

360830

SECCION DE INVENTOS
CLASE <u>D-01</u>
SUBCLASE <u>F</u>

PATENTE DE INVENCION

Ref: SC 3333.



Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la preparaci3n de composiciones hilables y film3genas.

=====

Solicitante SOCIETE RHODIACETA, entidad francesa, residente en 21, rue Jean-Goujon, Paris 8e, Francia.

=====

La presente invenci3n se refiere a composiciones hilables y film3genas a base de poliamidas que poseen propiedades antiest3ticas mejoradas.

Los hilos y fibras obtenidos a partir de poliamidas permiten la realizaci3n de tejidos o tricots

BAD ORIGINAL



que tienen una gran duración y una resistencia elevada, ligeros para llevar sin planchado tras lavado, teniendo al mismo tiempo las cualidades estéticas requeridas para estas aplicaciones.

5. Sin embargo estas fibras son particularmente sensibles a la acumulación de las cargas eléctricas, lo que es perjudicial durante su tratamiento ulterior e igualmente al llevar artículos confeccionados a partir de estas fibras.

10. Varios métodos se han propuesto para ensayar de remediar este defecto.

15. De este modo se han efectuado tratamientos sobre textiles con el fin de formar un enlucido suficientemente delgado que sea capaz de eliminar estas cargas electrostáticas; pero se ha observado que no se obtenían mas que resultados temporales, siendo poco a poco eliminada la delgada capa superficial tras lavados repetidos. Por otra parte un aporte suplementario de agente de tratamiento confiere al tejido o al tricot un tacto muy áspero, suprimiendo de este modo algunas de las cualidades exigidas por los usuarios.

20. Se ha imaginado entonces preparar copolímeros a partir de monómeros de poliamidas y de una pequeña cantidad de monómeros hidrófilos que confieren al copolímero resultante las propiedades antiestáticas deseadas; pero se ha observado que otras propiedades tales como la tenacidad, duración, etc. eran alteradas con relación a las de los homopolímeros hidrófobos.

30. Con el fin de evitar todos estos inconvenientes se ha propuesto incorporar a la poliamida, antes de la hilatura, una pequeña cantidad de otro polímero capaz de conferirle las propiedades antiestáticas buscadas.



6 JUN 1952

5. Asi ya se ha descrito que era posible obtener poli-
amidas con tales propiedades mejoradas, incorporándoles una
pequeña cantidad de un polioxialquilen-glicol en forma de
fase finamente dispersada. No obstante estos polímeros pre-
sentan el inconveniente de dispersarse bastante mal en la
poliamida, lo que entorpece las operaciones de hilatura y
de estirado.

10. Se ha descubierto ahora, y esto es lo que constitu-
ye el objeto de la presente invención, en la realización
de la cual ha colaborado Monsieur Pierre GROSJEAN, nuevas
composiciones hilables y filmógenas formadas por una disper-
sión fina en una poliamida de 1 a 20 % en peso, preferente-
mente 2 a 10 %, de partículas de polioxialquilen-tetroles
con funciones amina terciaria, cuyo diámetro medio sea in-
15. ferior a 10 micras y preferentemente inferior a 5 micras,
que posean propiedades antiestáticas nétamente mejoradas
frente a las poliamidas modificadas conocidas antes, sin
que por esto sean alteradas las restantes características
y el comportamiento en el transcurso de los tratamientos
20. ulteriores.

Entre los polioxialquilen-tetroles se prefieren los
copolímeros bloque polioxipropilen-polioxietilen-tetroles,
pero se pueden utilizar también los homopolímeros-tetroles
correspondientes. Los polímeros con grupos hidroxilo bloquea-
25. dos en forma de éter forman igualmente parte de la invención.

Con relación a los polioxialquilen glicoles que se
conocía incorporar a las poliamidas, los polímeros utiliza-
dos según la presente invención presentan numerosas venta-
jas.

30. En efecto, se dispersan mejor en la poliamida a causa

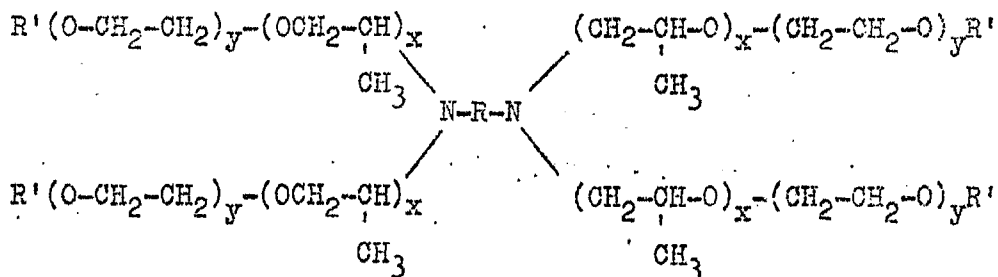


- de su carácter ligeramente catiónico debido principalmente a la presencia de grupos amina terciaria: las composiciones obtenidas pueden ser extruidas y los hilos que resultan estirados sin dificultades. Además, los copolímeros bloque polioxipropilén-polioxiétilén-tetroles constituyen un par hidrófugo-hidrófilo. Estas dos características confieren a los polímeros una superioridad neta en la mejora de las propiedades antiestáticas de las poliamidas. Por otra parte, debido al hecho de su ramificación, estos productos son menos solubles en la poliamida que los polímeros lineales precedentemente citados, lo que permite utilizar cantidades menores para alcanzar los mismos resultados, o bien utilizar polímeros de masa molecular menos elevada y por tanto mas accesibles.
- 5.
- 10.
15. Los poliéteres-tetroles forman geles en agua cuando la concentración aumenta, mientras que los poliéteres lineales anteriormente citados tienen una mayor solubilidad. Debido a esta propiedad resulta que los poliéteres-tetroles ^{extraídos} de la invención son/con mayor dificultad del hilo que los
20. poliéteres utilizados anteriormente y como consecuencia los hilos poseen propiedades mas constantes en función del número de lavados de tipo doméstico.
25. Por otra parte los polímeros modificadores utilizados según la invención son productos comerciales corrientes, cuya masa molecular global es mas elevada que la de los polímeros lineales correspondientes y que, según su composición, tienen propiedades ligeramente diferentes. Permiten de este modo aumentar o disminuir a voluntad la afinidad tintorial de las poliamidas frente a los colorantes ácidos, la hidrofilia, etc.
- 30.



Las poliamidas que se modifican según la presente invención se han obtenido reaccionando, en condiciones en si conocidas, un amino-ácido o uno de sus derivados, una mezcla sensiblemente equimolar de un diácido y de una diamina, o una mezcla de varios de estos constituyentes.

Los poliéteres-tetroles incorporados a estas poliamidas, con el fin de mejorar sus propiedades antiestáticas, poseen la fórmula general:



en la que:

10. x está comprendido entre 0 y 12.500
 y está comprendido entre 0 y 15.000
 a condición de que se tenga $4 \leq x + y \leq 15.000$

R es un radical divalente hidrocarbonado alifático lineal o ramificado, que eventualmente puede comprender hetero-átomos tales como -O-, -S-, nitrógeno terciario, ciclánico o aromático.

15. R' es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, arilo o aralquilo.

Resultan de la condensación de un óxido de alquileno, en particular óxido de etileno y/o óxido de propileno, con una diamina alifática, ciclánica o aromática, reacción en si conocida.

20. La presencia de dos funciones amina terciaria les con



fiere ligeras propiedades catiónicas, ventajosas como se ha descrito mas arriba.

- Los poliéteres-tetroles utilizados según la presente invención poseen una masa molecular comprendida entre
5. 1.000 y 3.000.000, preferéntemente entre 3.000 y 300.000. El contenido en nitrógeno está comprendido entre 3 y 0,001%, preferéntemente entre 1 y 0,01 %, y el del óxido de alquile no puede variar entre 0 y 100 % para el óxido de propileno, y preferéntemente es al menos igual al 50 %, y entre 100 y
10. 0 % para el óxido de etileno, y preferéntemente al menos es igual al 50 %.

Haciendo variar el contenido en nitrógeno y/o el de óxido de alquileno, se obtienen polímeros de masa molecular variable y que poseen propiedades específicas diferentes.

15. Estos polímeros se introducen en las poliamidas, indiferéntemente al comienzo o en el transcurso de la policondensación, o son dispersados en el polímero antes o durante su conformación. Sin embargo el hecho de introducir el poliéter en el transcurso de la policondensación, de una parte necesita la presencia de un tamiz en el autoclave, y por
20. otra parte conduce a dispersiones menos buenas.

- Quando se desea fabricar hilos a partir de composiciones según la invención se puede incorporar a la mezcla reaccional, antes de la hilatura y eventualmente en el transcurso de la policondensación, una pequeña cantidad de un matificante, por ejemplo dióxido de titanio. Estas composiciones pueden comprender cualquier otra carga o aditivo tales como estabilizantes frente al calor, protectores de la luz, anti-U.V., pigmentos, azulantes ópticos, etc.
- 25.

30. Los ejemplos siguientes estan dados a título ilustra.



tivo y no limitativo.

Preparación del testigo 1

En primer lugar se prepara una poliamida hilable tipo 66 no modificada.

5. Se cargan, en un autoclave de 7,5 litros de acero inoxidable, 5.240 gramos de una solución acuosa al 50 % en peso de adipato de hexametilen diamonio y 4,5 gramos de ácido acético puro a título de estabilizante de viscosidad. Tras haber purgado el aire por una corriente de nitrógeno,
10. se eleva lentamente la temperatura hasta 220°C para una presión autógena de 18 kg/cm². Se elimina entonces el agua por destilación manteniendo la presión constante hasta la temperatura de 250°C, después se reduce lentamente la presión hasta la presión atmosférica, mientras que la temperatura alcanza 275°C.
- 15.

De este modo se mantiene el polímero durante 60 minutos bajo agitación, después se extruye en forma de junco continuo, que se refrigera y granula.

20. El polímero posee una viscosidad relativa de 35,5 medida a 25°C sobre una solución al 8,4 % en ácido fórmico al 90 %.

Los granos obtenidos se funden y extruyen en una instalación clásica de hilatura en estado fundido.

25. Los hilos estirados tiene un título de 77,8 dtex por 23 filamentos y un alargamiento a la rotura del 34,4 %.

EJEMPLOS 1, 2 y 3

30. Se prepara en las mismas condiciones que las descritas anteriormente diversas composiciones según la invención, se añade a las materias primas de partida una cierta cantidad de polioxialquilen-tetroles con funciones aminas terciarias



6 MAYO 1961

[The main body of the document contains extremely faint and illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page. The text is scattered across the page and cannot be transcribed accurately.]



A título de comparación se opera, en condiciones semejantes a las de los ensayos precedentes, una poliamida en presencia de 5 % en peso de polioxietilen-glicol de masa molecular 20.000, que servirá de testigo 2.

5. Los resultados, registrados a 22° C, están dados en la tabla II

TABLA II

E J E M P L O S	TESTIGO	TESTIGO	1	2
	1	2		
Resistencia en g/dtex	5,6	6,6	7,7	7,3
Alargamiento %	34,4	32,4	33,4	34,4
Electrización al frotamiento en voltios:				
- con 65 % de humedad relativa	24	2	2,3	1,1
- con 35 % de humedad relativa	875	230	176	240

10. Con el fin de medir el estado de dispersión de los poliéteres en las poliamidas, las composiciones preparadas según el ejemplo 1 así como las del testigo 2 se han fotografiado sobre microscopio con un aumento de 500."

Se comprueba de este modo que los poliéteres-tetroles según la invención debido al hecho de su ligero carácter catiónico, se dispersan mejor que los polioxietilen glicoles simples.

15. En las composiciones según el ejemplo 1 no se observan inclusiones superiores a 2 - 3 micras de diámetro, mientras que en el testigo 2 se encuentran algunas de 10 micras.

EJEMPLO 4

Se prepara una composición a partir de los mismos

constituyentes que en el ejemplo 1 y en las mismas condiciones, pero sin introducir mas que 45,2 gramos de poliéter-tetrol de masa molecular 1.700 con 45 % de óxido de etileno.

5. Un corte microscópico sobre la mezcla polímera muestra que la segunda fase ya es bien visible, finamente dispersada.

EJEMPLOS 5 y 6

10. Se preparan en las mismas condiciones que las descritas en los ejemplos precedentes una composición a base de poliamida tipo 66 que contiene 5 % en peso de un copolímero polioxipropilen-polioxietilen-tetrol con funciones amina terciaria y eventualmente un matificante, como se indica en la tabla III.

TABLA III

EJEMPLO 5	EJEMPLO 6
Poliéter-tetrol diaminado con 75 % de óxido de etileno de masa molecular 11.000	Poliéter-tetrol diaminado con 85 % de óxido de etileno de masa molecular 26.000 + 0,3 % en peso de TiO ₂

15. Se prepara a título de comparación una poliamida 66 matificada en las mismas condiciones que en el ejemplo 6 y que servirá de testigo 3.

20. Se extruyen hilos a partir de estas diferentes composiciones en las condiciones indicadas en los ejemplos precedentes y probadas con los mismos aparatos.

Los reactivos utilizados y los resultados obtenidos están dados en la tabla IV.



TABLA IV

E J E M P L O S	TESTIGO 1	TESTIGO 3	5	6
Resistencia en g/dtex	7,04	6,8	6,1	6,3
Alargamiento %	30,2	25,2	30,2	32,2
Electrización al frota- miento en voltios: - con 45 % de humedad relativa	1.200	1.500	200	400

EJEMPLO 7

5. Se prepara una composición a partir de los mismos constituyentes que en el ejemplo 2, pero aquí se introduce el poliéter-tetrolamina en continuo y se mezcla a la poliamida 66 en un extruder de doble tornillo, con el fin de obtener 5 % en peso de fase polietertetrolamina finamente dispersada.

La hilatura directa de esta composición en hilos de 1160/60 dtex se hace sin dificultad.

10. Se extruye sobre la misma posición de hilatura un hilo testigo de poliamida 66 no modificada.

Los resultados comparativos registrados están dados en la tabla V

TABLA V

	Composición estudiada	TESTIGO
Tenacidad g/tex	34,3	36
Alargamiento %	37	34



Por otra parte, las características colorimétricas de las composiciones antiestáticas así obtenidas son mejores que cuando se introducían polietertetrolaminas en el autoclave.

5. El estirado de los hilos se hace sin dificultades sobre el material y según los procedimientos habituales.

La sustitución del engrasado por agua no altera la marcha de la hilatura y el estirado, lo que pone en evidencia las cualidades de antiestaticidad y deslizamiento de las composiciones obtenidas.

10.

Los dos hilos obtenidos a partir de la poliamida testigo no modificada y de la composición estudiada se tricotan según la misma textura y probados desde el punto de vista de comportamiento a la suciedad, tras desengrasado, de la manera siguiente:

15.

- prueba de hidrófilia, que consiste en medir el tiempo de difusión de una gota de agua destilada calibrada sobre los tricots presentados de forma idéntica.

20.

- prueba de agrisamiento, según la cual dos muestras comparables se ponen a la vez en presencia de la misma fuente de suciedad: tejido afelpado de algodón embebido en suciedad grasa. Se coloca todo sobre rodillos en un recipiente cerrado, en presencia de esferas de acero. Se compara el estado de las muestras tras 1 hora de rotación.

25.

- prueba de oleofobia, que consiste en depositar un filme de aceite sobre los tricots, que se agitan a continuación en agua destilada: se comprueba la facilidad con la cual el aceite se separa del tricot.

Los resultados obtenidos están dados en la tabla VI



16 MAYO 1968

TABLA VI

	Composición estudiada	TESTIGO
Hidrofilia	1 s.	4 s.
Agrisamiento	media	muy fuerte
Oleofobia	El aceite se separa con agitación	El aceite se separa incluso bajo fuerte agitación.

- N O T A -

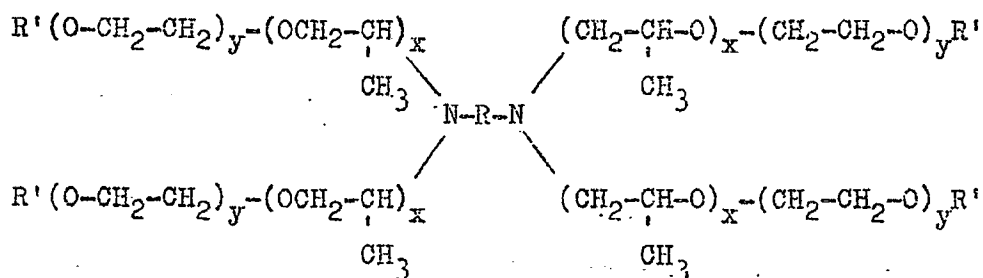
- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Francia, con fecha 6 de mayo de 1968, bajo el número PV. 150.715, 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 PREPARACION DE COMPOSICIONES HILABLES Y FILMOGENAS; caracterizándose por lo siguiente:
5. 1ª.- Procedimiento para la preparación de composiciones hilables y filmógenas, que poseen buenas propiedades antiestáticas, caracterizado porque forma una mezcla en dos fases de:
 10. - una poliamida obtenida a partir de un amino-ácido o
 - 15.
 - 20.



de uno de sus derivados y/o de al menos un diácido y una diamina en cantidad sensiblemente equimolar,

- con 1 a 20 % en peso de partículas finamente dispersadas de un polioxisalquilen-tetrol con funciones amina

5. terciaria que poseen la fórmula general:



en la que :

x está comprendido entre 0 y 12.500

y está comprendido entre 0 y 15.000

a condición de que se tenga $4 \leq x + y \leq 15.000$

10. R es un radical divalente hidrocarbonado alifático lineal o ramificado, que eventualmente puede comprender hetero-átomos tales como -O-, -S-, nitrógeno terciario, ciclánico o aromático.

15. R' es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, arilo o aralquilo.

2a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el poliéster-tetrol aminado se agrega a razón de 2 a 10 % en peso.

20. 3a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque las partículas de poliéster-tetrol aminado tienen un diámetro inferior a 10 micras.



4a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque las partículas de poliéster-tetrol anidado, tienen un diámetro inferior a 5 micras.

5. 5a.- Procedimiento para la preparación de composiciones hilables y filmógenas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

SOCIETE RHODIACETA.

6 MAYO 1969

R. SOMER ACEBO Y MODEI
por el Sr. F. Hernández Ruiz