





10 ración y pérdida mecánica de solidez, respectivamente, bajo el efecto de la luz y/o del calor, se caracteriza porque los productos citados se tratan con un hidruro de boro de la fórmula general  $X(BH_4)_n$ . El invento abarca también los productos textiles protegidos por este procedimiento.

15 Bajo el concepto "productos textiles" se deben comprender, en lo que sigue, hilos, fibras, borra, tejidos, géneros de punto y los llamados productos de superficie, no tejidos, hechos de fibras textiles.

20 Los poliamidos lineales sintéticos, especialmente el poli- $\epsilon$ -caprolactamo y el polihexametilenadipamida encuentran un extenso empleo en las más diversas secciones de la industria de plásticos, debido a sus buenas propiedades físicas y a su notable resistencia a la acción de la mayoría de los productos químicos, pero el más importante terreno de su uso es la fabricación de fibras sintéticas. No obstante, en algunos casos, quedan contrarrestadas las ventajas que se acaban de citar, por su sensibilidad relativamente fuerte al calor y, ante todo, a la luz, cuyas desventajas se manifiestan en la decoloración y en el empeoramiento de las propiedades mecánicas.

30 Se ha intentado remediar de muchas maneras estos defectos, que pueden tener efectos muy molestos, tanto en la elaboración, como también en el uso práctico de los artículos producidos de poliamidos. Es conocido añadir a los poliamidos antes o durante la polimerización o en la fabricación de los artículos producidos con ellos, sustancias que presentan, en

321959

- 3 -



35 su gran parte, propiedades reductoras, los llamados estabi-  
lizadores, para disminuir la mencionada sensibilidad de los  
poliamidos.

40 Pero es posible, tambien, proporcionar estas -  
propiedades al poliamido mediante tratamiento posterior del  
producto textil acabado, por ejemplo, mediante el tratamien-  
to en un baño correspondiente. Como tales medios, ya conoci-  
dos, de estabilización, se pueden citar, entre otros, el áci  
do subfosfórico, sus sales o esteres; determinadas sales de  
manganeso II reductoras, como, por ejemplo, el oxalato o sul-  
fito; sales de cobre de ácidos orgánicos de halogeno o comple  
45 jos de amino de halogenuros orgánicos de cobre.

50 La patente belga 622 701 propone un nuevo medio  
de estabilización que se limita a Poli-  $\epsilon$  -caprolactamo. En  
este procedimiento se añade el hidruro bórico de sodio, antes  
o durante la polimerización. Con ello se logra una mayor re-  
sistencia a la luz, del producto de fibra obtenido. Esta rec  
tificación del poliamido se basa en el efecto del hidruro de  
boro, antes o durante la polimerización, ya que el hidruro -  
bórico de sodio queda completamente destruido en las condicio  
nes de servicio (temperaturas de mas de 200° C; presencia de  
55 interruptores de cadena, como, por ejemplo, ácido acético; -  
efecto catalítico de la pared metálica del autoclave) y, por  
tanto, ya no existe como tal en el producto acabado.

Se ha determinado ahora que los poliamidos pue-  
den hacerse resistentes al efecto del calor o la luz, respec



60           tivamente, si se tratan los productos textiles producidos -  
con ellos, con hidruros de boro, preferentemente en solución  
acuosa debilmente alcalina, (0,02 - 0,1 n lejia de alcalí).  
Tambien es posible emplear los hidruros de boro en combina-  
65           ción con otros medios protectores de fibra que reducen, por  
ejemplo, con hipofosfitos, sulfitos, oxalatos etc.

Una ventaja de este procedimiento es, que los  
hidruros de boro llevados a la fibra, de una solución ya -  
fuertemente diluida, ( concentración de menos de 1%), tienen  
un efecto protector que supera el de otros medios usuales, -  
70           como por ejemplo, del hipofosfito de sodio, bajo condiciones  
análogas. Otra ventaja de los hidruros de boro es el hecho  
de que se mantiene su efecto protector, en determinados casos  
tambien despues de operaciones de lavado. Tampoco una adición  
mayor de dióxido de titanio, como medio de producir opacidad,  
75           que como se sabe, disminuye fuertemente la estabilidad a la  
luz de los poliamidos, perjudica apenas la eficacia de los -  
hidruros de boro. La estabilización no está limitada a pro-  
ductos textiles de polihexametilenadipamida, sino que vale  
tambien para los de poli- $\epsilon$ -caprolactamo, ácido de poli- $\omega$ -a-  
80           minoundecano y otros mas.

Como estabilizadores entran, en cuestión, en  
primer lugar, el hidruro bórico de sodio y el de potasio res-  
pectivamente, pero se pueden tomar tambien, por ejemplo, hi-  
druros bóricos de litio, de calcio, de magnesio, y de amonio  
85           orgánicamente sustituidos, como, por ejemplo, el hidruro bó-  
rico de cetil-trimetilamonio o el de tricaprilo-metil-amonio

321959



- 5 -

90 u otros hidruros bóricos de alcalí o de bases alcali-  
no-térreas. Para la mejor comprensión del efecto de -  
protección de los hidruros bóricos se va a distinguir -  
aquí, primeramente, entre tres clases de perjuicios de  
las fibras:

95 1.-) Por la mera exposición a la luz con el fa-  
deometro no se forma, aún dentro de la duración del experi-  
mento indicado en los ejemplos, por el momento, ningún enve-  
jecimiento, (medido en la disminución de la remisión), a pe-  
sar de la alteración química del material de fibra y de la  
disminución de la consistencia y de la viscosidad.

100 2.-) Sin embargo, despues de corto calentamien-  
to de las muestras tratadas según 1), a 150°C, se presenta  
un amarilleado muy claro, sin que, con ello, tenga lugar -  
un empeoramiento adicional, esencial, de las propiedades -  
mecánicas.

105 3.-) Tambien es posible producir el amarilleado  
y la disminución de la consistencia de los poliamidos, si-  
multáneamente, mediante simple calentamiento, especialmen-  
te con un tiempo de calentamiento mas prolongado.

110 Se ha demostrado ahora que los hidruros de boro  
son eficaces en todos los tres casos, es decir, se les puede  
añadir, tanto al poliamido expuesto a la luz, como tambien  
al sin impresionar, para protegerlo del perjuicio ulterior.

Las exposiciones a la luz se efectuaron con el  
fadeometro tipo FDA-R. Las remisiones se midieron con el es-  
pectrofotometro PMQ II, Zeiss (con aplicación de remisión RA3)

321959



- 6 -

a 440 m $\mu$ y se refieren a Mg O = 100%;

115

La resistencia al resquebramiento se determinó con el Modelo EC.2E de la Lhomargy S.A. en Draveil (Seine et Oise).

120

La viscosidad se determinó en ácido sulfúrico al 94% con una concentración de 0,2 g poliamido /100 ml de solución. El cálculo se efectuó con ayuda de la siguiente fórmula:

$$[\eta]_{0,2} = \frac{\ln \eta_{rel}}{c}$$

#### Ejemplo I

125

6 tiras de punto tejido a 20 por 5 cms de hilos polihexametilenadipamidos 40/13 den Z 20 se termofijaron con 1,92% TiO<sub>2</sub>, pero que no fueron aclarados ópticamente se lavaron con 0,5 g/lt hexametafosfato de sodio + 1 g/lt ULTRAVON JU (producto de marca de la CIBA AG) durante 30 minutos a 45°C, luego se enjuagaron dos veces con agua desionizada en frio y se secaron en la oscuridad a temperatura del ambiente.

130

Dos tiras previstas como pruebas de control se trataron a temperatura del ambiente con agua desionizada durante 60 minutos agitándolas y despues se enjuagaron 8 veces y se secaron 20 minutos a 105° C.

135

Otras dos tiras se trataron durante 90 minutos a temperatura del ambiente con solución al 0,8% de borhidruro de sodio en lejia de sosa 0,02 n (Flotte 1 : 25), se lavaron se colocaron durante 10 minutos en ácido acético al 1%, se enjuagaron y se secaron 20 minutos a 105° C.

140

Dos tiras mas se trataron con la solución arriba indicada de borhidruro sódico y se machucaron a 70% de admision

321959



de Flotte. El medio de reducción no se eliminó lavando despues del tratamiento, y las tiras se secaron 20 minutos a 105° C.

145 Todas estas muestras se calentaron despues del se cado durante 1 o 2 horas respectivamente a 150° C y despues - se verificó la remisión y la resistencia al resquebramiento.

	Clase de tratamiento	Resistencia al resquebramiento (kilo/cm <sup>2</sup> )		Remisión	
		calentado		calentado	
		1 Hora	2 Horas	1 Hora	2 Horas
150	Control (solo lavado)	7,2	7,2	48	38
	Reducido con NaBH <sub>4</sub> y lavado	7,7	7,5	51	38
155	Reducido con NaBH <sub>4</sub> y no lavado	11,8	10,6	80	74
	Valor de partida:	resistencia al resquebramiento 13,8 kilos/cm <sup>2</sup>		remisión 83,8%	

Ejemplo II

160 Se impregnaron tres tiras de punto tejido de poli hexametilenadipamida (Muestras a examinar y lavado previo, se gún los datos del ejemplo I); se impregnaron con cada una de los medios de protección indicados en las tablas siguientes, en lejia de sosa 0,10n; se almacenaron durante 90 minutos; se 165 secaron; despues se calentaron durante 120 minutos a 150° C; se midió la remisión y de ello se calculó el porcentaje del amarilleado, de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\% \text{ de amarilleado} = \frac{\text{remisión material de partida} - \text{remisión muestra amarilleada}}{\text{remisión material de partida}} \cdot 100$$

170	Medio de protección	concentración de la solución en medio de protección (g/l)	% de amarilleado
	NaBH <sub>4</sub>	10	5,3
	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	10 )	15,8
175	NaBH <sub>4</sub> )	4 )	
	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> )	6 )	7,1



Ejemplo III

180 En este ejemplo se examina la influencia del bor-  
hidruro de sodio en la disminución del grado de blancura y en  
la resistencia al resquebramiento, con muestras expuestas a -  
la luz y/o calentadas.

185 Un trozo de punto de tejido, con las medidas 30x20  
cms de polihexametilenadipamida, (material de ensayo y lavado  
previo según los datos del ejemplo I), se batanaron dos veces  
con una solución de 1% de borhidruro de sodio en lejía de sosa  
0,04 n (admisión de Flotte 70%); se conservaron durante 90 mi-  
nutos a temperatura de ambiente en embalaje hermético y, des-  
pues, se secaron durante 20 minutos a 105° C. Esta muestra y  
una "muestra de control" tratada análogamente, solo con agua -  
190 desionizada, se dividieron por la mitad, exponiendo una mitad  
durante 100 horas en el fadeometro y conservando la otra mitad  
durante este tiempo en la oscuridad, a temperatura ambiente.

195 Los valores de remisión y presión al resquebra-  
miento que se dan a continuación, se midieron, antes y después  
del calentamiento, a 140° C, durante 10 minutos:

Muestra	Remisión (%)		Presión al resquebramiento (kilo/cm <sup>2</sup> )	
	no calentada	calentada	no calentada	calentada
200 control sin exponer a la luz	84,2	78,9	11,7	11,7
control expuesto a la luz	85,1	61,0	6,7	6,4
205 tratado con NaBH <sub>4</sub> sin exponer a la luz	83,3	83,4	12,3	12,2
tratado con NaBH <sub>4</sub> expuesta a la luz	83,6	72,6	10,0	9,7

321959



- 9 -

Ejemplo IV

Se extrajeron cada vez tres mangas tejidas de -  
 210 poli- $\epsilon$ -caprolactamo (Nylon 6) y de polihexametilenadipamida  
 (Nylon 66), respectivamente, 20/1 den. medio opaco con un diá-  
 metro de 6,4 cms y una longitud de 40 cms con éter y etanol;  
 se lavaron con agua a 60° C. y se secaron. Se trataron y seca-  
 ron cada vez una muestra de poli- $\epsilon$  caprolactamo y de polihe-  
 215 xametilenadipamida, respectivamente como en el ejemplo III, -  
 con borhidruro sódico. Al mismo tiempo se hizo una "muestra"  
 de control", igualmente como en el ejemplo anterior.

Las muestras se calentaron durante 2 horas a 150°C  
 y se determinó su remisión y viscosidad. De las remisiones se  
 220 calculó el porcentaje de amarilleado según la fórmula indica-  
 da en el ejemplo II:

		<u>Poli-<math>\epsilon</math> caprolactamo</u> <u>% de amarilleado [n]</u>	<u>Polihexametilenadipamida</u> <u>% de amarilleado (n)</u>
225	material de parti- da sin tra- tar	0 (por def.) 1,153	0 (por def.) 1.060
	control	64,5      0,492	40      0,733
230	tratado con NaBH <sub>4</sub>	22      0,977	21,5      1,000

Ejemplo V

Este ejemplo muestra el efecto de diversos borhi-  
 druros. Cada vez se batanó una tira de punto, de tejido, de -  
 235 polihexametilenadipamida, (muestras y lavado previo como se ha  
 indicado en el ejemplo I), con una solución al 1% de NaBH<sub>4</sub>, KBH<sub>4</sub>

321959



-10-

240 respectivamente, en 0,04nde NaOH y KOH respectivamente, como en los ejemplos anteriores; se calentaron durante 2 horas a 150° C y se examinó el grado de blancura. Paralelamente se hizo una tira de control, (tratada con agua desionizada en lugar de solución de borhidruro.

Clase de muestra	Remisión %	
	solo secada	calentada
control	84,3	48,2
245 tratada con NaBH <sub>4</sub>	85,6	78,0
tratada con KBH <sub>4</sub>	85,8	77,6

#### Ejemplo VI

250 Este ejemplo muestra la estabilidad en el almace-  
naje de las muestras tratadas con NaBH<sub>4</sub>. Seis tiras de punto,  
de tejido de polihexametilenadipamida, (muestras y lavado pre-  
vio como se ha indicado en el ejemplo I), se trataron con una  
solución de NaBH<sub>4</sub> al 1%, como en el ejemplo anterior; se se-  
caron y se almacenaron en la sala climatizada a 20° C y 65%  
de humedad relativa y con una exposición diaria a la luz de -  
255 tubo, durante 8 horas por dia. Despues del almacenaje se ca-  
lentaron las muestras, cada vez 2 horas, a 150° C y despues -  
se examinó el grado de blancura. Paralelamente a esto se hi-  
cieron dos muestras de control que se trataron con agua desio-  
nizada.

Duración de almacenaje (en dias)	Remisión %	
	tratado con NaBH <sub>4</sub>	control
0	79,8	38,5
1	79,0	
5	78,0	
265 8	76,7	
15	72,6	
30	70,4	37,4

321959

- 11 -



NOTA

En esta Patente de Invención se reivindica:

270

1<sup>o</sup>.- Procedimiento para la protección de productos textiles de poliamidos, contra la decoloración y la pérdida de solidez mecánica, respectivamente, bajo el efecto de la luz y/o calor, caracterizado porque los productos son tratados con un borhidruro de la fórmula general  $X(BH_4)_n$ .

275

2<sup>o</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1, - caracterizado porque en la fórmula general  $X =$  un alcalí - metal alcalinotérreo-o un radical de amonio orgánicamente sustituido.

280

3<sup>o</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1, - caracterizado por efectuar el tratamiento con una solución - alcalino-acuosa del borhidruro.

4<sup>o</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1, - caracterizado por efectuar el tratamiento en presencia de - otro medio de estabilización. Y

285

5<sup>o</sup>.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PROTECCION DE PRODUCTOS TEXTILES DE POLIAMIDOS", de conformidad en un todo en - lo esencial y fines industriales a lo descrito en la precedente memoria descriptiva.

321959

- 12 -



Esta memoria consta de DOCE hojas escritas o mecanografiadas por una sola cara a doble espacio en 288 líneas.

Madrid, 19 FNF 1966

Por autorización del interesado.

JOSE LOPEZ  
P.P.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Jose Lopez', written over a horizontal line. The signature is stylized and partially overlaps the printed name 'JOSE LOPEZ P.P.' to its left.