

COR G // DOIF

PATENTE DE INTRODUCCION

Ref: ICI CASE F.19727.

428558

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para preparar poliamidas lineales sintéticas formadoras de fibras de elevado peso molecular.

=====

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad británica, residente en Imperial Chemical House, Millbank, London, S.W.1., Inglaterra.

=====

El presente invento se refiere a la estabilización de poliamidas lineales sintéticas formadoras de fibras, de elevado peso molecular, y de un modo más particular para que no se vean perjudicadas sus propiedades por la acción del calor y el oxígeno.

5



Las poliamidas lineales sintéticas, v.g., polihexametileno adipamida, se utilizan ampliamente en la fabricación de productos textiles y otros productos, por ejemplo hilados, te-
las y cordones para neumáticos, que son notables por sus
5 atractivas propiedades que comprenden gran resistencia, v.g.,
una gran tenacidad.

Se han hecho numerosas proposiciones para incorporar pequeñas cantidades de sales de cobre, tanto inorgánicas como orgánicas, en la poliamida, para evitar o aliviar el efecto
10 del calor, la luz y el oxígeno.

Así, la patente Británica nº 722.724, describe la adición de 10 a 300 partes por millón de cobre en forma disuelta y 1000 a 5000 partes por millón de un compuesto halogenado, v.g., yoduro sódico o potásico; las sales de cobre menciona-
15 das no comprenden borato de cobre. El presente invento se basa en la observación de que los boratos de cobre son más eficaces como estabilizadores junto con los haluros que, v.g. el acetato de cobre (que se relaciona, inter alia, en la patente citada) puesto que se necesita menos haluro para obtener el
20 mismo efecto estabilizador. De hecho, una proporción de yoduro, correspondiente a una cantidad de 50 a 600 partes por millón de yoduro (calculado sobre el peso de la poliamida) es con frecuencia suficiente. Esta cantidad es menor que el mínimo descrito en la patente citada. La reducción del yoduro
25 ofrece los efectos beneficiosos de reducir la tendencia que tiene la poliamida a gelificarse y de evitar o reducir al mínimo la descoloración que suele ocurrir cuando el hilo de poliamida se somete a un tratamiento con vapor de agua, por ejemplo en la fijación por vapor de agua. El yoduro puede
30 añadirse en forma de un yoduro de metal alcalino, metal alcal-



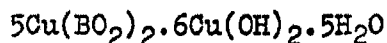
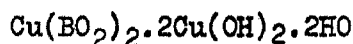
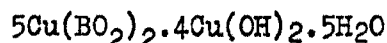
linoterreo o amonio o un hidroyoduro de una base orgánica, de
finida como una amina alifática, alicíclica, aralquílica o
heterocíclica que tiene una presión de vapor inferior a una
atmósfera a 100°C o un yoduro de amonio cuaternario derivable
5 de dicho hidroyoduro. Los boratos de cobre son, además, mu-
cho más estables al calor que las sales de cobre de ácidos
orgánicos.

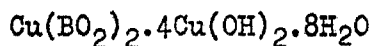
Por consiguiente, este invento se refiere a poliamidas
lineales sintéticas formadoras de fibras de elevado peso mole
10 cular donde se han incorporado de 5 a 300 partes por millón
de cobre en forma de borato de cobre y de 50 a 2000 partes
por millón de yodo, o las partes equivalentes por millón de
bromo o cloro, en forma de un haluro de amonio o metal, inor
gánico, o el hidrohhaluro de una base orgánica, según se ha
15 definido anteriormente, o un haluro de amonio cuaternario de-
rivable de dicho hidrohhaluro orgánico, basándose las partes
por millón en el peso de la poliamida.

El invento comprende el hilo hilado a partir de las
poliamidas citadas.

20 Es preferible que la cantidad de cobre sea del orden
de 5 a 100 partes por millón. Convenientemente, la proporción
de halógeno puede ser del orden de 250 a 1000 partes por mi-
llón.

Como ejemplos de borato de cobre se citan el metabora-
25 to $\text{Cu}(\text{BO}_2)_2$, el tetraborato CuB_4O_7 y los boratos básicos de
las fórmulas siguientes:



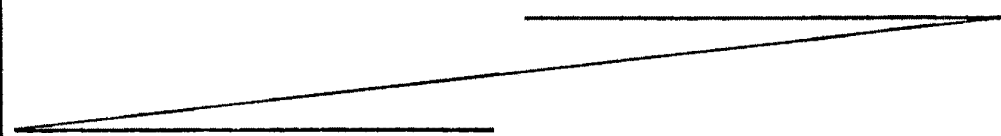


5 El haluro puede ser, v.g. yoduro de sodio, yoduro de litio, yoduro de potasio, bromuro de sodio, bromuro de magnesio, yoduro estannoso, yoduro de cinc, yoduro de plomo, yoduro de hexametilendiamonio, hidrocloreuro de tri-n-butilamina o bromuro de tetra-n-propilamonio.

10 El borato de cobre y haluro pueden incorporarse en la poliamida en cualquier etapa de su elaboración; así, pueden mezclarse con las materias primas de poliamida antes de que comience la polimerización, o pueden introducirse durante el proceso de polimerización o se pueden añadir a la poliamida acabada, por ejemplo espolvoreándolo sobre los trocitos de poliamida y fundiendo esta última. El borato de cobre puede añadirse como tal o formarse in situ, v.g. a partir de sulfato de cobre y borax, y a partir de acetato cúprico y perborato potásico.

15 Además del borato de cobre y el haluro, se pueden añadir opcionalmente a la poliamida un oxiaácido de fósforo, o una sal de metal alcalino o de metal alcalinoterreo del mismo. En general es apropiada una cantidad de 0,01 % a 1,0 % (calculado sobre la poliamida), v.g. 0,25 % de dihidrógeno ortofosfato sódico o el propio ácido ortofosfórico o ácido fosforoso.

25 A continuación se da una relación de ejemplos de poliamidas lineales de elevado peso molecular (cuya expresión ha de entenderse que comprende interpoliamidas) junto con materias primas apropiadas.





	Poliamida	Materia Prima
5	polihexametilensebacamida	sebacato de hexametilendiamonio
	polihexametilenadipamida	adipato de hexametilendiamonio
	polioctametilenadipamida	adipato de octametilendiamonio
	polidecacetilensebacamida	sebacato de decametilendiamonio
	polipentametilensebacamida	sebacato de pentametilendiamonio
10	polidodecacetilenadipamida	adipato de dodecacetilendiamonio
	poli-epsilon-caprolactama	epsilon-caprolactama
	ácido poli-omega-aminoundecanóico	ácido omega-aminoundecanóico
	poli-m-xililenadipamida	adipato de m-xililendiamonio
15	polihexametilenisoptalamida	isofталato de hexametilendiamonio

También se pueden mencionar las interpoliamidas derivadas de las materias primas siguientes:

- (1) adipato de hexametilendiamonio y epsilon-caprolactama
- (2) adipato de hexametilendiamonio y sebacato de hexametilendiamonio
- (3) adipato de hexametilendiamonio e isofталato de hexametilendiamonio
- (4) tereftalato de hexametilendiamonio y tereftalato de dodecacetilendiamonio
- (5) las sales de hexametilendiamina, ácido adípico y ácido 1,4-difeniladípico.

Se pueden incorporar en las poliamidas, si se desea, adyuvantes clásicos tales como tintes, pigmentos, formadores de tintes, plastificantes, deslustrantes y resinas, en cualquier etapa conveniente de su elaboración.



Los ejemplos que siguen, donde las partes se indican en peso tienen por finalidad ilustrar, pero no restringir, el invento.

EJEMPLO 1

5 Se disolvieron 8000 partes de adipato de hexametilendiamonio en 3000 partes de agua en un autoclave bajo atmósfera de nitrógeno. Se añadieron 0,982 partes de metaborato de cobre y 5,4 partes de yoduro de potasio y el autoclave cerrado se calentó a 210°C durante una hora y media cuando la presión se elevó a 16,67 atmósferas. La temperatura se elevó
10 adicionalmente a 245°C durante la hora siguiente mientras se mantenía la presión a 16,67 atmósferas por medio de una válvula de descarga. La temperatura se elevó adicionalmente a 280°C durante la hora siguiente soltándose gradualmente la
15 presión hasta que se redujo a una atmósfera. La temperatura se mantuvo durante media hora más.

 La poliamida resultante se hiló en fundido en un hilado que comprendía 140 filamentos, cuyo hilado se estiró a 5,6 veces su longitud original, teniendo entonces un denier total
20 de 840. El análisis demostró la presencia de 60 partes por millón de cobre y 600 partes por millón de yodo. La carga de rotura era de 6,5 kg. Después de calentar a 225°C durante 30 minutos al aire, la carga de rotura era de 5,6 kg, que corresponde a una "retención de resistencia al calor" del 86 %.
25 Cuando el cobre se añade en forma de acetato esta cifra alcanza solamente el 82 %.

 La tendencia de la poliamida hacia la gelificación se mide a 290°C mediante el "Techne Gel Timer" que se describe en las páginas 251-260 del volumen 45, 1962, de la revista
30 de la Oil & Colour Chemist Association; cuanto mayor es el



tiempo tanto mayor es la tendencia hacia la gelificación. El tiempo de gelificación para el hilado anterior es de 980 minutos, mientras que un hilado similar obtenido utilizando el cobre en forma de acetato da un tiempo de tan solo 540 minutos.

5

EJEMPLO 2

Se repitió el ejemplo 1 salvo que el cobre se añadió en forma de borato básico $5\text{Cu}(\text{BO}_2)_2 \cdot 4\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

10

La poliamida obtenida se hiló en fundido en un hilado de 120 filamentos que se estiró a 3,5 veces su longitud original y entonces tenía un denier total de 120. Al someter a pruebas el hilado, demostró tener una retención de resistencia al calor del 94 % y un tiempo de gelificación de 1282 minutos.

EJEMPLO 3

15

Se repitió el ejemplo 2 a excepción de que el cobre se añadió en forma del borato básico $\text{Cu}(\text{BO}_2)_2 \cdot 4\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. La retención de la resistencia al calor era de 96 % y el tiempo de gelificación de 1004 minutos.

EJEMPLO 4

20

Se repitió el ejemplo 2 pero añadiéndose el cobre en forma de acetato de cobre acompañado por el equivalente estequiométrico de decahidrato de tetraborato sódico. Las cifras resultantes obtenidas de retención de resistencia al calor y tiempo de gelificación eran del 100 % y 109 minutos, respectivamente.

25

EJEMPLO 5

30

Se disolvieron 8000 partes de adipato de hexametilendiamonio en 3000 partes de agua en un autoclave bajo atmósfera de nitrógeno. Se añadieron 1,32 partes de acetato cúprico, 5,4 partes de yoduro potásico, 0,706 partes de borax (de-



cahidrato de tetraborato sódico) y 30 partes de ácido acético y el autoclave cerrado se calentó a 210°C durante una hora y media cuando la presión alcanzó 16,67 atmósferas. La temperatura se elevó adicionalmente a 245°C durante la hora siguiente mientras la presión se mantenía a 16,67 atmósferas por medio de una válvula de descarga. La temperatura se elevó adicionalmente a 280°C durante la hora siguiente, soltándose la presión gradualmente hasta que se redujo a una atmósfera. La temperatura se mantuvo durante media hora más.

La poliamida resultante se hiló en fundido en un hilado que comprendía 20 filamentos, que se estiró a 5,0 veces su longitud original teniendo entonces un denier total de 120. La poliamida contenía 60 partes por millón de cobre, 22 partes por millón de boro y 600 partes por millón de yodo. La carga de rotura era de 762 gramos. Después de calentar a 225°C durante 30 minutos al aire, la carga de rotura era de 656 gramos, que corresponde a un porcentaje de retención de la resistencia de 86,5. En ausencia del borax la retención de la resistencia era tan solo del 73 %.

EJEMPLO 6

Se repitió el ejemplo 5 con solamente 0,353 partes de borax en lugar de 0,706 partes. Esto corresponde a 11 partes por millón de boro en la poliamida resultante. La carga de rotura era de 792 gramos. Después de calentar a 225°C al aire durante 30 minutos la carga de rotura era de 618 gramos, correspondiendo a una retención de la resistencia del 78 %.

EJEMPLO 7

Cuando se repitió el ejemplo 5 con 1,06 partes de borax en lugar de 0,706 partes, correspondientes a 33 partes por millón de boro en la poliamida resultante, la retención



de la resistencia era del 85 %.

EJEMPLO 8

5 Se preparó una poliamida y se hiló como en el ejemplo 5 a excepción de que en lugar del borax se emplearon 1,939 partes de tetrahidrato de metaborato sódico ($\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). La carga de rotura del hilo era de 803 gramos. Después de calentar a 225°C durante media hora, la carga de rotura era de 662 gramos, correspondiente a una retención de la resistencia del 83%.

EJEMPLO 9

10 Se preparó una poliamida y se hiló como en el ejemplo 5 utilizando 3,54 partes de borato de cobre básico (que contenía un 20 % de trióxido de boro y un 22 % de óxido cúprico) y 5,4 partes de yoduro potásico. La carga de rotura era de 796 gramos. Después de calentar a 225°C durante media hora al aire la carga de rotura era de 671 gramos, correspondiendo a una retención de la resistencia al calor del 84 %.

EJEMPLO 10

20 Se repitió el ejemplo 5 a excepción de que el boro se añadió en forma de ácido bórico. Se obtuvo una cifra del 81% de retención de la resistencia.

EJEMPLO 11

25 Se repitió el ejemplo 5 a excepción de que se emplearon 8,1 partes de yoduro potásico en lugar de 5,4 partes. El hilado resultante de la poliamida tenía una retención de la resistencia del 84 % cuando se calentó.

EJEMPLO 12

Se repitió el ejemplo 5 a excepción de que el yoduro potásico se reemplazó por 6,1 partes de yoduro de hexametilendiamonio. La retención de la resistencia fué del 84 %.



EJEMPLO 13

Se repitió el ejemplo 5 a excepción de que el yoduro potásico se reemplazó por 6,1 partes de yoduro estannoso. La retención de la resistencia fué del 83 %.

5

EJEMPLO 14

Se repitió el ejemplo 5 a excepción de que el yoduro potásico se reemplazó por 5,3 partes de bromuro de sodio. Se obtuvo una buena retención de la resistencia.

- N O T A -

10

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, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLIAMIDAS LINEALES SINTÉTICAS FORMADORAS DE FIBRAS DE ELEVADO PESO MOLECULAR; caracterizándose por lo siguiente:

15

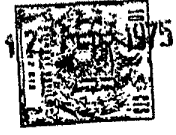
20

1ª.- Procedimiento para preparar poliamidas lineales sintéticas formadoras de fibras de elevado peso molecular, caracterizado porque se incorpora de 5 a 300 partes por millón de cobre en forma de un borato de cobre y de 50 a 2000 partes por millón de yodo, o las partes equivalentes por millón de bromo o cloro, en forma de un haluro metálico ó de amonio, inorgánico, ó el hidroháluro de una base orgánica, o un haluro de amonio cuaternario derivable de dicho hidroháluro orgánico, calculándose las partes por millón tomando como base el peso de la poliamida.

25

30

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-



rizado porque se incorpora de 5 a 100 partes por millón de co
bre.

5 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
rizado porque se incorpora de 250 a 1000 partes por millón de
yodo, o las partes equivalentes por millón de bromo o cloro.

4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindica-
ciones 1 a 3, caracterizado porque la poliamida es polihexame
tilenadipamida.

10 5ª.- Procedimiento para preparar poliamidas lineales
sintéticas formadoras de fibras de elevado peso molecular,
tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Me-
moria.

Esta Memoria consta de 11 hojas, escritas a máquina
por una sola cara.

15

Madrid 12 FEB. 1975

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

L. GONZALEZ ACEVEDO Y MOJER

En p. Firmado: L. Costa Fernández