

378502

P.- 44.419

Pos. GW 1477
Sp.

16 AGO. 1972

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de GLANZSTOFF AG.

entidad ~~de nacionalidad~~ alemana

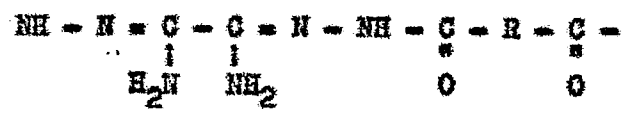
con domicilio en Glanzstoff-Haus, Wuppertal-Elberfeld,
República Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE HILOS Y FIBRAS
DIFICILMENTE INFLAMABLES A BASE DE POLIACILOXALAMI-
DRAZONA" (Clase Internacional D01f C08g)

378502

A partir de la memoria de patente luxemburguesa 55.732 ya son conocidos hilos a base de poliaciloxalamidrazona con unidades recurrentes de la fórmula general

5



10

en la que R significa un radical alifático, saturado o insaturado, de cadena recta o ramificada, con 2 hasta 12 átomos de carbono, un radical cicloalifático, aralifático o arenático. Estos hilos y fibras no son difícilmente inflamables.

El presente invento concierne a la producción de hilos y fibras difícilmente inflamables a base de politereftalofloxalamidrazona y polifumarofloxalamidrazona.

15

Se ha encontrado que se obtienen hilos y fibras difícilmente inflamables a base de poliaciloxalamidrazona, si hilos y fibras de poliaciloxalamidrazonas que, en calidad de componente de ácido contienen el radical terftaloico y/o fumaroilo, se hacen reaccionar con la solución de uno o varios compuestos de los metales zinc, estaño, cadmio, bario, estroncio, calcio, antimonio y tántalo.

20

Hilos de politereftalofloxalamidrazona y de polifumarofloxalamidrazona pueden ser producidos, por ejemplo, de acuerdo con el procedimiento de la patente luxemburguesa número 55.732, por hilatura de soluciones alcalinas acuosas de las correspondientes poliaciloxalamidrazonas.

25

Las politereftalofloxalamidrazonas y polifumarofloxalamidrazonas están descritas, por ejemplo, en las memorias de patente luxemburgesas números 54.747 y 57.177. Se obtienen por reacción de cloruro de terftaloilo o de fu-

POOR QUALITY

maroilo con bisamidrazona de ácido oxálico. Son conocidas politereftaloiloxalamidrazonas y poli-fumaroiloxalamidrazonas con viscosidades reducidas de 0,2 hasta 5,4. Sin embargo, en el procedimiento de acuerdo con el invento se pueden emplear también hilos y fibras a base de correspondientes polímeros con mayor peso molecular. No es indispensable necesario emplear hilos y fibras a base de politereftaloiloxalamidrazona pura o a base de polifumaroiloxalamidrazona pura, aunque se conceda la preferencia a este procedimiento. También es posible utilizar hilos y fibras a base de poliaciloxalamidrazonas que, en calidad de componente ácido, contienen tanto el radical tereftaloilo como también el radical fumaroilo. La preparación de tales copoliaciloxalamidrazonas también está descrita en la memoria de patente luxemburguesa número 54.747. Se obtienen por reacción de cloruro de tereftaloilo y fumaroilo con bisamidrazona de ácido oxálico. Se pueden emplear también hilos y fibras que contienen los dos polímeros.

Además, en el procedimiento de acuerdo con el invento es también posible partir de hilos y fibras a base de politereftaloiloxalamidrazona o polifumaroiloxalamidrazona, las cuales están además de las unidades de ácido tereftálico o fumarico contienen también pequeñas cantidades de otras unidades de ácido.

Compuestos metálicos apropiados son sales inorgánicas y orgánicas y compuestos complejos de los metales zinc, estaño, cadmio, bario, estroncio, calcio, antimonio y tantalio.

Apropiadas para el tratamiento de la politereftaloiloxalamidrazona o de la polifumaroiloxalamidrazona son solu-

5 ciones de estos compuestos metálicos en agua, en bases o ácidos acuosos diluidos, así como en disolventes orgánicos, por ejemplo en metanol, etanol, dimetilsulfóxido, triamida de ácido hexametilfosfórico, sulfolano, tetrametilurea, dimetilformamida, piridina y otras aminas, así como, en casos especiales, también en hidrocarburos clorados, ésteres o cetonas. Los compuestos metálicos pueden ser utilizados también disueltos en mezclas de los disolventes citados. Son bien apropiados para la realización del procedimiento de acuerdo con el invento las siguientes soluciones:

10 Soluciones de compuestos de estaño. Soluciones acuosas de cloruro de estaño divalente; soluciones estabílicas de cloruro de estaño divalente.

15 Soluciones de compuestos de zinc. Soluciones de cloruro de zinc en hidróxido de amonio 2 N.

Soluciones de compuestos de cadmio. Soluciones de sulfato de cadmio en hidróxido de amonio 2 N.

20 Soluciones de compuestos de bario. Soluciones acuosas de hidróxido de bario; soluciones acuosas amoniacales de cloruro de bario.

Soluciones de compuestos de estroncio. Soluciones acuosas de hidróxido de estroncio; soluciones acuosas amoniacales de cloruro de estroncio.

25 Soluciones de compuestos de calcio. Soluciones acuosas de hidróxido de calcio; soluciones acuosas amoniacales de cloruro de calcio.

Soluciones de compuestos de antimonio. Soluciones de tricloruro de antimonio en dimetilformamida; soluciones en ácido tartárico de cloruro de antimonio trivalente.

30

Soluciones de compuestos de tántalo. Soluciones de cloruro de tántalo pentavalentes en dimetilformamida.

De modo ventajoso, se utilizan soluciones saturadas o muy concentradas. Sin embargo, pueden encontrar utilización también soluciones diluidas. Convenientemente, se
5 utilizan soluciones a la temperatura ambiente, pero se pueden utilizar también soluciones a temperatura más elevada.

El tratamiento de los hilos y fibras de poliaciloxalamidrazona con las soluciones de los compuestos metálicos puede tener lugar, por ejemplo, por inserción de los
10 hilos o fibras en una cuba que contiene la solución del compuesto metálico. Las fibras pueden ser introducidas en la cuba de tratamiento por ejemplo en estado suelto o como hilo hilado en forma de cordón. También se pueden someter a la acción del compuesto metálico hilos de poliaciloxalamidrazona, enrollados en una bobina, en un baño de lavado a presión de bobinas apropiada.
15

En el tratamiento de los hilos y fibras con las soluciones de los compuestos metálicos, la politereftalociloxalamidrazona o la polifumarofloxalamidrazona que forma
20 los hilos o las fibras reacciona químicamente con el compuesto metálico. En este caso, la poliaciloxalamidrazona fija el correspondiente metal, presumiblemente en forma compleja o en forma de enolato.

La velocidad de reacción y la cantidad de metal absorbida dependen de varios factores. La velocidad de la absorción del metal depende, entre otras cosas, del tipo de la poliaciloxalamidrazona, del correspondiente metal, del compuesto metálico, de su concentración en la solución,
25 del disolvente o de la mezcla de disolventes, de la tempe-
30

ratura y del valor del pH de la solución. El hilo, en el transcurso del tratamiento, absorbe metal desde la solución hasta que se alcanza el límite de saturación de la correspondiente poliaciloxalamidrazona. El modo de procedimiento especialmente apropiado para la preparación de una politereftaloiloxalamidrazona o de una plifumaroiloxalamidrazona con un determinado contenido de metal, especialmente el tiempo de reacción necesario, se puede determinar con facilidad por una sencilla sucesión de ensayos.

Los hilos y fibras difícilmente inflamables que se pueden obtener según el procedimiento del invento, pueden ser producidos también según otro procedimiento, el cual, no obstante, es menos ventajoso. En este modo de procedimiento no se parte de hilos y de fibras acabados, sino de soluciones alcalinas de las poliaciloxalamidrazonas. Estas soluciones son hiladas en un baño el cual, además de los ácidos y/o las sales necesarias para la formación del hilo, contiene el compuesto metálico en forma disuelta. En este caso, el tratamiento de los hilos de poliaciloxalamidrazona ya se inicia durante su formación.

Los hilos y fibras producidos según el procedimiento del invento son tanto más difícilmente inflamables cuanto más cantidad de metal contienen. Los hilos y fibras que poseen un contenido mínimo de metal característico para cada metal son incluso ininflamables según la norma DIN 53.966. Este contenido mínimo de metal se encuentra, en el caso de los hilos de politereftaloiloxalamidrazona, en el margen de 4 a 5% en peso. Por ejemplo, el contenido mínimo de zinc es de aproximadamente 5% en peso, el contenido mí-

nimo de estaño es de aproximadamente 3,5% en peso, y el contenido mínimo de calcio es de aproximadamente 4% en peso. Los contenidos mínimos necesarios de metal en el caso de hilos de polifumaroiloxalamidrazona se corresponden con los valores medidos para los hilos de politereftaloiloxalamidrazona. Hilos y fibras cuyo contenido mínimo se encuentra entre 3,5 hasta 8% en peso y el límite de saturación, no sólo son "ininflamables" en el sentido de la norma DIN 53.906, sino que resisten sin daño también a la acción más larga de llamas. Por consiguiente, de acuerdo con el procedimiento del invento se producen preferiblemente hilos y fibras con un contenido de metal de 3,5% hasta el límite de saturación.

Los hilos y fibras difícilmente inflamables o ininflamables producidos según el procedimiento del invento poseen buenas propiedades textiles. Pueden ser transformados sin dificultades en hilos hilados, hilos hilados mixtos de fibras cortadas, tejidos de telar, tejidos de punto, velos, etc. En general, los valores de resistencia y los valores de alargamiento de hilos con un contenido de metal de aproximadamente 15 hasta 50% en peso son menores sólo en aproximadamente 10 hasta 20%, que los valores de los correspondientes hilos de poliaciloxalamidrazona. Hilos con menor contenido de metal poseen resistencias y alargamientos sólo un poco más pequeños que los correspondientes hilos de poliaciloxalamidrazona. De acuerdo con el procedimiento del invento se puede producir, por ejemplo, un hilo de politereftaloiloxalamidrazona con un contenido de zinc de 15% en peso, cuya resistencia en seco es de 17 Bka, cuyo alargamiento en seco es

de 15%, cuya resistencia en húmedo es de 6 Rkm, cuya alargamiento en húmedo es de 8 hasta 16%, y cuya resistencia relativa en forma de lazos es de 75%.

5 Los hilos y fibras producidas de acuerdo con el procedimiento del invento poseen un color propio intenso dependiente del metal combinado en cada caso, que hace innecesaria una coloración ulterior. Sin embargo, también es posible matizar posteriormente los hilos y fibras con los colorantes usuales, tales como por ejemplo colorantes en dispersión, colorantes complejos con metales, colorantes sustantivos, básicos o ácidos. Los hilos y fibras que poseen los metales zinc, estaño, cadmio, bario, calcio y estroncio son de color naranja hasta pardo. Los que contienen compuestos de antimonio son rojos, y los que contienen tántalo son de color naranja amarillo.

10

15

Ejemplos 1 hasta 14. En los ejemplos 1 hasta 14 se utilizó un hilo de poliaciloxalamidrazona que había sido producido de acuerdo con el siguiente procedimiento.

20 Por agitación durante aproximadamente 2 horas de 8 partes en peso de politereftalofloxalamidrazona, 6 partes en peso de hidróxido de potasio, 86 partes en peso de agua y 0,45 partes en peso de una amina de grasa de coco etoxilado a la temperatura ambiente, se obtuvo una solución que, después de filtrar y de ventilar, tenía una viscosidad de 9,5 segundos de caída de bola. Esta masa de hilatura fue hilada en una solución acuosa al 20% de cloruro de amonio a 30°C. El hilo de politereftalofloxalamidrazona obtenido poseía los siguientes datos textiles:

25

Título total: 190 dtex.; resistencia en seco: 20,0 Rkm; alargamiento en seco: 20,0%; resistencia en húmedo:

30

8,5 Hkm.; alargamiento en húmedo: 23,0%.

5 El hilo de politereftalciloxalamidrazona fue sumergido a continuación en la solución de un compuesto metálico. Las condiciones de ensayo y los resultados están representados en la Tabla 1.

La determinación de la inflamabilidad tiene lugar de acuerdo con la norma DIN 53.906.

10 Ejemplos 15 y 16. En los ejemplos 15 y 16 se utilizó un hilo de polifumaroiloxalamidrazona que se había obtenido por hilatura de una solución de 8 partes en peso de polifumaroiloxalamidrazona, 6 partes en peso de hidróxido de potasio y 86 partes en peso de agua en una solución acuosa al 20% en peso de cloruro de amonio a 30°C. El hilo de polifumaroiloxalamidrazona obtenido poseía las siguientes propiedades textiles:

15 Resistencia en seco: 4,5 Hkm; alargamiento en seco: 1,5%; Resistencia en forma de lazos absoluta: 5,4 Hkm; valor de hinchamiento: 67%.

20 Los hilos de polifumaroiloxalamidrazona fueron sumergidos a continuación en la solución de un compuesto metálico. Las condiciones de ensayo y los resultados están representados en la Tabla 2.

25

Tabla 1

Ejemplo número	Compuesto metálico	Disolvente	Concentración % en peso	Tiempo horas	Cantidad de metal absorbido, % en peso	Propiedades del hilo según la norma DIN 53906
1	$\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Agua	20	48	34,5	Ininflamable
2	$\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Solución acuosa al 2,5% de NH_4Cl	34	60,1	12	Ininflamable
3	$\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Etanol	5	24	16,2	Ininflamable
4	ZnCl_2	NH_4OH 2N	10	48	21,5	Ininflamable
5	ZnCl_2	NH_4OH 2N	20	64	36,5	Ininflamable
6	ZnCl_2	NH_4OH 2N	23	0,75	5,1	Ininflamable
7	CaCl_2	NH_4OH 2N	20	72	49,0	Ininflamable
8	$3\text{CaSO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	NH_4OH 2N	20	48	29,4	Ininflamable
9	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	Agua	Saturada	24	15,5	Ininflamable
10	$\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	NH_4OH 2N	10	29	12,5	Ininflamable
11	CaO	Agua	Saturada	24	12	Ininflamable
12	CaCl_2	NH_4OH 2N	16	0,5	6,1	Ininflamable
13	$\text{Sr}(\text{OH})_2$	Agua	Saturada	29	11,8	Ininflamable
14	TaCl_5	DMP	5	48	5,4	Ininflamable

6.4.70

Tabla 2

Ejemplo número	Compuesto metálico	Disolvente	Concentración % en peso	Tiempo horas	Cantidad de metal absorbida, % en peso	Propiedades del hidrato según la norma DIN 53.906
15	ZnCl ₂	NH ₄ OH 2N	10	24	21,7	Ininflamable
16	3 CaSO ₄ ·8H ₂ O	NH ₄ OH 2N	10	24	27,5	Ininflamable

Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana el 2 de Mayo de 1969, bajo el número P 19 22 335.9, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- REIVINDICACIONES -

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:

10 18.- Procedimiento para la producción de hilos y fibras difícilmente inflamables a base de poliaciloxalamidrazona, caracterizado porque hilos y fibras de poliaciloxalamidrazonas que, en calidad de componentes ácido, contienen el radical tereftaloilo y/o el radical fumaroilo, son
15 tratadas con la solución de uno o varios compuestos de los metales zinc, estaño, cadmio, bario, estroncio, calcio, antimonio y tántalo.

20 29.- Procedimiento para la producción de hilos y fibras difícilmente inflamables a base de poliaciloxalamidrazona.

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

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

Madrid, 10 ABR. 1970

F.A.
Albano de Albano de
Por favor: Albano de