

325048

PATENTE DE INVENCION

Ref: CAS F 65.



325048

Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento para la producción de composiciones poliamídicas hilables".

=====

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

=====

La presente invención se relaciona en general con la producción de composiciones poliamídicas estabilizadas contra la oxidación y que presentan una elevada resistencia al calor y a la luz, así como unas características intrínsecas y permanentes de blancura.

5.



- Es sabido que los productos poliamídicos, en particular los productos fibrosos (fibras, filamentos e hilados) de sustancial blancura tienen importantes aplicaciones, por cuanto que tales productos no dan lugar a alteraciones cromáticas en la estructura textil o compuesta obtenida, ni requieren el empleo de tratamientos particulares de ocultación de su color. Además, tienen particular importancia en las citadas composiciones los tratamientos y los aditivos, empleados para mejorar sus características de resistencia al calor y a la alteración debida a la exposición a la luz. Por ejemplo, es de particular importancia la resistencia al calor en los hilados denominados de "cordón" utilizados para la fabricación de las telas de refuerzo de los neumáticos. En el caso de neumáticos con banda blanca es importante que tales filamentos no sean tratados con agentes convencionales empleados para mejorar la resistencia al calor (como los compuestos aminos mas comunes) que pueden dar lugar a alteraciones cromáticas y a ocultaciones de color, por ejemplo en los neumáticos que incluyen los citados hilados.
5. lugar a alteraciones cromáticas en la estructura textil o compuesta obtenida, ni requieren el empleo de tratamientos particulares de ocultación de su color. Además, tienen particular importancia en las citadas composiciones los tratamientos y los aditivos, empleados para mejorar sus características de resistencia al calor y a la alteración debida a la exposición a la luz. Por ejemplo, es de particular importancia la resistencia al calor en los hilados denominados de "cordón" utilizados para la fabricación de las telas de refuerzo de los neumáticos. En el caso de neumáticos con banda blanca es importante que tales filamentos no sean tratados con agentes convencionales empleados para mejorar la resistencia al calor (como los compuestos aminos mas comunes) que pueden dar lugar a alteraciones cromáticas y a ocultaciones de color, por ejemplo en los neumáticos que incluyen los citados hilados.
10. lugar a alteraciones cromáticas en la estructura textil o compuesta obtenida, ni requieren el empleo de tratamientos particulares de ocultación de su color. Además, tienen particular importancia en las citadas composiciones los tratamientos y los aditivos, empleados para mejorar sus características de resistencia al calor y a la alteración debida a la exposición a la luz. Por ejemplo, es de particular importancia la resistencia al calor en los hilados denominados de "cordón" utilizados para la fabricación de las telas de refuerzo de los neumáticos. En el caso de neumáticos con banda blanca es importante que tales filamentos no sean tratados con agentes convencionales empleados para mejorar la resistencia al calor (como los compuestos aminos mas comunes) que pueden dar lugar a alteraciones cromáticas y a ocultaciones de color, por ejemplo en los neumáticos que incluyen los citados hilados.
15. importante que tales filamentos no sean tratados con agentes convencionales empleados para mejorar la resistencia al calor (como los compuestos aminos mas comunes) que pueden dar lugar a alteraciones cromáticas y a ocultaciones de color, por ejemplo en los neumáticos que incluyen los citados hilados.
20. importante que tales filamentos no sean tratados con agentes convencionales empleados para mejorar la resistencia al calor (como los compuestos aminos mas comunes) que pueden dar lugar a alteraciones cromáticas y a ocultaciones de color, por ejemplo en los neumáticos que incluyen los citados hilados.

- Asimismo, la consecución de las condiciones mas favorables combinadas de resistencia al calor y a la luz es de gran importancia en numerosas, y prácticamente todas, las aplicaciones textiles de los compuestos considerados.
25. Asimismo, la consecución de las condiciones mas favorables combinadas de resistencia al calor y a la luz es de gran importancia en numerosas, y prácticamente todas, las aplicaciones textiles de los compuestos considerados.

- Es bien conocido y típico el empleo de compuestos de cobre, en particular de sales de cobre, para mejorar las características de resistencia al calor. Se ha reconocido sin embargo desde hace tiempo que es-
30. Es bien conocido y típico el empleo de compuestos de cobre, en particular de sales de cobre, para mejorar las características de resistencia al calor. Se ha reconocido sin embargo desde hace tiempo que es-



5. tos compuestos de cobre, aun cuando mejoren notablemente tal resistencia, dan lugar a una coloración indeseada del producto poliamida. (como se sabe por ejemplo mediante la patente inglesa número 934.513, en la que se indica también la utilización de diversas aminas, como anti-oxidantes).

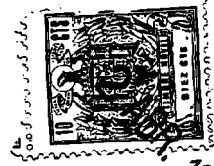
10. Se ha propuesto también la utilización combinada de derivados orgánicos del fósforo, como los hipofosfitos, y halogenuros alcalinos, para obtener la estabilización al calor de composiciones poliamídicas (véase por ejemplo lo indicado en la patente canadiense nº 509.042). Tal empleo puede ir especialmente asociado a su vez al de sales de cobre (véase por ejemplo la patente canadiense nº 550.298). La asociación del cobre con el fósforo ha sido sin embargo prevista en cierto sentido también

15. en la patente inglesa ya citada nº 934.513, por cuanto en la misma se preve el empleo de un compuesto antioxidante que contenga fósforo, así como fosfatos de cobre.

20. Según investigaciones y comprobaciones efectuadas por la solicitante, la presencia del cobre, en sus formas de metal y de compuesto, es siempre en grado mas o menos elevado, causa de una alteración en la coloración blanca del producto y mas particularmente no permite obtener productos nétamente incoloros, cuando se utiliza

25. en las proporciones y relaciones conocidas en presencia de compuestos de fósforo. En la práctica, en todas las propuestas anteriores e igualmente por cuanto se conoce en la técnica del cobre, resulta que el fósforo, en los diversos compuestos previstos, se encuentra siempre presente en cantidad estequiométrica mayor y, en general,

30.



muy superior a la del cobre, en sus diversas formas.

5. Según la invención, se ha comprobado sorprendentemente que se obtiene una efectiva y sustancial estabilización de las composiciones poliamídicas contra la acción del oxígeno, sin dar lugar a una sensible disminución de la resistencia a la luz por parte del polímero y sin producir alteraciones cromáticas en tal producto, con el empleo de una combinación de haluros alcalinos con un compuesto fosforado y una sal de cobre, siempre que la relación entre el citado compuesto fosforado y la citada sal de cobre, estequiométricamente calculada, sea tal que satisfaga la siguiente relación:
- 10.

$$\frac{X_{\text{Ph}}}{X_{\text{Cu}}} = \frac{V_{\text{Ph}} + 1}{Y}$$

15. en la que con X_{Ph} se indica el número de moles del compuesto fosforado y con X_{Cu} el número de moles del compuesto de cobre y con V_{Ph} se indica el valor de la valencia activa del fósforo en el citado compuesto fosforado, e $Y \gg 8$.

20. Anticipando lo que mas adelante se ejemplifica, puede observarse por consiguiente que con la utilización de ácido fosforoso o su derivado (valencia 3) se tendrá que el número de moles del compuesto de cobre deberá ser por lo menos el doble del compuesto fosforado. En efecto,

$$\frac{X_{\text{Ph}}}{X_{\text{Cu}}} = \frac{3 + 1}{8} = \frac{1}{2}$$

25. mientras que en el caso del ácido hipofosforoso o su

325048

- 5 -

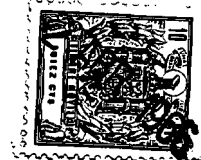


derivado (valencia 1), se tendrá que:

$$\frac{X \text{ Ph}}{X \text{ Cu}} = \frac{1 + 1}{8} = \frac{1}{4}$$

es decir el número de los moles del compuesto de cobre deberá ser por lo menos 4 veces el del compuesto fosforado.

5. Tal relación mínima entre la sal de cobre y el compuesto fosforoso constituye una característica crítica y esencial de la invención y deberá observarse cualquiera que sea la forma en que el cobre y el fósforo se encuentren presentes en el polímero. La citada relación crítica presenta por consiguiente un neto contraste con los conceptos anteriormente observados en la técnica de la estabilización de las composiciones poliamídicas, en la cual la presencia del cobre se daba siempre en todo caso en cantidad netamente inferior a la del fósforo.
10. Según otra comprobación de la solicitante, se ha observado que las citadas características deseables de resistencia al calor en la composición poliamídica pueden mejorarse ulteriormente asociando a la combinación antes indicada y en la referida relación crítica, un compuesto amino, en particular un derivado, condensado o no, de la difenilamina.
15. Para la realización práctica de la invención, como compuesto de fósforo puede utilizarse el ácido fosforoso, el ácido hipofosforoso y sus correspondientes derivados orgánicos, así como sus sales alcalinas. Preferentemente, deberán emplearse el ácido hipofosforoso
- 20.
- 25.



y los hipofosfitos alcalinos.

Entre los haluros alcalinos es particularmente ventajoso el empleo de bromuro y yoduro de potasio.

5. Entre las sales de cobre utilizables para la composición según la invención, el acetato de cobre o el cloruro de cobre son particularmente ventajosos, manteniendo la citada relación, sobre bases estequiométricas, con el compuesto fosforado adoptado.

10. En la práctica, es preferible usar un número de moles de sal de cobre no superior a una vez y media el resultante en la ecuación anteriormente indicada.

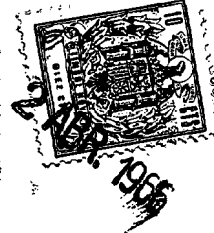
15. Según una forma preferida de realización de la invención, el procedimiento de producción de composiciones poliamidas hilables y estabilizadas, en lo que respecta a la acción del calor y a la de la luz, se caracteriza por el empleo de una asociación de tres componentes por lo menos, los cuales se encuentran presentes en el polímero final como sigue: Un haluro alcalino en la proporción del 0,3 al 2 % en peso, una sal de cobre en la proporción de 30 a 300 ppm (partes por millón) expresado como cobre, y un compuesto fosforado en las proporciones antes indicadas respecto a la cantidad de sal de cobre.

20. Según una forma particularmente preferida de realización de la invención, la asociación mencionada, en la relación crítica considerada, comprende también del 0,4 al 3 % de una amina, en particular de un derivado de la difenilamina, como por ejemplo el compuesto conocido comercialmente con el nombre de octamina.

30. Se ha comprobado también que el empleo de otro

325048

- 7 -



- derivado de la difenilamina, la p-p'-dioctildifenilamina, produce poliamidas que además de poseer una elevada resistencia al calor y a la luz, muestran un grado de blancura muy elevado y apreciado en los hilados obtenidos del polímero producido, en los cuales, como es sabido, el grado de blancura representa una característica esencial, a los efectos de la importancia comercial del hilado, y en los cuales tal característica es por consiguiente siempre muy deseada.
- 5.
10. El empleo de la p-p'-dioctildifenilamina, asociada a los otros componentes estabilizadores, permite obtener un polímero no solo de un grado muy elevado de blancura, sino además dotado de una mejorada resistencia a la luz y al calor. Es posible además emplear esta amina en un grado de pureza muy elevado, lo cual mejora y eleva la posibilidad de obtener el grado de blancura mas deseable.
- 15.
20. Como demostración de las ventajas y posibilidades de realización de la invención, se han efectuado producciones y tratamientos de composiciones poliamídicas estabilizadas según la invención, así como pruebas de control, en las cuales no han sido observados el valor y las relaciones críticas de la invención. El agregado de los aditivos puede efectuarse en los monómeros antes o durante la polimerización y también en los polímeros a lo largo de sus sucesivos tratamientos.
- 25.
30. Los ejemplos de realización de la invención, cuyos detalles y resultados se exponen mas adelante, se han obtenido procediendo según las técnicas conocidas en este campo, ya sea en lo que respecta a la polimerización de la caprolactama a nylon 6 ó bien en lo que se relaciona



con la preparación del nylon 66, utilizando un autoclave de 20 litros.

5. En los casos en que ha sido polimerizada la caprolactama para obtener el nylon 6, se han introducido en el autoclave 14 kg de caprolactama, a los que se han añadido 9 gramos de ácido acético glacial como estabilizador de cadena y, en los casos previstos, la octamina o la p,p'-dioctildifenilamina. Luego se ha vertido en la masa fundida, bajo agitación, una solución acuosa preparada aparte de 400 g de agua destilada conteniendo los aditivos según lo descrito en la presente invención. El autoclave se ha puesto en el curso de 2 horas a una temperatura de 260°C desgasificando progresivamente el vapor de agua, manteniéndose luego a tal temperatura y a presión atmosférica durante 14 horas. En este punto, mediante aplicación del vacío, se ha puesto progresivamente el autoclave en dos horas a una presión residual de 250 mm de Hg.
- 10.
- 15.
20. En el caso en que se ha preparado el nylon 66, se ha añadido a 14 kg de adipato de hexametildiamonio la octamina o la p,p'-dioctildifenilamina y una solución acuosa de 400 g de agua conteniendo los aditivos según la invención.
25. La polimerización se ha efectuado de modo convencional según la técnica conocida.
30. Los polímeros formados fueron luego extrusionados mediante presión de gas inerte, enfriados y cortados en virutas. Los polímeros así extrusionados poseían todos ellos un buen grado de blancura, indicándose en la siguiente tabla 1 su viscosidad relativa en ácido

325048

- 9 -

2 ABR



sulfúrico concentrado (1 g de polímero en 100 cm³ de solución).

5. Después de la eventual eliminación del monómero residual mediante lavados en agua hirviente y después de un secado en atmósfera inerte, los polímeros fueron hilados de modo convencional sobre cabeza de rejilla de fusión, y estirados en un hilado de 72 deniers y 12 hebras.

10. La estabilidad a la luz ha sido determinada basándose en la pérdida de tenacidad encontrada en hilados dispuestos sobre bobinas, expuestos a la luz en un aparato "Fade-O-Meter" de la Atlas Electric Device Co., de Chicago, según las normas ASTM standards sobre material textil, designación D 506.

15. La estabilidad al calor se ha determinado a partir del porcentaje de tenacidad conservado en los hilados dispuestos en bobinas, expuestos en un horno de aire ventilado, durante 2 horas, a las temperaturas de 140, 160, 180 y 200°C.

20. Los resultados de las pruebas citadas se indican en la tabla 1, frente a la policaprolactama preparada en las idénticas condiciones ejemplificadas, pero sin agregación de aditivo, y frente a muestras de policaprolactama, a las que han sido agregados aditivos estabilizadores sin observar las condiciones críticas de la invención, y en particular usando relaciones distintas a las críticas que han sido descritas anteriormente.

25.

325048

- 10 -

T A B L A N º 1

A D I T I V O S U S A D O S

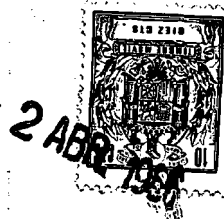
Muestras	Viscosidad relativa	Anti oxidantes aminos		Compuestos de fósforo			Halogenuros			Sales de cobre				
		Tipo	peso en gramos	%	Tipo	peso en gramos	%	Tipo	peso en gramos	%	Tipo	peso en gramos	%	Cu p.p.m.
Muestras de policaprolactama obtenida sin segregación de aditivos	2,98													
1 Policaprolactama	3.10	octamina	70	0.5	NaH ₂ PO ₂ H ₂ O	0.59	0.00 42	KL	42	0.30	CuCl ₂ 2H ₂ O	4	0.02 86	107
2 Nylon 66	2.92	octamina	98	0.7	NaH ₂ PO ₂ H ₂ O	0.59	0.00 42	KL	42	0.30	CuCl ₂ 2H ₂ O	4	0.02 86	107
3 Policaprolactama	3.15				NaH ₂ PO ₂ H ₂ O	1.10	0.00 78	KL	105	0.75	CuCl ₂ 2H ₂ O	8	0.05 72	214
4 Policaprolactam	3.05				H ₃ PO ₃	1.35	0.00 96	K Br	70	0.5	Cu(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	6	0.0 43	150
5 Policaprolactama	3.22				H ₃ PO ₃	35	0.25	KL	140	1	Cu(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	2.1	0.0 15	52.6
6 Policaprolactama	3.19				H ₃ PO ₃	35	0.25	KL	140	1				
7 Policaprolactama	2.97	octamina	70	0.5							CuCl ₂ 2H ₂ O	4	0.0 286	107
8 Policaprolactama	3.06	P,P'-dioc- tildifor- nilamina	70	0.5	NaH ₂ PO ₂ H ₂ O	0.59	0.00 42	KL	42	0.30	CuCl ₂ 2H ₂ O	4	0.02 86	107
9 Nylon 66	2.94	P,P'-dioc- tildifor- nilamina	98	0.7	NaH ₂ PO ₂ H ₂ O	0.59	0.00 42	KL	42	0.30	CuCl ₂ 2H ₂ O	4	0.02 86	107

325048

Núms	Series de cobre			Relación molar del compuesto fosforado del SeI de cobre	Color del hilado	Resistencia a la luz por exposición al fadmatro, % tenacidad con- servada		Resistencia al calor en horno de aire caliente (2 horas), % de tenacidad con- servada						
	peso en gramos	%	tipo			peso en gramos	%	Cu p.p.m.	Después de 20 horas	Después de 100 horas	140°	160°	180°	200°
42	0.30		CuCl ₂ 2H ₂ O	4	0.02 86	107	1/4.1	Blanco	90	62	94	78	32	13
42	0.30		CuCl ₂ 2H ₂ O	4	0.02 86	107	1/4.1	Blanco ligeramente amarillento	92	73	100	100	98	82
42	0.30		CuCl ₂ 2H ₂ O	4	0.02 86	107	1/4.1	Blanco ligeramente amarillento	90	70	100	100	96	83
105	0.75		CuCl ₂ 2H ₂ O	8	0.05 72	214	1/4.4	Blanco	86	64	100	98	92	72
70	0.5		Cu(O ₂ H ₂ O) ₂	6	0.0 43	150	1/2	Blanco	89	62	100	98	90	65
140	1		Cu(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	2.1	0.0 75	52.6	37/1	Pardo rojizo	85	57	100	100	91	66
140	1							Blanco	87	52	100	95	75	43
			CuCl ₂ 2H ₂ O	4	0.0 286	107		Pardo rojizo	75	36	100	97	80	48
42	0.30		CuCl ₂ 2H ₂ O	4	0.02 86	107	1/4.1	Blanco	95	76	100	100	98	84
42	0.30		CuCl ₂ 2H ₂ O	4	0.02 86	107	1/4.1	Blanco	96	75	100	100	97	86

325048





Descrita suficientemente la naturaleza del 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 alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Italia, con fecha 2 de abril de 1965, nº 7449/65; acogiéndose por lo 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 Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COMPOSICIONES POLIAMIDICAS HILABLES"; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- "Procedimiento para la producción de composiciones poliamídicas hilables", estabilizadas contra la acción de la luz y del calor y de características ópticas incoloras o de coloración sustancialmente blanca estable, caracterizado porque se emplea para la estabilización de la composición poliamida una composición compuesta por lo menos una sal de cobre, un compuesto fosforado y un haluro alcalino, en cuya asociación la sal de cobre se encuentra en presente en cantidad molar tal respecto a la del compuesto fosforado que satisfaga la relación

$$\frac{X_{Ph}}{X_{Cu}} = \frac{V_{Ph} + 1}{Y}$$

en la que se indica con X_{Ph} el número de moles del compuesto fosforado y con X_{Cu} el número moles del compues



to de cobre y con V_{ph} se indica el valor de la valencia activa del fósforo en el citado compuesto fosforado, y en cuya relación $Y \geq 8$.

5. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto fosforado de la composición usada está comprendido en el grupo que incluye los ácidos fosforosos o hipofosforoso, sus derivados orgánicos y sus sales alcalinas, y los hipofosfitos orgánicos y alcalinos.

10. 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el compuesto fosforado de la composición usada es ácido fosforoso o sus derivados y la citada relación molar está comprendida entre $1/2$ y $1/3$.

15. 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el citado compuesto fosforado es ácido hipofosforoso y sus derivados y la citada relación está comprendida entre $1/4$ y $1/6$.

20. 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la citada composición incluye una amina de reconocida acción antioxidante.

25. 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la citada composición comprende, en partes por peso, del 0,2 al 2% de un haluro alcalino, de 30 a 300 ppm de cobre en forma de una sal del mismo, y un compuesto fosforado en las relaciones indicadas respecto a la sal de cobre.

30. 7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 5 y 6, caracterizado porque en la citada composición se encuentra incluida una amina de reconocida acción an-

325048 - 13 -



2 ABR. 1966

ti oxidante, en una proporción comprendida entre el 0,4 y el 3% del polímero.

5.

8^a.- Procedimiento según una o más de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque la citada sal de cobre está constituida por acetato o cloruro de cobre.

10.

9^a.- Procedimiento según una o más de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el haluro alcalino es yoduro de potasio o bromuro de potasio.

10^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 5 y/6 7, caracterizado porque la amina es un derivado, condensado o no, de la difenilamina.

11^a.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la amina es la octamina.

15.

12^a.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la amina es p,p'-diocildifenilamina.

20.

13^a.- Procedimiento según una o más de las anteriores reivindicaciones caracterizado porque, la poliamida es policaprolactama.

14^a.- Procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la poliamida es un poliadipato de hexametilendiamina.

325048 - 14 -

2 ABR. 1966



15ª.- "Procedimiento para la producción de composiciones poliamídicas hilables", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid

2 ABR. 1966

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

L. GOMEZ ACEBO Y MODES
F. J. Fernández Ruiz