a de rebasar los 150°C. Evidentemente, la temperatura no ha de ser tan elevada que funda o deteriore el artículo moldeado, así pues, las temperaturas superiores al punto de fusión del artículo moldeado, solamente pueden aplicarse durante períodos muy cortos.

25. Especialmente cuando el grupo o grupos activos son afectados por el oxígeno atmosférico a la temperatura del tratamiento térmico, es útil realizar éste con un anti-oxidante presente, que puede disolverse o dispersarse en la composición de tratamiento.

30. La presencia de un anti-oxidante es de importancia especial cuando los grupos polioxialquile



312864

- no se encuentran presenten en forma de grupos activos. Se han descubierto muchas clases de compuestos como anti-oxidantes, adecuados para estabilizar poliésteres, y éstos son generalmente efectivos para estabilizar grupos polioxialquileno activos durante el tratamiento superficial. Considerando éstos como los más adecuados para la aplicación de este tratamiento, es necesario -
5. satisfacer el criterio de que el anti-oxidante ha de ser estable y eficaz a las temperaturas empleadas en el tratamiento térmico y no ha de producir color ni color indeseables. Por ejemplo, el Santonox R (Marca Registrada, Monsanto) o Irganox 858 (Marca Registrada, Geigy) se prefieren al pirogalol o dietilditiocarbamato de cinc, dado que no dan lugar a decoloración.
10. Una combinación de dos o más anti-oxidantes puede dar resultados mejores que cualquier anti-oxidante sólo. Así, por ejemplo, una mezcla de dinonilditiocarbamato de cinc con 2-~~α~~-metilciclohexil-4,6-dimetilfenol, es más eficaz que cualquier anti-oxidante utilizado sólo.
15. La presencia de uno o más anti-oxidantes para estabilizar los segmentos poliamida en el compuesto polímero cristalizabile, resulta también deseable. Los anti-oxidantes adecuados incluyen, por ejemplo, los descritos en las Memorias de las Patentes Británicas No. 722.724 y 839.067.
20. Un agente de "degradación" o un catalizador que la fomente, pueden hallarse presentes durante el tratamiento del artículo moldeado de poliamida, con el compuesto polímero cristalizabile.
- 25.
- 30.

312864



APENDICE I

- Los artículos moldeados de poliamida, tales como filamentos y películas, se someten a un proceso de tracción después de la extrusión o filatura en fusión, que da lugar a una orientación molecular en los artículos moldeados y les comunica propiedades mejoradas - tales como una resistencia mayor a la tensión. El grado de orientación, puede determinarse midiendo la bi-refringencia de las fibras de los filamentos, o los índices de refracción principales de los filamentos o la película.
5. El grado de orientación, puede estimarse, por ejemplo en el caso de filamentos, por la relación de la bi-refringencia observada al máximo teórico para una muestra perfectamente orientada. En el caso de nylon 6,6, el máximo teórico es del orden de 0,06. El grado de orientación ha de ser por lo menos de 0,75 y, con preferencia, igual o superior a 0,83.
- 10.
- 15.

- Los ejemplos siguientes en los que todas las partes y porcentajes son ponderales, excepto - cuando se indica lo contrario, aclaran este invento, sin limitarlo en modo alguno.
- 20.

EJEMPLO 1.

- Una solución de 81 partes de cloruro de adipilo y 10 partes de cloruro de acetilo, disuelto en 2.000 partes de cloruro de metileno, se añadió lentamente a 113 partes de hexametileno-diamina, 154 partes - de poli(oxietileno) diamina de peso molecular medio 1.540, y 56 partes de hidróxido sódico en solución en 1.500.000 partes de agua y, durante la adición de los cloruros de - adipilo y acetilo en cloruro de metileno, se sometió a
- 25.
- 30.



- una agitación enérgica por medio de un homogeneizador, agitación que se prolongó durante 15 minutos después de completar la adición de la solución. La suspensión se calentó luego en un baño de vapor para eliminar el
5. cloruro de metileno, se filtró, se lavó con agua y se secó en vacío a 60°C. Una muestra calentada en un microscopio de platina caliente fundió (como acusó la pérdida final de cristalinidad) en una zona de hasta 260°C.
10. Una dispersión acuosa al 10% de este compuesto a la que se añadió un anti-oxidante, Santonox R (Marca Comercial Registrada) (0,5% en peso sobre la base de los sólidos dispersados) se agregó en forma de solución al 50% peso/volumen en glicol polietilénico 200 se utilizó como baño de impregnación, por
15. medio del cual se impregnó una tela de ligamento tafetán corriente con un 100% de poli(hexametileno adipamida), calentándose luego el tejido haciéndolo pasar por un estricador de clavijas a 200°C durante 30 segundos.
20. Las resistencias en sentido longitudinal de muestras de 190,5 x 38,01 mm de telas tratadas y sin tratar se midieron con un 65% de humedad relativa. Las telas tratadas se sometieron luego a una serie de 20 ciclos de lavado-secado cada uno de ellos constituido por un lavado
25. de 6 minutos en una solución al 0,07% de un jabón comercial, a 60°C en una máquina de lavar, enjuagado en agua, tres tratamientos de centrifugado, y secado en un secador de volteo de aire caliente a 60°C. Después del vigésimo ciclo de lavado-secado, las telas se enjuagaron
30. en agua de conductividad $1,5 \times 10^{-3}$ mhos, se secaron por



centrifugado durante 2 minutos y se secaron por volteo a 60°C. La resistencia eléctrica en dirección longitudinal de las muestras del tamaño citado se midieron con el 65% de humedad relativa. Se obtuvieron los resultados siguientes:

5.

Resistencia en ohmios	
Tejidos sin tratar	3.5×10^{12}
Tejido tratado sin lavar	3.2×10^{10}
Tejido tratado después de 20 ciclos lavado-secado.	5.2×10^{11}

La tela tratada, después de 20 ciclos de lavado-secado, al frotarse contra otro tejido de poli(hexametileno adipamida), no desarrolló carga electrostática estable, mientras que una tela análoga sin tratar desarrolló una carga electrostática elevada, que persistió durante muchos segundos, y dió lugar a que el polvo, la suciedad y la ceniza fueran atraídos a la superficie. La tela tratada y lavada, se mojaba fácilmente por el agua, y el aceite era desplazado de la tela por la acción del agua.

101

15.

EJEMPLO 2.

81 partes de cloruro de adipoilolo disueltas en 2.000 partes de cloruro de metileno, se añadieron lentamente a una solución de 91,4 partes de hexametileno-diamina, 308 partes de poli (oxietileno) diamina de peso molecular 1.540, y 56 partes de hidróxido sódico, en 1.500.000 partes de agua. La adición de la so

20.



- lución de cloruro de metileno estuvo acompañada de una enérgica agitación proporcionada por un homogeneizador y que se continuo durante 15 minutos después de completar la adición de la solución. La suspensión se calentó a continuación en un baño de vapor, para eliminar -
5. el cloruro de metileno; se filtró se lavó con agua y se secó en vacío a 60°C. Una muestra calentada en un microscopio de platina caliente, fundió (como indicó - la pérdida de cristalinidad) en una zona de hasta 252°C.
10. El producto se dispersó en agua por medio de un homogeneizador, y se añadió a la dispersión "Santonox R", como se describe en el Ejemplo 1. Un tejido de ligamento tafetán de 100% poli(hexametileno adipamida) se trató con una dispersión al 10% preparada como se ha descrito en el Ejemplo 1. El tejido tratado se sometió a 40 ciclos de lavado-secado, como se describe en el Ejemplo 1 y no desarrolló carga electrostática apreciablemente estable al frotarse y por tanto, demostró su resistencia al ensuciado. El tejido tratado y lavado, se mojaba por el agua y el aceite se retiraba fácilmente del -
20. tejido por la acción del agua, El tejido tratado, así sometido a 40 ciclos de lavado-secado y acondicionado como en el Ejemplo 1 tenía una resistencia eléctrica, en muestra de 190,5 x 38,01 mm, en sentido longitudinal, de $4,8 \times 10^{11}$ ohmios.
- 25.

EJEMPLO 3.

- Este ejemplo aclara la preparación de un copolímero de poli(hexametileno adipamida) - poli(oxietileno) adipamida, por una técnica de polimerización en fusión, y su aplicación a un tejido de poli(he-
- 30.



xametileno adipamida) para comunicarle protección contra las cargas estáticas y una mejor facilidad de lavado.

5. A una solución concentrada de 131 - partes de ácido adípico en metanol, se añadieron 81 partes de hexametileno diamina y 308 partes de poli(oxietileno) diamina de peso molecular medio 1.540 en disolución en 1.500 partes de metanol. La mezcla se calentó a continuación en una corriente de nitrógeno para separar el metanol por destilación, y el residuo se polimerizó a 282°C durante 40 minutos a una presión de 6 mm, en una atmósfera de nitrógeno. Una mezcla del compuesto se calentó en un microscopio de platina caliente y fundió en una zona de hasta 246°C. El producto se dispersó en agua por medio de un homogeneizador para proporcionar una dispersión acuosa al 10%. Se añadió un anti-oxidante, Santonox R (Marca Comercial Registrada, Monsanto), (0,5% en peso sobre la base de los sólidos dispersados) se añadió al estado de una solución al 50% peso/volumen en glicol polietilénico 200, a la dispersión citada.
- 10.
- 15.
- 20.
25. El anti-oxidante que contenía la dispersión se utilizó como baño de impregnación a través del cual se impregnó un tejido de ligamento tafetán, de 100% de poli(hexametileno adipamida) para proporcionar al tejido un 3% en peso de copolímero; la tela se calentó a continuación haciéndola pasar, a 200°C durante 30 segundos a través de un estrictor de clavijas. Se midió, para el 65% de humedad relativa, la resistencia en dirección horizontal de muestras de 190,5 x 38,1 mm tratadas
- 30.



- y sin tratar. Las telas tratadas se sometieron luego a una serie de 40 ciclos de lavado-secado consistentes en un lavado de 6 minutos en una solución al 0,07% de un polvo de jabón comercial (Persil, Marca Comercial Registrada) a 60°C en una máquina de lavar, enjuagado en agua, tres tratamientos de secado por centrifugado y secado en un secador de volteo, con aire caliente a 60°C.
5. Después del último ciclo de lavado las telas se aclararon en agua que contenía 1,5 g/l de bromuro potásico, de conductividad $1,5 \times 10^{-3}$ mhos, se secaron 2 minutos por centrifugado y se secaron por volteo a 60°C. La resistencia eléctrica longitudinal de las muestras del tamaño citado, se midieron con el 65% de humedad relativa. Se obtuvieron los resultados siguientes,

15.

	Resistencia (ohmios)
Tejido tratado, sin lavar	1.7×10^{10}
Tejido tratado, después de 40 ciclos de lavado-secado	1.85×10^{11}
Tejido sin tratar (comparación)	3.5×10^{12}

- El tejido tratado, después de 40 ciclos de lavado-secado, al frotarse contra otra tejido de poli(hexametileno adipamida) no desarrollaba carga electrostática estable, mientras que un tejido sin tratar desarrollaba una carga electrostática elevada, que persistía durante muchos segundos y hacía que el polvo, la suciedad y las cenizas fueran atraídas a la superficie.
- 20.

312864



La tela lavada y tratada se mojaba también fácilmente - por el agua y el aceite y la suciedad oleaginosa se desplazaban del tejido mediante el agua, más fácilmente - que desde la tela sin tratar.

5. EJEMPLO 4.

Este ejemplo aclara la preparación - de un copolímero de poli(hexametileno adipamida) poli(oxi-
10. xietileno) adipamida por la técnica de poli-condensación interfacial y su aplicación a tejidos de poli(hexameti-
leno adipamida) para proporcionar protección contra la electricidad estática. Aclara además los beneficios - que pueden conseguirse por la inclusión de un sistema - anti-oxidante de las poliamidas, en la dispersión de tra-
tamiento.

15. Se añadió lentamente una solución de 10 partes de cloruro de adipoililo disueltas en 200 partes de cloruro de metileno, a 3,8 partes de hexametileno dia-
mina, 33,7 partes de poli(oxi-etileno)diamina y 4,4 partes de hidróxido sódico en disolución en 1.400 partes de
20. agua. Durante la adición, la mezcla se sometió a agita-
ción vigorosa por medio de un homogeneizador, continuán-
dose dicha agitación durante 15 minutos después de termi-
nar la adición de solución. La suspensión se calentó a
25. continuación en un baño de vapor para eliminar el cloru-
ro de metileno, se filtró, se lavó con agua, y se secó
en vacío a 60°C. Una muestra calentada en un microscopio de platina caliente, fundió (como indicó la pérdida
30. final de cristalinidad) en una zona de hasta 260°C. El compuesto tenía una relación de viscosidad (solución al 1% en ácido sulfúrico concentrado) de 1,21 a 25°C.

312864

- 21 -



- Se preparó una dispersión acuosa al 10% del copolímero anterior, dispersando el sólido en agua - que contenía 0,01% en peso de lauril-sulfato sódico, utilizando un homogeneizador. El tamaño de las partículas
5. de la dispersión se redujo más aún por molienda con grava - villa de la dispersión durante 24 horas. Se añadió un - anti-oxidante, Santonox R (Marca Comercial Registrada, - Monsanto), (0,5% en peso sobre la base de los sólidos - dispersados) en forma de una solución al 50% peso/volú - men en glicol polietilénico 200, a la dispersión.
- 10.

Una tela de ligamento tafetán, de 100% de poli(hexametileno adipamida) se trató con esta disper - sión, como se describe en el Ejemplo 1, para dar la mues - tra tratada A.

15. A 1.000 partes de la dispersión se le añadieron, con agitación enérgica, las sales siguientes, separadamente, disueltas en una cantidad de agua lo más pequeña posible: acetato de cobre, 0,03 parte, ioduro po - tásico, 1 parte; y fosfato monosódico, 0,25 parte. Estas
20. sales juntas constituyen un sistema antioxidante para las poliamidas. Una tela ligamento tafetán del 100% de poli (hexametileno adipamida) se trató con esta dispersión co - mo se describe en el Ejemplo 1, para dar la muestra tra - tada B.

25. Las muestras tratadas A y B se some - tieron a 20 ciclos de lavado-secado como se describe en el Ejemplo 1. Las muestras tratadas A y B, sometidas a
30. ciclos de 20 lavados-secados y acondicionadas como se - describe en el Ejemplo 1, tenían 190,5 x 38,01 mm y sus resistencias eléctricas en sentido de la longitud eran -

312864



de $1,8 \times 10^{11}$ ohmios y de $6,4 \times 10^9$ ohmios, respectivamente.

- 5. Esto demuestra claramente el efecto antiestático mejorado obtenido por inclusión de un anti-oxidante de las poliamidas en el tratamiento con la dispersión.

EJEMPLO 5.

- 10. Este Ejemplo aclara el efecto sobre la duración del lavado y la efectividad al variar las proporciones molares de los reactivos cuando se preparan copolímeros de poli(hexametileno adipamida) y poli(oxietileno)adipamida para el tratamiento de telas de poli(hexametileno adipamida).

- 15. El cloruro de adipoililo, la hexametileno diamina y la poli(oxietileno) diamina de peso molecular medio 1.540, se sometieron a las condiciones de policondensación interfacial, en presencia de cloruro de metileno, agua e hidróxido sódico como se indica en el Ejemplo 2. Se utilizaron las proporciones adecuadas para
- 20. producir copolímeros de hexametileno adipamida: relaciones molares poli(oxietileno) adipamida de 7:2, 5:2, 3:2. Estos productos se dispersaron en agua y se aplicaron como en el Ejemplo 1 pero con "Santonox R", acetato de cobre, ioduro potásico y monofosfato sódico como anti-
- 25. oxidantes, como se indica en el Ejemplo 4, a un tejido del 100% de poli(hexametileno adipamida) que luego se calentó a 200°C durante 30 segundos. Las telas tratadas se sometieron a 10, 20 y 40 ciclos de lavado-secado, y se acondicionaron como en el Ejemplo 1. Los datos para los
- 30. copolímeros y las resistencias eléctricas de muestras -

312864

- 23 -

12 MAY



de 190,5 x 38,01 mm al 65% de humedad relativa, se indican en la Tabla siguiente,

Relación molar hexametileno adipamida:poli(oxietileno) adipamida.	Punto de fusión - cristalinidad, °C.	Relación de viscosidad al 1% en ácido sulfúrico concentrado).	Resistencia eléctrica de la tela tratada; (ohmios) después de:		
			10 lavados	20 lavados	40 lavados
3:2	225	1.18	2.4×10^9	6.4×10^9	7.4×10^{10}
5:2	220	1.21	2.3×10^9	1.3×10^{10}	1.1×10^{11}
7:2	224	1.25	1.6×10^{10}	4.9×10^{10}	6.9×10^{11}

- Los resultados demuestran que, en el campo estudiado, el copolímero que contenía la mayor proporción de unidades de poli(oxietileno) a saber el de relación molar 3:2, es el agente antiestático más eficaz.

EJEMPLO 6.

- Este ejemplo aclara la preparación de un copolímero partiendo de caprolactama y poli(oxietileno) diamina de peso molecular medio 1.540, y su aplicación a un tejido del 100% de poli(caproamida).
- Se colocaron en un tubo cerrado y se calentaron en un horno a 220°C, durante 45 minutos, 31,6 partes de caprolactama, 30,8 partes de poli(oxietileno) diamina de peso molecular medio 1.540, 2,9 partes de ácido adípico, y 50 partes de agua. La solución resultante se colocó en un frasco y el contenido se calentó, bajo una corriente de nitrógeno a 220°C, durante 2 horas. El agua se eliminó por destilación durante el período de cal



- deo superior. El copolímero fundido así obtenido, se -
vertió en 250 partes de agua, con agitación enérgica, -
para obtener una dispersión que contenía 5% de sólidos
peso/volumen. Una parte del compuesto sólido calentado
5. en un microscopio de platina caliente, fundió (como in-
dicó la pérdida de cristalinidad) en una zona de hasta
185°C. El compuesto tenía una relación de viscosidad -
(solución al 1% en ácido sulfúrico concentrado) de 1,22
a 25°C.
10. A la dispersión acuosa al 5% se añadi-
eron antioxidantes, del modo siguiente. Un anti-oxi-
dante, di-(2-hidroxi-3- α -metilciclohexil-5-metilfenil)-
metano, (0,1% en peso sobre la base de los sólidos dis-
persados) se añadió en forma de una solución al 30% pe-
so/volumen, en Lissapol NX (Marca Comercial Registrada,
I.C.I.). A 2.000 partes de esta dispersión se añadieron
luego las sales siguientes, separadamente, agitación -
enérgica, disueltas en la menor cantidad de agua posible;
15. 0,03 parte de acetato de cobre, 1 parte de ioduro potá-
sico, y 0,25 parte de monofosfato sódico. Un tejido li-
gamento tafetán del 100% de poli(caproamida) se trató,
con la dispersión al 5% así preparada, como se describe
en el Ejemplo 1. La tela tratada sometida a 20 ciclos -
de lavado-secado, como se describe en el Ejemplo 1, desa-
20. rrolló cargas electroestáticas no apreciables al frotar
y por tanto era resistente a la suciedad. La tela trata-
da y lavada era mojada por el agua y el aceite se elimi-
naba fácilmente de la tela por la acción del agua. La -
tela tratada, así sometida a 20 ciclos de lavado-secado y
25. acondicionada como en el Ejemplo 1, tenía una resistencia
- 30.

eléctrica en dirección longitudinal, en muestras de 190,5 x 38,01 mm de $1,3 \times 10^{11}$ ohmios comparada con $3,6 \times 10^{12}$ ohmios para el tejido son tratar. 12 M

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del

5. invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteres su principio fundamental. También debe hacerse constar que el invento corresponde
10. a una solicitud de Patente presentada en Inglaterra con fecha 12 de mayo de 1964, bajo el número 19736/64, acciéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita
15. Patente de Invención por 20 años en España sobre: PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE LA SUPERFICIE DE ARTICULOS MOLDEADOS DE POLIAMIDAS CRISTALINAS SINTÉTICAS, caracterizándose por lo siguiente:
 - 18.- Procedimiento para el tratamiento de la superficie de artículos moldeados de poliamidas cristalinas
 20. sintéticas, caracterizado porque una poliamida cristallizable esencialmente lineal con una superficie duradera modificada, se somete a un tratamiento térmico a temperatura superior a 40°C e inferior a la temperatura de fusión del
 25. artículo moldeado, mientras éste se encuentra en contacto con un compuesto polímero insoluble en agua y cristallizable caracterizado éste porque (A) tiene un punto de fusión cristallino superior a 100°C medido por la temperatura de desaparición de bi-refringencia, (B) contiene segmentos cristallinos de unidades idénticas repetidas con dichas unidades
 - 30.





formando las partes cristalizables del artículo moldeado de poliamida, y (C) contiene por lo menos un grupo activo que sirve para modificar la superficie del artículo moldeado, docho grupo activo se elige de por lo menos

5. uno de los siguientes: grupos polioxialquilenos solvata-
bles en agua, grupos acídicos que contengan ácido sulfó-
nicos, ácido fosfónico, ácido carboxílico o sales ioniza-
bles del mismo, grupos que contengan grupos a base de si-
licio o fluor, hidrófobos, y grupos polímeros que contengan una serie de radicales alcoholes hidróxilicos.

10.

2ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª, para el tratamiento de artículos moldeados con un compuesto polímero cristalizable, caracterizado porque tiene más de un grupo activo en la molécula.

15.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado porque el compuesto cristalizable es un polímero de cadena ramificada.

20.

4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque el grupo activo es un grupo polioxialquilénico solvatable en agua, elegido por lo menos de uno de los siguientes: polioxietileno, polioxipropileno, y copolímeros de los mismos.

25.

5ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque el grupo activo es un grupo polioxialquilénico solvatable en agua, derivado de un glicol polioxietilénico de un peso molecular medio del orden de 300 a 6.000, inclusive.

30.

6ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque los elementos



segmentos de poliamida cristalizables, son de poli(hexametileno adipamida).

5. 7ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque los segmentos de poliamida cristalizables son poli-capromida.

10. 8ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el compuesto polímero cristalizables se aplica desde un baño de material fundido, o desde una solución de un plastificador para la poliamida tratada, o desde una solución con un material que nos plastifique la poliamida tratada, o desde una suspensión o dispersión del compuesto en un medio líquido.

15. 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 8ª, caracterizado porque el compuesto polímero cristalizables se aplica desde una dispersión en agua o un medio acuoso.

20. 10ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado porque el tratamiento del artículo moldeado con el compuesto polímero cristalizables se combina con un tratamiento de teñido del artículo moldeado, por incorporación de un tinte o un abrillantador óptico en una dispersión acuosa del compuesto cristalizables.

25. 11ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el artículo moldeado se calienta en contacto con el compuesto cristalizables, a una temperatura del orden de 90 a 230°C.

30. 12ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque se halla presente por lo menos un anti-oxidante durante el tratamiento del artículo moldeado con el compuesto cristalizables.



13ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el grupo activo es un grupo polioxietilénico y durante el tratamiento del artículo moldeado con el compuesto polímero cristalizable se halla presente un antioxidante para el grupo polioxietilénico.

14ª.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque durante el tratamiento del artículo moldeado con el compuesto polímero cristalizable, se halla presente un antioxidante para los segmentos poliamida.

15ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque durante el tratamiento del artículo moldeado en el compuesto polímero cristalizable, se halla presente un agente de "degradación" y/o un catalizador que fomente la "degradación".

16ª.- Procedimiento para el tratamiento de la superficie de artículos moldeados de poliamidas cristalinas sintéticas, tal y como queda descrito en la presente memoria.

20. Esta memoria consta de VEINTIOCHO HOJAS, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 12 MAY. 1965

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
p. p. Firmador: A. GARCIA BRAVO

312864