

P.- 36.182

345053

OZ 315



Memoria descriptiva

345053

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de INVENTA AG FUR FORSCHUNG UND PATENTVERWERTUNG

entidad / ~~nacionalidad~~ suiza

con domicilio en Stampfenbachstrasse 38, Zurich, Suiza.

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA ESTABILIZACION FRENTE AL CALOR DE POLIAMIDAS LINEALES CONFIGURADAS COMO HILOS, CERDAS, HOJAS U OTROS CUERPOS CON FORMA"(Clase Internacional C08f).

5.9.67

- 1 -



La presente solicitud de patente tiene por objeto un procedimiento para mejorar la estabilidad al calor de poliamidas.

5 Como es sabido, la estabilidad de poliamidas lineales, tales como se obtienen, por ejemplo, por la poli-condensación de ácidos epsilon-aminocarboxílicos, caprolactama o de hexametildiamina y ácido adípico, contra la influencia del oxígeno del aire a temperatura incrementada, no es satisfactoria.

10 Por consiguiente, ya al principio se realizaron ensayos para aumentar la estabilidad al calor por adiciones a los polímeros o a sus materiales de partida, como lactamas o las sales de diaminas y ácidos dicarboxílicos. Como adiciones eficaces se han revelado a este respecto, sobre
15 todo, las combinaciones de sales de cobre de ácidos inorgánicos u orgánicos con compuestos halogenados inorgánicos y orgánicos, en especial compuestos de yodo, eventualmente en presencia de otras adiciones como compuestos de fósforo, ácido tioglicólico, compuestos de cromo y ciertas aminas
20 aromáticas, por ejemplo, di-beta-naftil-p-fenilendiamina, N-fenil-beta-naftilamina o N-acil-p-aminofenol y, en especial, también el mercaptobencimidazol.

Pero al emplear en la práctica tales combinaciones se presentaron determinadas dificultades. Efectivamente,
25 te, si se añaden compuestos de yodo y cobre a las sustancias de partida formadoras de la poliamida, entonces, en la extracción, necesaria en muchos casos, de componentes de bajo peso molecular desde la poliamida terminada, se extrae también de la poliamida, por disolución, la mayor parte de los compuestos de yodo empleados y que son los que
30

345053



actúan precisamente de una manera más favorable.

Puede orillarse en principio este inconveniente espolvoreando la mezcla de, por ejemplo, compuestos de cobre con yoduros alcalinos a la concentración necesaria sobre los recortes hilables y ya sometidos a extracción, antes de la hilatura. Es cierto que de este modo se obtienen buenos productos estabilizados contra el calor y el oxígeno, pero los estabilizadores no quedan distribuidos de manera homogénea en la poliamida lo que, sobre todo tratán
5
10 dose de la fabricación de hilos, hojas y cerdas, conduce a, un sustancial empeoramiento de las propiedades de resistencia mecánica o, respectivamente, de la aptitud para la hilatura.

La razón de la mala distribución de los estabilizadores en la masa fundida reside en que los componentes de los estabilizadores no pueden ya ser distribuidos de una manera completamente uniforme al espolvorearlos, lo cual es el caso, sobre todo, en presencia de compuestos halogenados inorgánicos, como, por ejemplo, el yoduro de potasio. Además - lo mismo que cuando se añaden los estabilizadores a los materiales de partida formadores de las poliamidas - se producen en la masa fundida precipitados insolubles.
15
20

Al hilar, en ambos procedimientos de trabajo, se forman segregaciones de los componentes estabilizadores en el borde exterior de los agujeros de la hilera, lo que hace necesario un frecuente cambio de la misma. Finalmente, existe otro inconveniente en el hecho de que, al añadir compuestos orgánicos a los materiales de partida formadores de las poliamidas, o al espolvorear los mismos
25
30

345053



sobre recortes, las exigencias que se les plantean a los compuestos orgánicos en cuanto a su estabilidad térmica son muy grandes. Por consiguiente, a causa de su inestabilidad térmica, parte de las sustancias orgánicas activas
5 eficaces no pueden ser utilizadas para conseguir la estabilización de esta manera.

El procedimiento de acuerdo con el invento para la estabilización térmica de poliamidas lineales configuradas como hilos, cerdas, hojas u otros cuerpos con forma,
10 por adición de combinaciones de diferentes sustancias apropiadas, como compuestos de cobre, compuestos nitrogenados orgánicos, por ejemplo aminas aromáticas, haluros alcalinos y otros conocidos estabilizadores frente al calor, se caracteriza porque, como un primer componente, se añaden
15 los compuestos de cobre y los compuestos nitrogenados orgánicos a las materias de partida formadoras de las poliamidas, y los haluros alcalinos así como, eventualmente, también los demás componentes de la combinación estabilizadora, se aplican superficialmente pero solamente después de la
20 conformación de las poliamidas a la forma de hilos, cerdas, hojas, etc., como soluciones o suspensiones, antes del estiraje.

Una sencilla forma de realización del nuevo procedimiento consiste en que los segundos componentes de la combinación estabilizadora se agregan a la preparación de hilatura cuando se fabrican hilos o cerdas. A este respecto, los
25 estabilizadores pueden entonces penetrar completamente, junto con la preparación, al interior de las fibras del hilo recién hilado, ya que la preparación de hilatura puede ser aplicada sobre el hilo amorfo todavía completamente se-
30

345053



co y absorbente, por ejemplo, por medio de dos rodillos para la preparación. Igualmente es también posible emplear los segundos componentes de la mezcla estabilizadora contra el calor junto con otras adiciones, tales como estabilizadores contra la acción de la luz, aclaradores ópticos, etc.

La aplicación de los segundos componentes de la combinación estabilizadora por adición a la preparación de hilatura o junto con otras adiciones, como estabilizadores contra la luz, aclaradores ópticos, o similares, tiene también la ventaja de que se suprime una operación separada del procedimiento y se abarata la estabilización contra el calor.

En comparación con la aplicación posterior de los segundos componentes de la combinación estabilizadora sobre los hilos estirados, cerdas, etc., el procedimiento según el invento tiene la ventaja ulterior de que los estabilizadores quedan fijados de manera resistente al lavado sobre las fibras. Gracias al estiraje que sigue a la hilatura se produce, efectivamente, una densificación y orientación de la estructura de las fibras lo que, favorecido adicionalmente todavía por la cristalización que tiene lugar, conduce a que la estructura, al principio de poros abiertos, se cierre y se impida eficazmente el acceso a las zonas interiores de las fibras de los agentes disolventes.

Una favorable repercusión de la adición por separado de los compuestos de cobre a las materias de partida formadoras de las poliamidas y de, por ejemplo, yoduro potásico a la preparación, consiste también en que no tiene

345053

lugar precipitación perturbadora alguna de yoduro de cobre-I
insoluble, tal como se observa cuando se añaden al mismo
tiempo ambos componentes. Esta precipitación puede anular
la estabilización especialmente eficaz de la mezcla de sal
de cobre y yoduro potásico.



5 En el caso de que los segundos componentes de la
combinación estabilizadora sean poco compatibles entre sí,
es decir, si provocan, por ejemplo, segregaciones insolu-
bles o cuando en razón de las adiciones estabilizadoras,
10 sea insuficiente la estabilidad al almacenaje de la solu-
ción o emulsión de la preparación, los dos componentes in-
compatibles pueden aplicarse por separado sobre dos rodi-
llos diferentes para la preparación.

Otra variante del procedimiento según el invento
15 consiste en que los segundos componentes de la combinación
estabilizadora pueden aplicarse en solución acuosa o en un
disolvente orgánico con el primer rodillo para la prepara-
ción sobre los hilos que se están hilando. Con el segundo
rodillo para la preparación se aplica entonces ésta, si se
20 desea, también con otra adición de un componente del esta-
bilizador. Gracias a esta forma del procedimiento resulta
posible una aplicación estratificada de los componentes del
estabilizador y de esta manera pueden aplicarse también con
la preparación componentes de estabilizador incompatibles,
25 pero solubles en agua o en disolventes orgánicos.

Recíprocamente, los componentes del estabilizador
pueden aplicarse también sólo en la capa exterior de la fi-
bra si, con el primer rodillo para la preparación, se apli-
ca ésta y, con el segundo rodillo para la preparación, se
30 aplican los estabilizadores. De esta manera el estabiliza

345053



5 dor sólo despliega su acción reforzada sobre la superficie
 de la fibra, donde tiene lugar primordialmente el deterio-
 ro por oxidación. Las influencias secundarias perjudicia-
 les del estabilizador que eventualmente se presenten, a
 consecuencia de la degradación catalítica de la cadena,
 quedan también entonces limitadas a la superficie exterior
 de las fibras.

10 Para valorar el efecto de la estabilización en
 los ejemplos siguientes se expusieron los hilos estirados
 durante 48 horas a la acción de aire caliente de 160° en
 una estufa de secado con circulación de aire. La disminu-
 ción porcentual de la viscosidad específica de una solu-
 ción al 1% de la poliamida en ácido sulfúrico del 96% se
 indica como medida para el efecto estabilizador. La dis-
 15 minución porcentual de la resistencia mecánica de los hi-
 los, inherente al ensayo de envejecimiento, es proporcio-
 nal a la disminución de la viscosidad y no ha sido indica-
 da de manera especial.

Ejemplos

20 1.
 En la polimerización de epsilon-aminocaprolactama se añadió 0,03% de acetato de cobre x H₂O como componente de
 sustitución de la combinación estabilizadora al recipiente
 de polimerización. Los recortes producidos a partir de
 25 este polímero, después de eliminar los oligómeros por ex-
 tracción con agua, fueron fundidos en un extrusor de fu-
 sión a 270° e hilados a través de una hilera de 34 agujero-
 ros para obtener hilos con un título total de 585 deniers.
 Como segundo componente de la combinación estabilizadora
 30 se aplicaron 80 g/l de yoduro potásico disueltos en la

345053

- preparación de hilatura, por medio de dos rodillos para la preparación. Esta cantidad de yoduro potásico corresponde a una cantidad de yodo de 0,1% referida al peso de las fibras. El hilo así obtenido fué estirado en la relación 1:3.505 sobre una espiga de estiraje calentada. La disminución porcentual de la viscosidad específica después del ensayo de acción del calor arriba descrito fu'e igual a 10%.
- 2.
- 10 Recortes de poliamida con una adición de 0,03% de acetato de cobre se hilaron y estiraron como se ha indicado en el ejemplo 1 pero en este caso, en oposición al ejemplo 1, no se añadió yoduro potásico a la preparación de hilatura. Disminución de la viscosidad específica: 42%.
- 15 3.
- Recortes de poliamida, espolvoreados con 0,03% de cloruro de cobre-I + 0,13% de mercaptobencimidazol, se hilaron y estiraron como se ha indicado en el ejemplo 1. En este caso, como en el ejemplo 1, se añadieron a la preparación de hilatura 80 g/l de yoduro potásico (lo que corresponde a una cantidad de yodo de 0,1% referida al peso de las fibras). La disminución de la viscosidad específica fué de 0%.
- 20 4.
- 25 Recortes de poliamida fabricados a partir de epsilon-amino caprolactama, con una viscosidad en solución (solución al 0,5% en m-cresol) de 1,94 fueron espolvoreados con una mezcla en polvo de 0,03% de cloruro de cobre-I + 0,13% de mercaptobencimidazol (referidos al peso de los recortes),
- 30 e hilados y estirados conforme a las indicaciones del

345053



ejemplo 3, pero sin añadir yoduro potásico a la preparación. Disminución de la viscosidad específica: 6%.

5.

5 Recortes de poliamida se hilaron como se ha indicado en el ejemplo 1. A la preparación de hilatura se le añadieron 80 g/l de yoduro potásico + 30 g/l de NaH_2PO_4 . Disminución de la viscosidad específica: 17%.

10 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Suiza el 16 de septiembre de 1966 nº 13.426/66, se acoge a los beneficios del artº 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

15 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años son los siguientes:

20 1.- Procedimiento para la estabilización frente al calor de poliamidas lineales configuradas como hilos, cerdas, hojas u otros cuerpos con forma a someter a estiraje, por la adición de combinaciones de diferentes sustancias apropiadas tales como compuestos de cobre, compuestos nitrogenados orgánicos como aminas aromáticas, haluros alcalinos y otros estabilizadores conocidos contra el calor,
25 los compuestos de cobre y los compuestos nitrogenados or-

5.9.67

- 9 -

345053



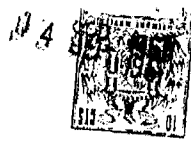
gánicos a las sustancias de partida formadoras de la poliamida y los segundos componentes, es decir, los haluros alcalinos, así como, eventualmente, también los restantes componentes de la composición estabilizadora, se aplican superficialmente pero sólo después de la conformación de las poliamidas en forma de hilos, cerdas, hojas y similares, en forma de soluciones o suspensiones, antes del estiraje.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque en el caso de la fabricación de hilos, cerdas u hojas u otras estructuras hiladas o desarrolladas, los segundos componentes se aplican junto con la preparación para la hilatura.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque en el caso de la fabricación de hilos, cerdas u hojas u otras estructuras hiladas o extruídas, los segundos componentes se aplican junto con otras adiciones, tales como estabilizadores contra la luz, aclaradores opticos o similares.

4.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque los miembros individuales de los segundos componentes se aplican en operaciones diferentes.

5.- Procedimiento para la estabilización frente al calor de poliamidas lineales configuradas como hilos, cerdas, hojas u otros cuerpos con forma.



Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de once hojas escritas a Máquina por una sola cara.

5

Madrid,

P.A.

4 SEP. 1957

Alberio de Alencastre
For F. de

345053