

317751



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

a favor de

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

por :

"Procedimiento para la introducción de un agente modificador en la estructura interna de un polímero sintético orientable".

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

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

La presente patente se refiere a un procedimiento para la introducción de un agente modificador en la estructura interna de un polímero sintético orientable, especialmente a la introducción de adi-



tivos en las fibras, filamentos, películas y análogos de polímeros orgánicos sintéticos.

Las fibras sintéticas son artículos comerciales bien conocidos y su empleo se ha incrementado constantemente durante los últimos años. Generalmente esta fibras están constituidas por polímeros orgánicos sintéticos y presentan cierto número de ventajas que han conducido a su difusión.

Bajo la forma final en que son vendidas al consumidor, la mayor parte de las fibras sintéticas, y de hecho muchas fibras naturales, contienen aditivos y modificadores de una clase ó de otra, siendo el aditivo más corriente un colorante. Generalmente las fibras, tanto las naturales como las sintéticas, se tiñen por un cierto número de procesos diferentes, los cuales dan lugar a la adherencia de las moléculas ó partículas de colorante a la superficie de la fibra ó a su penetración en la estructura interna de la fibra.

Además de colorantes, se emplean igualmente otros numerosos aditivos y modificadores que modifican y mejoran las propiedades y el aspecto de las fibras sintéticas. Algunas veces se añaden estabilizadores, para evitar ó disminuir la deterioración de la estructura polímera por exposición a la luz, a las radiaciones ultra-violeta o al calor. Tambien se emplean agentes para evitar el amarilleamiento, así como agentes para volver opacas ó para matear las fibras al objeto de aumentar el poder cubriente ó para reducir el brillo. Igualmente se añaden a las fibras, filamentos y tejidos elaborados con ellos, resinas, otros polímeros, agentes reticulantes y parecidos, en vistas a asegurar la resistencia al arrugado y al plegado, la facilidad de blanqueo y otras propiedades físicas. Aditivos y modificadores parecidos se aplican igualmente a las películas de polímeros orgánicos sintéticos para fines semejantes.

Frecuentemente, los colorantes se aplican a las fibras y fi-



lamentos orgánicos sintéticos ya sometidos a un proceso de orientación por estiraje en frío. Por otra parte también se ha comprobado, que es posible teñir filamentos sin estirar y de beneficiarse de esta forma de la gran facilidad de difusión de un colorante en la estructura de un filamento ó de una fibra. Igualmente es conocida la aplicación de otros aditivos, tales como los agentes antiestáticos, los mordientes para colorantes, los preparadores de asentamientos para colorantes y análogos, a una fibra ó a un filamento estirado ó sin estirar. También los agentes reticulantes y los reactivos formadores de polímeros y análogos, se han añadido a estructuras polímeras ó se han impregnado sobre un filamento de un polímero sintético, para permitir la modificación de sus propiedades por reticulación ó nueva polimerización.

Como ya se ha indicado, estos aditivos se aplican normalmente a las fibras ó filamentos orientados, pero, bajo ciertas circunstancias, pueden añadirse a los filamentos sin estirar. En todo caso, aunque se confía en la tendencia natural del aditivo ó modificador a difundirse en el interior de la estructura del polímero ó a fijarse sólidamente por sí mismo sobre la superficie de la fibra ó filamento, esta tendencia a la difusión ó a la adherencia se ha visto aumentada, en el pasado, por el teñido bajo presión, por empleo de vehículos de colorantes que son disolventes parciales ó agentes hinchadores del polímero, y por otros procedimientos que tienen en común la dependencia de una afinidad mútua y natural entre el modificador y el mismo polímero.

Una de las limitaciones en la aplicación de los polímeros orgánicos sintéticos, en el dominio de las fibras y filamentos textiles, es el que existen numerosas clases de colorantes, de modificadores y de otros aditivos que no se combinan de forma satisfactoria y permanente con la estructura básica del polímero, debido a una



falta de afinidad entre las dos substancias. Además, en numerosos casos, la penetración de un modificador ó de un aditivo en la estructura interna de la fibra ó del filamento orgánico sintético sólo es parcial siendo la concentración fuerte en la superficie y muy débil ó inexistente en el núcleo del filamento. En casos extremos, el aditivo no penetra totalmente, sólo se adhiere simplemente a la superficie y por tanto se corre el riesgo ó de que se pierda por lavados sucesivos, ó por abrasión ó difusión durante el uso. Por consiguiente, cuando se desea teñir, modificar ó aportar una adición a las fibras, filamentos, películas y análogos de polímeros orgánicos sintéticos, se tendrá en cuenta si existe ó no la afinidad deseada entre el polímero y el aditivo que se propone utilizar. Ello impone serias limitaciones al empleo de ciertos colorantes, particularmente en la tintura de textiles de fibras y filamentos sintéticos. Igualmente, aunque se hayan obtenido agentes antiestáticos, humectantes, estabilizadores a la luz y análogos, apropiados para ser aplicados a las fibras y filamentos sintéticos, la estabilidad de estas aplicaciones no es siempre satisfactoria.

El objeto de la presente patente es un procedimiento mediante el cual los aditivos y modificadores pueden ser difundidos en el interior de las fibras, filamentos, películas y análogos de polímeros orgánicos sintéticos, de tal forma que la estabilidad del aditivo sea superior a la que se obtiene cuando dicho aditivo impregna simplemente la superficie del filamento. Otro fin es un procedimiento por el cual las fibras, filamentos y películas sintéticas puedan teñirse, más profunda y eficazmente, por una gran variedad de colorantes, comprendiendo aquellos que no son substantivos ó no poseen afinidad alguna para la estructura del polímero, ó que carecen de aptitud para la difusión. Otro fin aún, es un procedimiento por el cual las fibras, filamentos y películas orgánicas sintéticas puedan ser,



simultáneamente, orientadas y recibir un modificador ó aditivo que penetre profundamente en la estructura interna de la materia polímera. Otro fin es un procedimiento por el cual las fibras sintéticas pueden orientarse de forma continua a temperaturas de estiraje inferiores a las utilizadas hasta ahora.

Todos estos fines se logran, en estructuras de orientación elevada y uniforme tales como filamentos, películas y análogos de diámetros ó espesores prácticamente uniformes, constituidos esencialmente por materias polímeras orgánicas sintéticas, en las que un agente modificador halla repartido penetrando profundamente en su estructura, transversalmente al eje de orientación. Dicho modificador está presente en una pluralidad de regiones de corta longitud y de concentración no uniforme a lo largo del eje de orientación. Las variaciones tienen lugar con una frecuencia de, al menos, 4 por centímetro y, preferiblemente, de 200 a 8000 por centímetro. Según la presente patente, se ha encontrado que los productos de este tipo pueden prepararse por un procedimiento consistente en la introducción de un modificador en una estructura polímera orgánica sintética orientable, y que comprende las fases de : poner bajo tensión la estructura, antes de su orientación completa, en contacto con un agente que ocasione el agrietamiento de su superficie ; y orientar la estructura por estiraje, manteniéndola a la vez en contacto simultáneo con el agente que da lugar a la formación de las grietas ó las hendeduras y el agente modificador, de forma que el interior de la estructura polímera sea imbibido por el aditivo modificador.

Se ha observado que en la puesta en práctica del procedimiento de la patente, conforme a los principios expuestos precedentemente y como se ilustra en detalle en los ejemplos que siguen, el modificador es absorbido por la estructura polímera durante el proceso de orientación. Para obtener resultados satisfactorios, la fase de orien-



tación debe tener lugar según un proceso brusco mejor que por un proceso prolongado como frecuentemente se usa en el estiraje y alargamiento de las fibras sintéticas. Los procesos bruscos que convienen para la obtención de los productos desecados según la patente, vienen
5 facilitados por las grietas ocasionadas por la acción combinada de la tensión y del agente que da lugar al agrietamiento.

Se ha observado además, que los modificadores introducidos según el procedimiento de esta patente, se reparten en la estructura interna de la materia orientada final, de una manera nueva y excepcional. En el caso de un filamento, la penetración en el sentido radial es profunda, mucho más profunda y más uniforme que, por ejemplo,
10 en la tintura superficial clásica. Sin embargo, la repartición del modificador en el sentido axial no es uniforme, sino según fluctuaciones de corta longitud, repartidas al azar y que se repiten con una frecuencia elevada en toda la longitud del filamento. Sin que el procedimiento de esta patente se limite a una teoría determinada, se supone que el modificador penetra en el interior de la estructura por
15 las grietas que aparecen al azar y a intervalos cortos, en la superficie del polímero cuando se le somete a tensión en presencia del agente que da lugar al agrietamiento. El grado, la profundidad y la permanencia de la penetración se aumentan por la humedad y la fragilidad de la superficie del polímero en la región del agrietamiento.

La repartición axial no uniforme del modificador en los productos, es una propiedad inesperada y apreciada, útil en una gran
25 variedad de aplicaciones, y variable en un grado considerable. El efecto del modificador en el producto final puede controlarse modificando la periodicidad de las fluctuaciones en la concentración del modificador. Esto puede conseguirse escogiendo un agente de agrietamiento que origine más ó menos grietas por unidad de longitud de la estructura polímera, ó variando la proporción de estiraje ó, en
30



menor grado, variando la temperatura de estiraje. Se puede modificar la concentración final del modificador variando la concentración del modificador en el baño de agrietamiento. Son igualmente posibles otros métodos de control en los que intervengan la temperatura de la inter-reacción, la intensidad del tratamiento y análogos.

Además, la frecuencia de las fluctuaciones de la concentración del modificador es mucho mayor que la obtenida hasta ahora en los tratamientos de fibras y películas sintéticas. De hecho, hasta ahora no se había supuesto que pudieran lograrse estas fluctuaciones de frecuencia elevada. Se han fabricado hilos "Novelty" ó fantasía que presentan fluctuaciones en la afinidad al tinte y se han aplicado diferentes colorantes a un filamento único a intervalos espaciados. No obstante estos efectos se han basado sobre diferencias de amplitud relativamente largas, que determinan los cambios cada 10, 20 ó 30 mm a lo largo del filamento. Los productos anteriores presentaban fluctuaciones fácil é intencionadamente visibles a simple vista. Los productos obtenidos según el procedimiento de esta patente presentan fluctuaciones que apenas son visibles a simple vista, y algunas de ellas exigen un microscopio electrónico para poderlas apreciar. Esta proximidad de las fluctuaciones ofrece grandes ventajas en el control de las propiedades de los productos finales obtenidos. Además, pueden emplearse modificadores que hasta ahora no habían sido satisfactorios, debido a que el modificador no podía combinarse de forma permanente con el polímero. Por otra parte, ahora pueden lograrse fluctuaciones en el contenido de modificador en estructuras poliméricas de diámetro ó espesor uniformes y de orientación uniforme.

Por consiguiente, los productos obtenidos según el procedimiento de la patente, que pueden presentarse bajo la forma de fibras, filamentos, películas y análogos, preparados a partir de polímeros orgánicos sintéticos orientados mediante un estiraje brusco, contienen



un aditivo modificador ó una mezcla de ellos, repartido de forma no uniforme y no homogénea sobre toda la longitud del filamento ó de la película y que presenta una variación de concentración a pequeños intervalos sobre toda la longitud de la estructura polímera. Estas
5 faltas de uniformidad son de muy corta longitud, generalmente a razón de unas 4 a 8000 por centímetro, y de preferencia de 200 a 8000 por centímetro, y cada punto de concentración del modificador es el
10 resultado de una grieta ó hendedura. Parece pues que habrá tantas concentraciones de colorante ó de otro modificador como grietas ó hendeduras de hayan producido por el estiraje.

El efecto del modificador puede controlarse por la concentración, por ejemplo por la profundidad de teñido, la conductividad eléctrica, la formación de vacíos y análogos. Se pueden introducir
15 dos ó más modificadores sucesivamente ó simultáneamente. Cuando dos modificadores se introducen sucesivamente en la fibra, pueden ser de naturaleza tal que reaccionen con la fibra en vistas a la obtención de resultados especiales, tales como precipitación, formación de grandes moléculas, formación de gas, reducción de sales metálicas a metales, etc.

El procedimiento de la presente patente se comprenderá mejor refiriéndonos a los dibujos adjuntos en los que la figura 1 es una vista esquemática de un hilo que sufre un estiraje "corto" del tipo conveniente al procedimiento de la presente patente. La figura
25 2 es una vista parecida de un estiraje clásico en el que la sección de estiraje se representa según un largo adelgazamiento. La figura 3 es un corte esquemático de un dispositivo para la práctica del procedimiento de esta patente. La figura 4 es una vista aumentada de un filamento en el que se han producido grietas por medio de un estiraje de 1,1 x en un líquido capaz de incrementarlas. La figura
30 5 es una vista esquemática del filamento de la figura 4 puesto en



contacto del líquido incrementador de las grietas pero sin que haya sido estirado de forma apreciable. La figura 6 es un corte esquemático de un hilo provisto de una piel ó vaina exterior frágil, apropiado para el tratamiento según el procedimiento de la presente patente.

5 En todas las figuras, -1- representa el hilo sin estirar y -2- el hilo estirado. En la figura 3, un recipiente -3- está lleno de un líquido que favorece la formación de grietas -4-, en el cual están sumergidos una polea guía -5- y un par de cilindros de estiraje accionados -5A- y -5B- que estiran el hilo -1- cuando pasa a través del líquido -4-. En la figura 4, el filamento -1- ha sido estirado 1,1 x para que se produzcan las grietas -8-. Entre las grietas se encuentran partes salientes -9-. En la figura 5 las grietas ó fisuras se designan por -8-. En la figura 6, se designa por -6- la vaina exterior ó piel frágil del filamento y por -7- el núcleo interno. En la figura 1, el ángulo A debe ser del orden de 30 a 90 ° y la longitud de la zona de estiraje debe ser corta, es decir, que la distancia B debe ser inferior a 3 veces el diámetro D del filamento ó espesor del hilo no estirado. En otros términos, B/D debe ser inferior a 3.

10

15

El fenómeno de agrietamiento superficial en los polímeros sintéticos no orientados es conocido y descrito en un artículo de H.J. Woods en el "Journal of the Textile Institute Transactions" vol. 46, p. 629-631, sept. 1955. El artículo se refiere al agrietamiento superficial del "Nylon" y el autor enumera un cierto número de líquidos que se ha observado que provocan agrietamientos en la superficie del hilo.

20

25

30

Contrariamente a los resultados de Woods, según el procedimiento de la presente patente se ha encontrado que el etanol, por ejemplo, es un buen agente provocador de agrietamientos. Woods describe también un proceso de estiraje por zonas de estirajes múltiples, que da lugar a una fibra fuertemente estirada, de diámetro uniforme, y que presenta una cierta rugosidad superficial.



El procedimiento de la presente patente se basa, no obstante, sobre nuevas características suplementarias no comprendidas en el procedimiento de Woods. Además, gracias al procedimiento de la presente patente, es posible lograr resultados hasta ahora jamás obtenidos.

5 El procedimiento de la presente patente, presenta la característica de que durante el proceso de estiraje la fibra está expuesta a la acción de un aditivo modificador que, cosa sorprendente é inesperada, penetra rápida y completamente en la estructura del polímero. Esta introducción del aditivo no parece depender particularmente de una afinidad ó substantividad determinada entre el polímero y el aditivo.

10

Aunque el procedimiento de la patente no está relacionado con ninguna teoría, ciertos hechos y observaciones tienden a indicar que la imbibición y la absorción son en gran parte, sino totalmente, fenómenos físicos ; en otros términos, una vez que se ha difundido el

15 aditivo modificador en la estructura polímera durante el curso del proceso de estiraje, aquel no depende de los enlaces químicos del polímero para fijarse en la estructura, sinó que físicamente queda fijado a ella. No obstante, debe entenderse que no se excluye totalmente una acción química entre el aditivo y el polímero. La naturaleza

20 sorprendente del procedimiento de la presente patente puede ilustrarse en parte por el hecho de que los colorantes básicos que hasta hace poco se habían juzgado sin utilidad en la coloración de fibras y filamentos de tereftalato de polietileno, pueden ahora dispersarse de manera uniforme, profunda é instantáneamente, en la estructura fibrosa

25 ó filamentosa de este polímero, a pesar de la ausencia de toda afinidad química entre ambas materias.

Este fenómeno es por sí mismo de gran utilidad, ya que es altamente deseable poder colorear el tereftalato de polietileno con colorantes básicos. Las indicaciones precedentes no indican una limitación del alcance de la presente patente ya que procesos parecidos

30



dan productos deseables mediante el empleo de otros aditivos modifi-
cadores, otros colorantes y otras materias polímeras. Por ejemplo,
generalmente es extremadamente difícil teñir ó colorear películas ó
filamentos de polihidrocarburos alifáticos, por ejemplo de polieti-
5 leno, mediante una clase cualquiera de materias colorantes, salvo por
adición directa de pigmentos a la masa fundida del polímero antes de
su extrusión en forma filamentosa. Este teñido en fusión es utiliza-
ble, pero la gama de materias colorantes que pueden emplearse a altas
temperaturas, es necesariamente limitada. Sin embargo se ha descubier-
10 to ahora que un gran número de materias colorantes diferentes, com-
prendidos los tintes, las lacas a mordientes y análogos, pueden ser
introducidos en polihidrocarburos tales como el polietileno y el po-
lipropileno en forma de hilos ó películas, por el procedimiento de la
presente patente, de suerte que así puede obtenerse una gran gama de
15 filamentos, fibras, películas y análogos, coloreados. Además, mientras
otras tentativas para teñir ó colorear de otras maneras las estructu-
ras de polihidrocarburos estirables, sólo han conducido a una colora-
ción superficial muy ligera, los productos obtenidos según el proce-
dimiento de la presente patente, preparados a partir de polímeros de
20 polihidrocarburo estirables, se colorean profunda y uniformemente en
toda la masa de la estructura del filamento, y el colorante no presen-
ta ninguna tendencia a desaparecer ya sea por frotamiento ó por lava-
do. Se presentan dificultades parecidas para la coloración en fusión
de otros polímeros fundibles y para la coloración en solución de so-
25 luciones de polímeros antes de hilar, procesos en los que el agente
coloreante u otro aditivo modificador resulta perjudicado por el ca-
lor ó por la acción química del solvente.

Los agentes que dan lugar al agrietamiento superficial con-
veniente para la puesta en práctica del procedimiento de la patente
30 con conocidos. Por ejemplo la publicación de Woods descrita preceden-



temente, indica un cierto número de agentes de agrietamiento superficial utilizables para provocar grietas en los filamentos de "nylon". No obstante, es posible escoger agentes de agrietamiento convenientes para todo polímero orgánico sintético orientable, bajo la base de

5 criterios simples. Un criterio extremadamente simple consiste sencillamente en aplicar ensayos parecidos a los descritos en el artículo de Woods y observar si la introducción del filamento en el líquido bajo una ligera tensión provoca los agrietamientos buscados. No obstante se dispone de otros criterios ; en primer lugar el líquido es-

10 cogido no debe ser, en general, un fuerte agente solvente ó de hinchazón del polímero. La acción disolvente de un líquido elimina necesariamente la formación de grietas superficiales.

Los agentes de agrietamiento tienen, generalmente, una baja tensión superficial. Las composiciones preferidas son aquellas que

15 tienen una tensión superficial, medida con relación al aire, que no sobrepasa 60 dinas/cm, medidas a la temperatura a la que ha de emplearse el agente. No se comprende completamente porque motivo es conveniente que la tensión superficial sea baja, pero es posible que el agente de agrietamiento ayude a la progresión del aditivo modifi-

20 cador desde la fase líquida hacia las grietas y de allí hacia la estructura interna del polímero. En general, se prefieren agentes de agrietamiento no acuosos. Se ha encontrado que el agua por sí misma no es un agente de agrietamiento satisfactorio, salvo para polímeros tratados especialmente, De preferencia, la solución de agrietamiento

25 debe contener, al menos, un 10 % en peso de un líquido orgánico no acuoso y, en muchos casos, es preferible una concentración de un 25%.

El agente de agrietamiento debe igualmente tener, preferiblemente, una tendencia elevada a mojar la superficie del filamento a agrietar. En general, el ángulo de mojado entre un líquido y un po-

30 límero se determina midiendo el ángulo de contacto entre una película



del polímero y una gotita del líquido. Dicho ángulo de mojado normalmente se mide de forma que se incluya más bien que excluir la fase líquida ; es decir, que el ángulo de mojado de un agente mediocre será superior a 90° . Para la puesta en práctica del procedimiento de la patente, es preferible que el ángulo de mojado sea inferior a 90° y en numerosos casos, se ha encontrado que se obtienen ángulos de mojado inferiores a 30° con los mejores agentes de agrietamiento. Es posible, dentro el cuadro del presente procedimiento, emplear como agente de agrietamiento una mezcla de líquidos. En este caso, la elección de una mezcla conveniente y la selección de las concentraciones relativas de los ingredientes de la mezcla, depende de los mismos criterios ya mencionados, es decir, de un bajo poder solvente, una baja tensión superficial y un pequeño ángulo de mojado.

Cuando se emplea una mezcla de líquidos, es habitualmente preferible que los líquidos (sin considerar el aditivo modificador), formen una fase líquida única. Para obtener mejores resultados es preferible que el aditivo sea soluble en el agente de agrietamiento. Se ha podido observar que ciertos líquidos con una cierta tendencia a disolver ó a hinchar el polímero pueden también emplearse, si por otra parte son convenientes, a condición de que el tiempo de contacto entre el líquido y el polímero, sea mínimo ; es decir, que el agrietamiento debe producirse antes de que la acción hinchadora ó plastificante haya tenido tiempo de producirse, ya que esta acción evitaría la formación de grietas, y por consiguiente el proceso debe terminar antes de que sobrevenga un grado de plastificación apreciable. Se entenderá que el agente agrietador, puede ser el mismo agente modificador que se introduce en el polímero durante el proceso.

El procedimiento de la presente patente es aplicable a un gran número de polímeros orgánicos sintéticos diferentes. Entre ellos se encuentran las poliamidas, los poliésteres, los poliuretanos, los



5 polímeros vinílicos y los polihidrocarburos. Por ello todo polímero orgánico sintético susceptible de tomar la forma de un filamento que pueda ser orientado por estiraje en frío mediante un proceso que suponga una corta zona de estirado, es apropiado para la puesta en práctica del procedimiento de esta patente.

Los ejemplos siguientes se dan a título ilustrativo. Debe entenderse, no obstante, que el agente provocador del agrietamiento indicado en los ejemplos, puede ser reemplazado por otros. Igualmente, cualquier agente modificador ó aditivo que se indique, puede sustituirse en proporción equivalente a las indicadas en los ejemplos, obteniéndose resultados semejantes. El polímero utilizado para ilustrar el procedimiento de la patente, puede reemplazarse por cualquier polímero orientable que pueda ser estirado con una corta sección de estiraje, tal como se representa en la figura 1, y en el que se produzcan grietas ó fisuras en contacto con el líquido en el cual es estirado. El polímero no debe ser blando y aglutinante, ó elástico, ó fuertemente plastificado, al menos de que se trate su superficie para que presente una piel exterior frágil. Este tratamiento de "endurecimiento" de los polímeros varía con la estructura química del polímero, pero se ha utilizado a este efecto la luz ultra-violeta, los halógenos, los gases que contienen azufre, los agentes vulcanizantes y análogos.

EJEMPLO 1.
=====

25 Se colocó una muestra de hilo de tereftalato de polietileno recién hilado y antes de su estiraje, en un baño de un hidrocarburo del grupo del keroseno, y se estiró a mano. Se observó que la fibra se agrietaba durante el proceso de estiraje. Se repitió el ensayo a tres temperaturas diferentes : -10, 0 y + 13 °C, obteniéndose
30 resultados iguales. En un ensayo parecido se colocaron las mismas fi-



bras en agua a 0 y 13 °C. A 13°, se procedió al estiraje por un proceso clásico, sin que se observaran agrietamientos. A 0° se desarrollaron algunas grietas, pero estas no se propagaron alrededor de la superficie del filamento y el estiraje no era satisfactorio.

5

EJEMPLO 2.
=====

Un monofilamento de tereftalato de polietileno sin estirar, de 1800 den. se sumergió a temperatura ambiente en etanol que contenía un 2 % de un colorante azul básico (C.I. 42.595). El monofilamento se estiró 6x a mano y un color azul intenso se desarrolló en él. Se cortó el monofilamento observándose que la penetración del colorante era muy profunda. Esta penetración profunda en un monofilamento muy grueso es poco corriente é inesperada. Se encontró que el colorante era sólido al lavado a pesar del hecho de que los colorantes básicos, en general, no son satisfactorios para teñir el tereftalato de polietileno. El color azul era mucho más intenso que el de un filamento de control estirado por un proceso clásico, después de sumergido en una solución equivalente del colorante básico en etanol. Este último filamento quedó prácticamente incoloro después de un lavado.

10
15
20

EJEMPLO 3.
=====

Se preparó un baño de tintura para agrietamiento y estiraje, mezclando 80 partes de etanol y 20 partes de agua en peso con 1% de colorante verde básico (C.I. 42.000). Una muestra de hilo de tereftalado de polietileno sin estirar, con 34 filamentos, se estiró a máquina (fig. 3), en este baño tintóreo, 5 veces su longitud inicial, para dar un hilo estirado de 77 dtex. La temperatura del baño tintóreo era aproximadamente 15°C. Los cilindros de alimentación giraban a 9 m/min de velocidad periférica y los cilindros de estiraje a 45

25
30



m/min. Se escogió este colorante particular por el hecho de que tiene una afinidad débil ó nula para teñir las películas de tereftalato de polietileno, estiradas de forma clásica ó sin estirar. No obstante, en el presente ejemplo, se obtuvo un color verde profundo. Al microscopio, se vió que la coloración aparecía en secciones discontinuas a lo largo de los filamentos. Las secciones teñidas alternaban con secciones sin teñir con una frecuencia media de unas 200 por centímetro.

10 EJEMPLO 4.
=====

Se colocó una película de tereftalato de polietileno sin estirar sobre la parte superior de una pieza de tafetán tejido con hilos poliéster. Película y tejido se imbibieron con una solución alcohólica de un colorante verde básico (C.I. 42.000) de composición idéntica al del ejemplo precedente. El conjunto de estos materiales superpuestos se pasó en estado húmedo entre unos rodillos de caucho, con lo que, en los puntos en que los hilos del tejido estaban en contacto con la película bajo la presión de los rodillos se produjo una presión suficiente para provocar un agrietamiento, un estiraje y una orientación, produciéndose una coloración profunda en dichos puntos, mientras en los otros puntos la coloración era débil ó nula. El resultado es que la película toma un aspecto comparable a la del ligamento del tejido, con diferencias de intensidad de teñido importantes entre los puntos sometidos a presión y los puntos sin presión.

25 EJEMPLO 5.
=====

Una muestra del mismo hilo multifilamento que el del ejemplo 3 se estiró a máquina en un baño de etanol al 100 % conteniendo 1 % de un colorante verde básico (C.I. 42.000). El proceso tuvo lugar a mayor velocidad que anteriormente, los cilindros de estiraje



giraban a una velocidad periférica de 327 m/min. La intensidad de tiente obtenida era equivalente a la obtenida en el ejemplo 3. La frecuencia de fluctuaciones era demasiado grande para ser resuelta con un microscopio óptico. Se efectuó otro ensayo per empleando un
5 baño de tintura que contenía un 25 % de etanol y 75 % de agua con la misma concentración de colorante que antes. En el segundo baño el agrietamiento se produjo igual que con el primero y las fibras estiradas presentaban el mismo color verde más profundo. Los exámenes
microscópicos indicaban fluctuaciones más largas a razón de unas 24
10 por cm. No obstante, cuando se preparó un tercer baño formado por un 5 % de etanol y un 95 % de agua, con 1 % de colorante básico, se encontró que no se desarrollaban agrietamientos adecuados, que la profundidad de teñido era muy ligera y que el procedimiento de la presente patente no podía ejecutarse de manera satisfactoria. Las
15 grietas eran visibles separadamente a simple vista, espaciadas a intervalos de 12 a 50 mm.

EJEMPLO 6.

=====

Se efectuó una serie de ensayos en vistas a estudiar el
20 efecto de la tensión superficial del baño de agrietamiento. En todos estos ensayos el hilo sin estirar de tereftalato de polietileno se sometió a un estiraje agrietador de 4x su longitud inicial para obtener un hilo de 77 dtex/34 filamentos al final del proceso. El colorante utilizado en todos los casos era el C.I. Azul básico 9. La primera
25 serie de ensayos ilustró el efecto de la variación de la tensión superficial por empleo de mezclas de ácido acético y de agua a concentraciones diferentes. Los resultados se indican en la tabla I y en ella se ve que se obtuvo el mejor efecto de tratamiento y la mejor penetración de colorante cuando la tensión superficial del baño
30 era inferior a 60 dinas/centímetro.



T A B L A I
=====

Intensidad de teñido con diversos baños
agua - ácido acético

Ácido acético %	Agua %	Tensión superficial dinas/cm	Intensidad de teñido (escala relativa)
100	00	26,6	Buena
70	30	34,3	"
50	50	38,4	"
30	70	43,6	"
10	90	54,6	"
5	95	60,1	Correcta
2,5	97,5	64,4	Correcto a medio- cre (no uniforme)

La segunda serie de experiencias empleó 4 baños de agrietamiento diferentes, todos de la misma tensión superficial, a saber, 46 dinas/cm. Se empleó un baño al 1 % de colorante azul básico. El hilo era el mismo que anteriormente. En todos estos baños de igual tensión superficial se obtuvo prácticamente la misma intensidad de color.

T A B L A II
=====

Intensidad de teñido con diferentes baños de tensión superficial uniforme.

Componentes del baño	Composición %	Tensión superficial dinas/cm	Temp. °C	Intensidad de teñido
Etanol/agua	10,4/89,6	46	27	



Metanol/agua	17,5/82,5	46	27	prácticamente
Acetona/agua	14,0/86,0	46	"	equivalente
Ácido acético/agua	26,0/74,0	46	"	

5 De estos resultados se deduce que para la puesta en prác-
 tica del procedimiento de la presente patente en sus aspectos más ven-
 tajosos, la tensión superficial de los baños de agrietamiento debe ser
 inferior a 60 dinas/cm para las fibras fijadas de forma clásica. Se ha
 comprobado que esto es cierto, ya se emplee un poliéster, una poliami-
 10 da, un polihidrocarburo, un poliacrilonitrilo u otra materia polímera.

No puede darse una lista exacta de agentes de agrietamien-
 to utilizables para todos los polímeros, sin embargo se puede ejecutar
 un simple ensayo para determinar la aptitud de un líquido dado a este
 efecto, disolviendo un colorante en el líquido, mojando el filamento
 15 ó hilo por la solución así preparada y estirándolo de 1x a 2x su lon-
 gitud inicial. Seguidamente se lava el filamento con agua ó en un di-
 solvente del líquido pero no del polímero ; si el colorante se elimi-
 na, el líquido no sirve. Por otra parte, si no se elimina el coloran-
 te se deduce que se han formado hendeduras ó agrietamientos por donde
 20 ha penetrado el colorante, en este caso el líquido ensayado es satis-
 factorio.

El procedimiento de la presente patente es aplicable a un
 gran número de procesos particulares y da un gran número de productos
 superiores. Por ejemplo, pueden emplearse un gran número de aditivos
 25 diferentes. Lo que sigue ilustra la gama de materias que se han aña-
 dido con éxito a los filamentos de polímeros sintéticos según el pro-
 cedimiento de la presente patente.

Los polímeros que son incompatibles con el polímero cons-
 tituyente del filamento pueden embeberse en la estructura filamento-
 30 sa, con el resultado de que al penetrar en ella, modifican sus propie-

317751



dades, en superficie y en volumen. Los lubricantes tales como los aceites de silicona, el 2-etoxi- y el etilacrilato pueden introducirse para obtener una superficie que presente un reducido rozamiento. Pueden introducirse agentes ignifugantes, agentes retardadores de la inflamación y análogos como el fosfato, el (biscloroetil) vinilo y el ácido fílico. Los agentes reticulantes que no pueden añadirse a los polímeros antes ó durante la hilatura por fusión (ya que no se reticularían durante la hilatura), pueden no obstante añadirse, de acuerdo con el proceso de la presente patente, por dicha técnica de estiraje a baja temperatura, para ser activados más tarde. Pueden emplearse sales minerales tales como el nitrato de plata, el bicromato potásico y análogas. Los coloides, tales como el negro de carbono coloidal, demasiado grueso para difundirse en una estructura polímera mediante un procedimiento normal, pueden ser embebidos en la estructura polímera por el procedimiento de la patente. Pueden embeberse los agentes humectantes así como los agentes hidrófobos. Aditivos contra el ensuciamiento son de gran utilidad para ciertas fibras sintéticas. Pueden difundirse agentes adhesivos y de unión para obtener fibras y películas que presenten una mayor adherencia al caucho, a otros polímeros y a los productos químicos modificadores superficiales. Además, es posible difundir en la estructura filamentosa varias substancias al mismo tiempo, mezclas de dos tipos de colorantes totalmente diferentes, de color parecido ó diferente, así como tres colorantes del mismo tipo. También pueden añadirse un colorante, un agente antiestático y un estabilizador del colorante ó un absorbedor de ultra-violeta, simultánea y económicamente en una sola fase. Según otra variante, el proceso de imbibición puede operarse por fases, en vistas a impregnar dos ó tres modificadores diferentes, ó más, a razón de uno ó varios cada vez.

30 La mayor parte de los aditivos precitados no son reactivos



por sí mismos. No obstante, pueden añadirse a los polímeros un gran número de materias reactivas por el procedimiento de la presente patente y hacerlas reaccionar ulteriormente ó simultáneamente con otra materia. Por ejemplo, se puede añadir un mordiente ó un coadyuvante
5 de la coloración durante el proceso de estiraje agrietador, para facilitar la coloración ulterior de la fibra.

Pueden hilarse igualmente mezclas de polímeros para formar un filamento no estirado, y luego, por el procedimiento de la patente impregnar un reactivo que posea una sensibilidad diferente ante los
10 dos tipos diferentes de polímeros. Así por ejemplo, pueden combinarse durante el proceso de hilatura un polímero de adición y un monómero compatible, ó un polímero de bajo peso molecular, y, mediante el proceso de estiraje de la presente patente activar la materia de bajo peso molecular para una nueva polimerización por adición, introduciendo un catalizador en el filamento ó película polímera.
15

Además, el procedimiento de la presente patente proporciona un medio mejorado para la obtención de estructuras copolímeras injertadas ya que puede introducirse un aditivo injertable en la estructura polímera durante el estiraje, haciendo luego que se injerte
20 sobre la cadena polímera por iniciación térmica, química u otra.

Indicadores tales como la fenolftaleína pueden añadirse por el procedimiento de la presente patente, obteniéndose un material filamentosamente utilizable como un indicador químico. Esta variante se ha revelado como particularmente útil en las técnicas de laboratorio ó
25 en las industrias químicas. Productos químico-fotográficos tales como el nitrato de plata ó el bicromato potásico pueden emplearse para obtener un material filamentosamente fotográficamente activo. Así mismo pueden utilizarse tales materiales como medio de medición de las dosis de exposición a los rayos X u otras radiaciones.

30 Los productos filamentosamente preparados de forma apropiada



según el procedimiento de la presente patente pueden ser muy útiles en las técnicas de cromofotografía y cromofotografía gaseosa. Pueden emplearse aditivos orgánicos y minerales que pueden cambiar de forma según el proceso de introducción. Así por ejemplo, pueden introducirse en la estructura filamentosa materias tales como el carbonato de calcio ó el carburo de calcio que, por tratamiento apropiado dan nacimiento a un producto de reacción gaseoso, y activarlos seguidamente para liberar un gas que provocará pequeñas erupciones en la superficie del polímero. Ello da a la fibra un acabado mate y una estructura porosa que modifica notablemente el tacto de los tejidos fabricados con estas fibras. Otros aditivos que pueden emplearse por los especialistas de esta técnica, sobre la base de la descripción precedente, son los productos perfumados, los productos desodorizantes, los antisépticos, los agentes de auto-limpieza, los productos ahuyentadores de los insectos, los adhesivos, las materias y colorantes fluorescentes y análogos. Pueden añadirse sales metálicas y reducir las seguidamente, para obtener un filamento muy buen conductor del calor y de la electricidad.

Todos los aditivos mencionados anteriormente pueden, en general, ser aplicados conforme al procedimiento descrito a un gran número de polímeros orgánicos sintéticos, comprendidos el polietileno y el polipropileno, que pueden ser hilados en fibras por cualquier procedimiento, los poliésteres, los polímeros y copolímeros del acrilonitrilo y otras fibras sintéticas orientables. Además de las modificaciones químicas ya descritas, se ha encontrado posible realizar las reacciones químicas siguientes en una estructura fibrosa, introduciendo en ella, simultánea ó sucesivamente, uno o más de los reactivos : en las reacciones de polianhídridos con el formaldehído, la reacción de los grupos amidas con los mono-isocianatos, la cloración empleando SO_2Cl_2 como catalizador, la sulfonación, la clorosulfonación,



la oxidación, la tiocianatación y las reacciones de un aditivo embebido en la estructura polímera básica tal como la metoximetilación, la reacción de una poliamida con la metilolacrilamida y la reducción de los grupos amidas de la cadena en grupos aminos secundarios.

5 Puede emplearse igualmente una modificación química después de la imbibición por un agente reticulante, como por ejemplo con los diisocianatos ó el fosgeno, la introducción de un metilborato, seguida de hidrólisis y de fijación térmica, la introducción de pentaeritritol, de glicerol y análogos, seguido por el cambio de los ésteres y los cationes reticulantes parecidos.

10 Otros modificadores no reactivos que pueden emplearse son las moléculas rígidas largas tales como el quinquenilo, y las cargas orgánicas y minerales tales como el negro de humo y la sílice finamente dividida.

15 Otras reacciones adicionales que pueden provocarse en la fibra son la introducción de una sal orgánica tal como el adipato de hexametildiamonio, seguido de polimerización térmica en la fibra, el depósito de macro-intermediarios de bajo peso molecular ó de monómeros para los polímeros de cadena larga, tales como el isobutilén-butadieno, los polímeros reticulantes tales como el divinilbenceno, el dimetacrilato de glicol u otros monómeros vinílicos. Además, es posible introducir cargas orgánicas ó minerales solubles que posteriormente pueden eliminarse para constituir huecos en la estructura filamentosa, ó embeber sucesivamente dos productos químicos coreactivos

20 que, cuando se ponen en contacto uno con el otro se combinan para formar un producto gaseoso ó embeber pigmentos orgánicos ó minerales finamente dispersos tales como el azul de Prusia, el sulfato de cadmio, los pigmentos a base de hierro ó plomo y otras materias colorantes difícilmente difusibles. Igualmente se pueden embeber líquidos volátiles y expulsarlos de forma explosiva de la estructura filamentosa

25

30



haciendo pasar el filamento sobre una varilla calentada u otra superficie calentada, para obtener un filamento de superficie corroída ó con cráteres. Los tratamientos precitados para los filamentos son igualmente aplicables a las películas con resultados comparables.

5 En toda esta descripción el término "agente modificador" designa uno ó varios de los aditivos y agentes modificadores anteriormente enumerados.

Todas las variantes precitadas del procedimiento de la presente patente son aplicables no sólo a las películas y a las fibras

10 sino tambien a los artículos de mayores dimensiones siempre que la producción que se obtenga en el proceso de moldeo ó de conformación, sea suficientemente grande para permitir la formación de grietas conforme a los principios precitados. Es igualmente posible emplear estos principios para obtener productos semiacabados derivados de estructuras filamentosas, y que comprenden los aditivos modificadores

15 que puedan añadirse. Por ejemplo, se puede introducir en los filamentos de tereftalato de polietileno un agente reticulante tal como el divinilbenceno, el etilenodiacilato, la acilamida, además del formaldehído, del ácido bórico, del ácido nítrico, del glicerol y análogos,

20 durante el proceso de estiraje de la presente patente. Estas fibras, sin activación de la materia reticulante pueden ser cortadas en mechas y puestas en forma de fieltros ó de géneros no tejidos. Una vez que el género está formado puede activarse el agente reticulante por procesos en sí conocidos para comunicar una estructura muy estable

25 ligada de manera mucho más íntima que la que normalmente pueda obtenerse.

Tambien puede emplearse el procedimiento de la presente patente para obtener un filamento de aspecto variable. Por ejemplo, un filamento sin estirar que contenga un pigmento u otro agente

30 introducido por tintura, por fusión ó en solución, puede ser estirado



por el procedimiento de esta patente para introducir una segunda materia de sobre-tintura, un agente colorante u otro aditivo. Puede aplicarse este procedimiento exponiendo intermitentemente partes del hilo al agente agrietador. Cuando parte del hilo está en el baño, entonces se estira de acuerdo con el procedimiento de la patente. Cuando parte del hilo no está mojada por el agente agrietador, entonces, se estira, naturalmente, conforme a los procesos de estiraje conocidos y descritos en la técnica. El material de partida puede ser tambien un filamento polimero sin colorear y sin estirar. En este caso, simultáneamente con el estiraje puede introducirse un colorante, un fijador del colorante, un agente humectante ó análogos de acuerdo con el procedimiento de la presente patente, de una forma intermitente como anteriormente se ha descrito. El filamento ó película estirados pueden teñirse seguidamente, ó en caso apropiado, puede aplicarse un reactivo destinado a combinarse con el aditivo embebido a intermitencias. Además, puede combinarse dos ó más hilos en paralelo, uno tratado según el procedimiento de la presente patente, y el otro de naturaleza clásica. Otra variante posible consiste en reunir dos hilos de estructuras polímeras básicas parecidas ó diferentes, cada uno de los cuales haya sido embebido de un aditivo modificador diferente según el procedimiento de la presente patente. Las modificaciones de las propiedades físicas del hilo combinado dependerán así de cada uno de los dos componentes separadamente, ó de un efecto sinérgico y acumulativo.

Además, el procedimiento de la presente patente es aplicable no sólo a los polímeros ya indicados específicamente, sino tambien a todo polímero que, bajo la forma filamentosa ó pelicular, pueda sufrir un proceso de alargamiento notable irreversible acompañado de una orientación molecular, a condición de que la fase de alargamiento-orientación, designada por el término general "estiraje" tenga lugar con la formación de una zona corta de alargamiento, que implique



un cambio brusco del estado sin estirar al estado estirado.

Evidentemente, es necesario para la puesta en práctica del procedimiento de la patente disponer de un método para provocar los agrietamientos superficiales y su propagación sobre la superficie del hilo ó de la película. En el cuadro de esta restricción, se ha encontrado que el procedimiento de la presente patente puede ser aplicado a una gran gama de polímeros, que comprende las poliamidas, las poliimidias, los poliésteres, las poliureas, los poliuretanos, las resinas de acetal, los polímeros vínicicos, los polihidrocarburos, etc. Entre los polímeros más preferidos, además de los ya citados, se encuentran la poli (hexametenadipato) y el poli (trans-p-hexahidroxilileno-tereftalato).

N O T A
=====

Se reivindica como objeto de la presente patente de introducción :

1. - Procedimiento para la introducción de un agente modificador en la estructura interna de un polímero sintético orientable, caracterizado por estirar el polímero mientras está simultáneamente en contacto con un agente formador de grietas y un agente modificador.

2. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el polímero orgánico sintético orientable está provisto de una piel frágil.

3. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el agente provocador de grietas es un líquido que moja el polímero y que presenta una tensión superficial inferior a 60 dinas/cm.

4. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el ángulo de mojado de una gota del líquido provocador de grietas, sobre la superficie de una película del polímero, es infe-

317751



rior a 90°.

5 5. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el perfil del estiraje en la zona de transición entre el material estirado y el material sin estirar, tiene una longitud inferior a tres veces el espesor de la materia polímera sin estirar.

6. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el agente provocador de la formación de grietas no tiene, prácticamente, ninguna acción disolvente ó plastizante sobre el polímero.

10 7. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el polímero es un poliéster, una poliamida lineal, ó más especialmente poliacrilonitrilo, poliuretano, ó un polihidrocarburo bajo la forma de filamento.

15 8. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el agente modificador es un agente coloreante que, prácticamente no colorea el polímero por contacto directo con el polímero no estirado ó completamente estirado.

20 9. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el agente modificador es un monómero susceptible de sufrir una polimerización.

10. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el agente modificador es un agente antiestático.

25 11. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el agente formador de grietas es un líquido en el cual se disuelve el agente modificador.

12. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el estiraje se realiza en varias etapas.

13. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que se utilizan varios agentes modificadores.

30 14. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracteriza-



do en que el agente que da lugar a la formación de grietas es un líquido que contiene, al menos, un 10 % de etanol.

15. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el agente que da lugar a la formación de grietas y el agente modificador, son uno mismo.

16. - Procedimiento para la introducción de un agente modificador en la estructura interna de un polímero sintético orientable.

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

BARCELONA,

14 SET. 1965

P. A.

317751



FIG. 1.

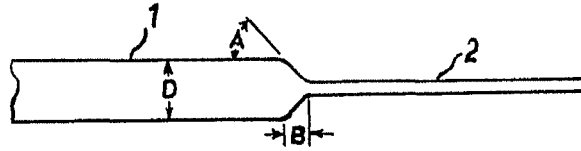


FIG. 2.

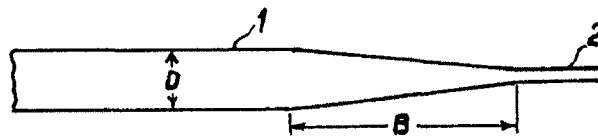


FIG. 3.

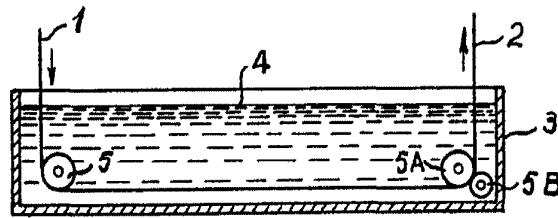


FIG. 4.

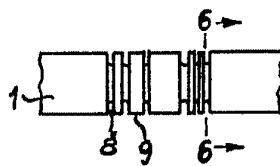


FIG. 5.

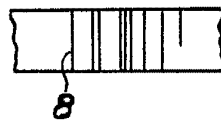


FIG. 6.



P. R. ...