

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 720 579**

51 Int. Cl.:

C08G 69/28	(2006.01)
C08L 77/02	(2006.01)
C08L 77/06	(2006.01)
D01F 1/10	(2006.01)
D01F 6/60	(2006.01)
C08K 5/42	(2006.01)
C08G 69/16	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.10.2015 PCT/IB2015/001764**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **09.06.2016 WO16087913**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.10.2015 E 15791354 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2019 EP 3227375**

54 Título: **Método para proporcionar resistencia al amarilleamiento en artículos de poliamida, y artículos de poliamida obtenidos a partir de este método**

30 Prioridad:

03.12.2014 WO PCT/IB2014/002653

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.07.2019

73 Titular/es:

**RHODIA POLIAMIDA E ESPECIALIDADES LTDA (100.0%)
Av. Maria Coelho Aguiar 215, Bloco B - 1º andar,
Parte 1 - Jardim Sao Luiz
Sao Paulo - SP, BR**

72 Inventor/es:

**BONALDI, RENATA, REDONDO;
GORESCU, GABRIEL;
CANOVA, THOMAS, GONZAGA y
DOS SANTOS, EVERTON, FERREIRA**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 720 579 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para proporcionar resistencia al amarilleamiento en artículos de poliamida, y artículos de poliamida obtenidos a partir de este método

Campo de la invención

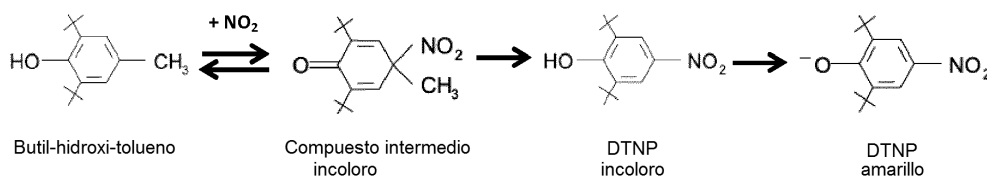
5 La presente invención se refiere, en general, a un método para proporcionar resistencia al amarilleamiento en artículos de poliamida durante el almacenamiento. Más específicamente, la presente invención describe un método para obtener artículos de poliamida blancos a prueba del amarilleamiento fenólicos, tales como fibras, hilos, filamentos y artículos textiles fabricados a partir de los mismos, añadiendo un reactivo sulfonado durante la polimerización y/o durante la formación de artículo de poliamida a partir de una poliamida fundida, tal como la hilatura en masa fundida y/o durante la conversión del artículo de poliamida mediante texturización.

Técnica anterior

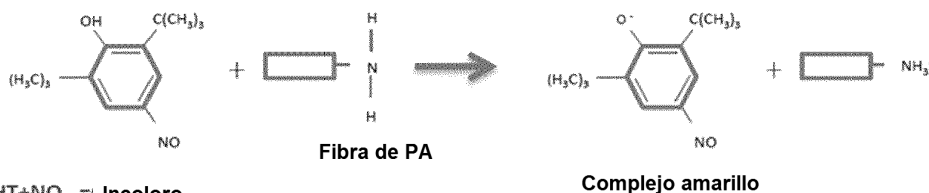
15 El interés comercial en las poliamidas, particularmente a base de fibras e hilos utilizados en géneros textiles, tales como ropa interior, ropa deportiva, ropa de ocio y ropa de dormir, se ha incrementado ampliamente debido a sus ventajas en este campo, tales como las propiedades de fácil cuidado, secado rápido, alta durabilidad, resistencia a la abrasión, absorción de humedad equilibrada, buena elasticidad, ligereza, confort y suavidad. Sin embargo, las fibras de poliamida adolecen típicamente de una falta de resistencia al amarilleamiento provocado durante el almacenamiento y transporte del material textil.

20 Diversos estudios han explicado el fenómeno del amarilleamiento. De acuerdo con Dörfler, C (DÖRFLER, C. Yellowing on polyamide: Reasons and prevention. Melliand International. septiembre 2008, Vol. 14, Nº 4 páginas 248-250), el amarilleamiento por almacenamiento es más precisamente un amarilleamiento fenólico, provocado por la reacción de óxidos de nitrógeno, entre otros gases del aire, con sustancias fenólicas presentes en los materiales de almacenamiento y transporte. De hecho, las sustancias fenólicas se utilizan como antioxidantes en materiales de embalaje, tales como películas, espumas y adhesivos.

25 El material de embalaje plástico, tal como polietileno, contiene hidroxitolueno butilado (BHT) como antioxidante y conservante anti-envejecimiento. Este agente antioxidante (BHT) en las láminas de polietileno provoca la aparición de un color amarillo en el artículo de poliamida en contacto con la lámina, cuando se expone a gases de óxido de nitrógeno (NO_x) del entorno de fuentes como la contaminación del aire, las emisiones del motor de remolque y hornos de gas. Esta interacción produce el compuesto denominado 2,6-di-terc.-butil-4-nitrofenol (DTNP), la principal fuente de amarilleamiento fenólico, de acuerdo con las siguientes etapas descritas en Amarelamento com antioxidants. Química Têxtil. Septiembre 2005, Nº 80 páginas 28-35.



Los grupos amino (NH₂) terminales de la poliamida reaccionan con el DTNP incoloro capturando el átomo de hidrógeno del grupo OH del DTNP incoloro, formando un grupo NH₃⁺ terminal de poliamida. El DTNP resultante se ioniza y se vuelve amarillo, provocando con ello el amarilleamiento en el artículo de poliamida.



35 De acuerdo con Litherland, A (LITHERLAND, A y YOUNG, TC. Phenolic yellowing of textiles during storage. Parte 1 - Occurrence, characterization and causes. JSDC. julio/agosto de 1983 Vol. 99, páginas 201-207), el amarilleamiento de los materiales textiles durante el almacenamiento es un problema común y pueden estar implicados muchos mecanismos químicos diferentes, dependiendo de la naturaleza de los textiles, tintes, acabados, materiales de embalaje y posibles sustancias contaminantes. Además de ello, el manuscrito también describe que un método para

prevenir el amarilleamiento podría ser evitar la alcalinidad residual en el tejido a partir de la cual se hacen las prendas.

5 La alcalinidad residual es común en los tratamientos textiles y se debe a compuestos químicos externos utilizados en la tinción, el blanqueo, el desengrasado y el acabado, pero no está relacionada con los grupos amino terminales presentes en la estructura de poliamida. Evitar la alcalinidad residual es suficiente para fomentar el no amarilleamiento de artículos textiles, tales como el algodón y el poliéster, pero no evita el amarilleamiento fenólico en la poliamida durante el almacenamiento. Incluso si se evita la alcalinidad residual provocada por compuestos externos, se observa aún el amarilleamiento fenólico "intrínseco" debido al contacto directo entre la poliamida y el material de almacenamiento que contiene BHT.

10 Además, el uso de productos químicos que contienen compuestos fenólicos durante el procesamiento de la poliamida también puede aumentar la propensión al amarilleamiento fenólico en los artículos de poliamida durante el almacenamiento y el transporte. Ejemplos de productos químicos que se aplican a la poliamida durante el procesamiento y pueden contener compuestos fenólicos son antioxidantes, lubricantes, agentes suavizantes, acabados de hilatura, auxiliares de procesamiento y aditivos.

15 Este tipo de amarilleamiento fenólico intrínseco de la poliamida constituye un nuevo desafío para la industria textil.

20 El enfoque más común para contrarrestar este problema es tratar el tejido textil y los artículos con sales de ácido aril-alquil-sulfónico durante los tratamientos de acabado por impregnación y agotamiento, tal como se ilustra en la Publicación de Solicitud de Patente de EE.UU. 2009/0249555. Los inconvenientes de este enfoque son la necesidad de una etapa de procesamiento adicional, que implica un alto consumo de agua, energía y tiempo, lo que aumenta significativamente los costos y afecta al medio ambiente. Una desventaja adicional de este enfoque es el hecho de que el propio hilo de poliamida no está protegido en las fases previas de la cadena de fabricación, tales como la formación, el procesamiento, el almacenamiento y el transporte de los hilos de poliamida, antes de la formación del tejido.

25 Otro enfoque descrito en el documento WO 2011/076085 es añadir alrededor de 0,7% de anhídrido dicarboxílico, tal como anhídrido succínico, durante la fase de extrusión de la fibra de poliamida. Sin embargo, el uso de este tipo de reactivo afecta a las condiciones de procesamiento de la extrusión, porque provocan una caída significativa en la viscosidad del polímero, al reducir el peso molecular y liberar moléculas de agua. Además, se requieren condiciones especiales de secado y vacío con el fin de mejorar la procesabilidad. Por último, pero no menos importante, el documento anterior está destinado a artículos textiles teñibles, para los cuales los requisitos en términos de resistencia al amarilleamiento son menores que los necesarios para las fibras de poliamida blanca. De hecho, las poliamidas teñidas son menos propensas al amarilleamiento porque generalmente están presentes menos grupos amino (cuando se tiñen con tintes ácidos) y el color enmascara el amarilleamiento.

35 Una solución radical adicional para superar el problema del amarilleamiento sería reemplazar los antioxidantes fenólicos utilizados en los materiales de embalaje por equivalentes no fenólicos. Sin embargo, es poco probable que esta alternativa suceda debido a los costos extremadamente altos que implica el reemplazo de los antioxidantes. Esta solución también pertenece a los fabricantes intermedios, por lo tanto, fuera del control de la industria textil.

40 La Publicación de Solicitud de Patente de EE.UU. 2011/0196093 describe un método para polimerizar un monómero para formar una poliamida que tiene un ácido sulfoisoftálico incorporado en la misma. Este ácido sulfoisoftálico se utiliza como agente bloqueador de manchas para aumentar la resistencia a las manchas de los artículos formados a partir de poliamida, a través de la mejora de la capacidad de lavado para eliminar las manchas procedentes de, por ejemplo, vino y café. La eliminación más fácil se logra durante los tratamientos de lavado en el hogar. La fuente de la mancha aquí no es la presencia de compuesto BHT en el material de embalaje en contacto con la poliamida y, por lo tanto, es diferente del amarilleamiento fenólico. Además, el documento anterior está destinado a artículos textiles teñibles, para los cuales los requisitos en términos de resistencia al amarilleamiento son menores que los necesarios para las fibras de poliamida blancas.

45 La patente de Estados Unidos 3.846.507 describe un procedimiento para producir una poliamida formadora de fibras que tiene una receptividad de colorante básica mejorada y una receptividad de colorante ácido reducida polimerizando en masa fundida sulfonato de ácido 3,5-bencenodicarboxílico sódico con monómeros de poliamida o extruyendo en masa fundida una poliamida que contiene este sulfonato de ácido 3,5-bencenodicarboxílico sódico con una poliamida virgen. La aplicación prevista es claramente hilos teñibles que no tienen las mismas especificidades que las fibras blancas tal como se explicó anteriormente.

50 A la vista de lo anterior, todavía existe la necesidad de proponer un método para proporcionar resistencia al amarilleamiento en artículos de poliamida, que no están destinados a teñirse (artículos de poliamida blancos), para los cuales el requisito de resistencia al amarilleamiento es mayor. Los artículos de poliamida teñidos tienen casi la

mitad de los grupos amino terminales originales ya bloqueados por el colorante ácido, lo que reduce significativamente la tendencia al amarilleamiento fenólico.

De hecho, no existe una solución para evitar el amarilleamiento fenólico debido al contacto directo de la poliamida con el material de embalaje de plástico, que contiene compuestos fenólicos, tales como hidroxitolueno butilado (BHT), antes de la formación del tejido y los artículos de poliamida. Los únicos métodos existentes previenen el amarilleamiento proveniente de la alcalinidad residual de los compuestos externos, pero no son aplicables a la poliamida ni implican etapas adicionales del proceso que disminuyen la procesabilidad. La solución proporcionada por la presente invención es, además, rentable y respetuosa con el medio ambiente, ya que evita el alto consumo de agua, tiempo y energía asociados con los tratamientos textiles y los tratamientos de desechos que normalmente se encuentran en la industria.

Breve descripción de la invención

A la vista de lo anterior, la presente invención proporciona un método para proporcionar resistencia al amarilleamiento fenólico en artículos de poliamida blancos sometidos a contacto con material de envasado de plástico que contiene compuestos fenólicos, tal como hidroxitolueno butilado (BHT). Dicho método comprende al menos las siguientes etapas:

- a. Polimerización de al menos un monómero para obtener una poliamida en forma de masa fundida, gránulo o polvo,
- b. formación del artículo de poliamida a partir de la masa fundida, gránulo o polvo de poliamida,
- c. opcionalmente, conversión del artículo de poliamida utilizando el proceso de texturización,

en donde se realiza la etapa c. y se introduce un reactivo sulfonado durante la etapa a. y la etapa c., introduciendo el reactivo sulfonado durante la etapa a. y/o b. y/o c., con el fin de proporcionar resistencia al amarilleamiento fenólico al artículo de poliamida blanco obtenido cuando está en contacto con material de envasado plástico que contiene compuestos fenólicos, tal como hidroxitolueno butilado (BHT).

También, la invención consiste en el uso de un reactivo sulfonado en un procedimiento para producir un artículo de poliamida blanco, que comprende al menos las siguientes etapas:

- a. Polimerización de al menos un monómero para obtener una poliamida en forma de masa fundida, gránulo o polvo,
- b. formación del artículo de poliamida a partir de la masa fundida, gránulo o polvo de poliamida,
- c. opcionalmente, conversión del artículo de poliamida utilizando el proceso de texturización,

en donde el reactivo sulfonado se introduce durante la etapa a. y/o b. y/o c., con el fin de proporcionar resistencia al amarilleamiento fenólico al artículo de poliamida blanco obtenido cuando está en contacto con material de envasado plástico que contiene compuestos fenólicos, tal como hidroxitolueno butilado (BHT).

Todas las realizaciones y definiciones preferidas que se describen a continuación para el método pueden aplicarse directamente al uso anterior de acuerdo con la invención.

La invención también proporciona un artículo de poliamida blanco resistente al amarilleamiento fenólico obtenido a partir del método anterior.

Descripción detallada de la invención

Definiciones

La expresión "material de embalaje de plástico" significa bolsas, saquitos, tapas, tapas de protección, botellas, frascos, barriles, etiquetas, materiales de envoltura y relleno, cubiertas, cajas, estuches, vasos de precipitados o recipientes de plástico, tales como poli(tereftalato de etileno) (PETE), polietileno de alta densidad (HDPE), poli(cloruro de vinilo) (PVC), polietileno de baja densidad (LDPE), polipropileno (PP), poliestireno (PS) y mezclas de los mismos.

La expresión "artículo de poliamida" se refiere a "fibra de poliamida", que es la expresión genérica que significa la composición de materia prima de un artículo textil y que incluye fibras cortadas, filamentos e hilos; pero también se refiere a cualquier borra o cualquier composición textil hecha de fibra de poliamida, especialmente tejidos y/o prendas de vestir. La expresión "artículo de poliamida" también puede referirse a cualquier gránulo o polvo que puede utilizarse para producir artículos extrudidos, inyectados o moldeados.

La expresión "artículos de poliamida blancos" significa artículos de poliamida que aparecen blancos para un espectador medio en condiciones estandarizadas. Se entiende que cumple el requisito siguiente:

Un artículo de poliamida se define comercialmente como blanco por los expertos en la técnica si muestra un índice de blancura (WI, por sus siglas en inglés) de al menos 130, medido por el método estándar CIE L*a*b* (CIE estándar 15: 2004 de la "Comisión Internationale de l'éclairage"). En este método, el artículo de poliamida se evalúa utilizando un espectrofotómetro o un colorímetro, y el índice de blancura (WI) se mide considerando la fórmula:

$WI(D65/10^\circ) = Y + 800 (0,3138-x) + 1700 (0,3310-y)$, en que D65 se refiere al tipo de iluminante, 10° se refiere al ángulo de observación e Y, x e y se refieren a las coordenadas de cromaticidad. Se pueden utilizar otras metodologías menos comunes para evaluar la blancura de los artículos de poliamida, tales como las metodologías de Hunter, Berger, Ganz y Stenby.

- 5 De acuerdo con la presente invención, la blancura de los artículos de poliamida resistentes al amarilleamiento es al menos 140, medida por la metodología CIE $L^*a^*b^*$. A modo de comparación, la blancura de un artículo de poliamida de color crudo (nombre que se da a los artículos de poliamida destinados a ser teñidos) es comúnmente < 90 , medida por la misma metodología.

10 En la siguiente descripción, los términos fibra, hilo y filamento pueden utilizarse indistintamente sin cambiar el significado de la invención.

Método y uso para proporcionar resistencia al amarilleamiento fenólico en artículos de poliamida blancos

La presente invención se refiere al uso de un reactivo sulfonado en un procedimiento para producir artículos de poliamida blancos, que comprende al menos las siguientes etapas:

- 15 a. Polimerización de al menos un monómero para obtener una poliamida en forma de masa fundida, gránulo o polvo.
 b. formación del artículo de poliamida a partir de la masa fundida, gránulo o polvo de poliamida,
 c. opcionalmente, conversión del artículo de poliamida utilizando el proceso de texturización,

20 en donde un reactivo sulfonado se introduce durante la etapa a. y/o b. y/o c, con el fin de proporcionar resistencia al amarilleamiento fenólico al artículo de poliamida blanco obtenido cuando está en contacto con material de envasado de plástico que contiene compuestos fenólicos, tal como hidroxitolueno butilado (BHT).

25 De acuerdo con la invención, un compuesto fenólico se define como un compuesto que tiene uno o más grupos hidroxilo unidos directamente a un anillo aromático. Los compuestos fenólicos que están contenidos en el material de envasado de plástico son, por ejemplo, uno o más compuestos de la lista que comprenden ácidos fenólicos, acetofenonas, ácidos fenilacéticos, ácidos cinámicos, aldehídos de cinamilo, alcoholes cinamílicos, compuestos cumáricos, isocumarinas, chalconas, auronas, dihidrochalconas, flavanos, flavonas, flavanonas, flavanonoles, antrocianidinas, antocianinas, biflavonilos, benzofenonas, xantonas, estilbenos, quinonas, betacianinas, taninos, lignina, lignanos y flobafenos. Preferiblemente, el antioxidante fenólico es hidroxitolueno butilado (BHT).

30 En el uso y el método de acuerdo con la invención, los artículos de poliamida blancos que se someten a contacto con material de envasado de plástico que contiene compuestos fenólicos, tal como hidroxitolueno butilado (BHT), también están en contacto con óxidos de nitrógeno, por ejemplo, por contaminación del aire, emisiones del motor de arrastre y/u hornos de gas.

35 De acuerdo con la invención, la poliamida, también conocida como nailon, puede resultar de dos monómeros diferentes (tipo AABB), la poliamida más importante de los cuales es la poli(hexametilen-adipamida) (poliamida 6.6 o Nailon 6.6). Por supuesto, estas poliamidas se pueden obtener a partir de una mezcla de diácidos y diaminas. Así, en el caso de la poli(hexametilen-adipamida), los monómeros principales son hexametilendiamina y ácido adípico. Sin embargo, estos monómeros pueden comprender hasta 25% en moles de otros monómeros de diamina o diácidos o incluso de monómeros de aminoácidos o lactamas. La poliamida de acuerdo con la invención también puede resultar de un solo monómero (tipo AB), cuya poliamida más importante es policaprolactama (o poliamida 6 o Nailon 6). Por supuesto, estas poliamidas se pueden obtener a partir de una mezcla de lactamas y/o aminoácidos.

40 En el caso de la policaprolactama, el monómero principal es caprolactama. Sin embargo, estos monómeros pueden comprender hasta 25% en moles de otros monómeros de aminoácidos o lactamas, o incluso monómeros de diamina o diácidos. Más generalmente, la poliamida se selecciona del grupo que consiste en poliamidas alifáticas, semi-aromáticas y aromáticas, y mezclas de las mismas. Ventajosamente, la poliamida alifática, que se prefiere, se selecciona del grupo que consiste en poliamida 6, poliamida 6.6, poliamida 5.6, poliamida 5.10, poliamida 6.12, poliamida 11, poliamida 12, poliamida 10.10, poliamida 4.6 y mezclas de las mismas. Incluso más preferiblemente, la poliamida se selecciona del grupo que consiste en poliamida 6, poliamida 6.6 y mezclas de las mismas, preferiblemente poliamida 6.6. Copolímeros, mezclas y fibras bicomponentes hechas de poliamida y otros polímeros también son parte de la presente invención. Una poliamida particularmente preferida de acuerdo con la presente invención es una poliamida 6.6 que contiene de 1 a 5% de caprolactama.

50 De acuerdo con la invención, el reactivo sulfonado incluye grupos funcionales que se asocian con los grupos amino terminales libres de la poliamida. Grupos funcionales de este tipo pertenecen al grupo de los grupos sulfonilo, preferiblemente un grupo funcional sulfonato con la fórmula: $R-SO_3$, en que el sustituyente R hidrocarbonado puede ser alifático, aromático o alicíclico, que tiene uno o más grupos funcionales, tales como ácidos carboxílicos y derivados de los mismos, preferiblemente R es un sustituyente aromático con uno o más grupos funcionales ácido carboxílico, o R es un grupo arilo sustituido con al menos un grupo alquilo C_3 a C_{20} , tal como un grupo alquilo C_8 a

C₁₆. El término "alquilo" se refiere a grupos hidrocarbonados alifáticos saturados tanto de cadena lineal como ramificada que tienen al menos un átomo de carbono, p. ej., de 1 a 18 átomos de carbono.

5 El reactivo sulfonado se selecciona ventajosamente del grupo que consiste en compuestos aromáticos, alifáticos o alicíclicos sulfonados. Preferiblemente, el reactivo sulfonado es un ácido aromático sulfonado, sal, anhídrido o mezcla de los mismos. Más preferiblemente, el reactivo sulfonado se selecciona del grupo que consiste en ácidos sulfoisotálticos, ácidos sulfobenzóicos, ácido sulfosalicílico, ácidos sulfónicos, sales de los mismos, anhídridos de los mismos y mezclas de los mismos.

10 En una realización, el reactivo sulfonado es una sal de ácido sulfoisotáltico, en particular una sal de metal alcalino de ácido sulfoisotáltico. La sal de metal alcalino se selecciona, en este caso, del grupo que consiste en Na, Li, K, preferiblemente de Na o Li. Los mejores resultados se obtienen en la realización preferida, en la que el reactivo se selecciona del grupo que consiste en una sal de sodio del ácido 5-sulfoisotáltico (AISNa), una sal de litio del ácido 5-sulfoisotáltico (AISLi) y/o mezclas de los mismos.

15 En otra realización, el reactivo sulfonado es una sal de ácido aril-alquil-sulfónico, en donde los grupos alquilo y arilo pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes, tales como halógeno, CN, OH, NO₂, amino, alquilo, cicloalquilo, alqueno, alquino, alcoxi, arilo, alquilo sustituido, alquilcarbonilo, alquilcarboxi, alquilamino o ariltio. Preferiblemente, el reactivo sulfonado es una sal de ácido aril-alquil-sulfónico, en donde los iones catiónicos incluyen cationes de metales alcalinos y sales de alquilamonio. La sal del ácido aril-alquil-sulfónico es lo más preferiblemente composiciones de cloruro de N,N-bis(2-hidroxiethyl)-N-metil-(z)-9-octadecen-1-aminio, compuesto dodecilo de ácido bencenosulfónico con 2-aminoetanol (1:1); compuesto dodecilo de ácido bencenosulfónico con 2,2,2-nitrotris (etanol) (1:1); éster mono(2-etoilhexílico) del ácido sulfúrico, sal sódica; alquilbencenosulfónico, sal de trietanolamina; y combinaciones de los mismos.

20

25 Composiciones comercialmente disponibles que incluyen sales de ácido aril-alquil-sulfónico están disponibles con los nombres comerciales Depicol LG, Stabilon® CT, Ultraphor® AUC-NY, CHT-FASERSCHUTZ RPY SPEZ, Umidol APY liq, Levasalt AY y Rucolan VG1. El producto comercial utilizado en la presente invención es Stabilon® CT, que es una solución acuosa de sales de ácido aril-alquil-sulfónico que contiene: 2,5-5% de cloruro de -N,N-bis(2-hidroxiethyl)-N-metil-(Z)-9-octadecen-1-aminio; 20-22% de ácido bencenosulfónico, compuesto dodecilo con 2-aminoetanol (1: 1) y 20-30% de ácido bencenosulfónico, compuesto dodecilo con 2,2',2"-nitrotris (etanol) (1:1).

30 De acuerdo con el uso y el método de la invención, el reactivo sulfonado se introduce ventajosamente en una cantidad de 0,01 a 5,0%, preferiblemente de 0,3 a 2,0% en peso del peso total del artículo de poliamida. Con referencia nuevamente al método y uso, el método o procedimiento incluye una etapa a. de polimerización de al menos un monómero para obtener una poliamida en forma en masa fundida, gránulo o polvo, una etapa b. de formación del artículo de poliamida a partir de la masa fundida, gránulo o polvo de poliamida, y, opcionalmente, una etapa c. de conversión del artículo de poliamida utilizando el proceso de texturización,

Primera realización: introducción durante la etapa a.

35 De acuerdo con una primera realización de la presente invención, la introducción del reactivo sulfonado se implementa durante la etapa a.

40 En esta primera realización, el reactivo sulfonado se puede introducir en una cantidad de 0,01% a 5,0% en peso del peso total del artículo de poliamida, preferiblemente de 0,3 a 2,0% en peso. El reactivo sulfonado se puede añadir solo o como una tanda patrón. La terminología "tanda patrón" se define, además, como un concentrado del reactivo sulfonado en un soporte. Cualquier soporte adecuado, un compuesto o una mezcla de compuestos conocidos en la técnica, química y/o físicamente compatibles con la poliamida, puede emplearse para la preparación de la tanda patrón. El soporte se elige típicamente entre polímeros termoplásticos, disolventes orgánicos, aceites y agua. La tanda patrón puede incluir cualquier relación del reactivo con respecto al soporte, más específicamente de 10 a 40% en peso del reactivo en el soporte. En una realización específica de la etapa a, el reactivo sulfonado se añade como una tanda patrón con el uso de agua como soporte.

45

La etapa a. puede comprender cualquier procedimiento de polimerización conocido por los expertos en la técnica, incluida la polimerización continua y/o la polimerización discontinua. Lo más preferiblemente, el método o procedimiento de acuerdo con la invención es una polimerización discontinua.

50 La polimerización de al menos un monómero para obtener una poliamida en forma de masa fundida, gránulos o polvo comprende generalmente las siguientes etapas:

a0. Preparación y opcionalmente concentración por evaporación de agua, de un monómero que contiene solución acuosa,

a1. Polimerización, bajo presión, del monómero que contiene solución acuosa, opcionalmente concentrado,

55 a2. Reducción de la presión del medio de polimerización con el fin de separar el agua residual por evaporación.

a3. Mantenimiento opcional de la temperatura del polímero, a presión atmosférica o bajo presión reducida, con el fin de obtener el grado de polimerización deseado.

a4. Recuperación de la poliamida como una masa fundida o transformación de la poliamida fundida en gránulos o polvo.

5 En la primera etapa a0. la concentración se lleva a cabo generalmente en un "evaporador", un dispositivo conocido por la persona experta en la materia. Éste puede ser, por ejemplo, un evaporador estático con un intercambiador de calor interno de tipo bobina, un evaporador con un bucle para la recirculación a través de un intercambiador externo, y similares.

10 En el caso de una poliamida AABB, la solución acuosa que contiene monómero es una solución acuosa de una sal de diácido (o ácido dicarboxílico) y diamina, obtenida mezclando al menos una diamina y un diácido, ventajosamente en una cantidad estequiométrica y en presencia de agua. En el caso de la poliamida 66, la solución acuosa que contiene monómero es una solución de sal de nailon obtenida mezclando ácido adípico, hexametilendiamina y agua. En el caso de una poliamida AB, la solución acuosa que contiene monómero se obtiene mezclando una lactama y/o un aminoácido con una pequeña cantidad de agua. La proporción en peso de agua está generalmente entre 1 y 15%. Entonces, la evaporación del agua en este caso no es obligatoria.

20 En una realización preferida, el monómero diácido se selecciona del grupo que consiste en ácido adípico, glutárico, subérico, sebácico, dodecanodioico, 1,2- o 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,2- o 1,3-fenilendiacético, ácido 1,2- o 1,3-ciclohexanodiacético isoftálico, ácido p-(terc.-butil)isofáltico, ácido tereftálico, azelaico, pimélico, 4,4'-benzofenonadicarboxílico; ácido 2,5-naftalenodicarboxílico o 5-sulfoisofáltico o una sal alcalina de los mismos, y/o mezclas de los mismos. El ácido dicarboxílico preferido es el ácido adípico.

25 En una forma de realización preferida, el monómero de diamina se selecciona del grupo que consiste en hexametilendiamina, heptametilendiamina, tetrametilendiamina, pentametilendiamina, octametilendiamina, nonametilendiamina, decametilendiamina, 2-metilpentametilendiamina, undecametilendiamina, dodecametilendiamina, xililendiamina o isoforondiamina; 2-metilhexametilendiamina; 3-metilhexametilendiamina; 2,5-dimetilhexametilendiamina; 2,2-dimetilpentametilendiamina; 5-metilnonodiamina; 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina; 2,2,7,7-tetrametiloctametilendiamina; meta-xililendiamina; para-xililendiamina; diaminodiecilo-hexilmetano y diaminas alifáticas C2-C16 que pueden estar sustituidas con uno o más grupos alquilo, y/o mezclas de los mismos. La diamina preferida es hexametilendiamina.

30 Los monómeros de lactama o de aminoácidos pueden elegirse, por ejemplo, de caprolactama, ácido 6-aminohexanoico; ácido 5-aminopentanoico, ácido 7-aminoheptanoico, ácido 11-aminoundecanoico o dodecanolactama, y mezclas de los mismos. La lactama preferida es caprolactama.

35 A continuación, en la segunda etapa a1., la solución acuosa concentrada se transfiere a un autoclave, seguido de un aumento de presión. Alcanza la concentración final de la solución acuosa concentrada, típicamente sal de nailon, y fomenta el inicio de la polimerización, bajo una presión regulada ventajosamente entre 1,5 y 2,5 MPa.

En la tercera etapa a2., la reducción de la presión consiste en una descompresión del medio de polimerización con el fin de separar el agua residual por evaporación.

40 Luego, de acuerdo con la etapa a3., la poliamida puede mantenerse posteriormente durante un tiempo predeterminado a una temperatura de polimerización, y a presión atmosférica o bajo presión reducida con el fin de obtener el grado deseado de polimerización, homogeneidad y viscosidad. A la etapa a3. se la alude como acabado.

Finalmente, en la etapa a4., la poliamida se recupera como una masa fundida o se transforma en gránulos o polvo. La transformación en gránulos es bien conocida por la persona experta en la técnica. Generalmente consiste en extrudir la poliamida fundida y granularla.

La transformación en un polvo es también una técnica conocida. Generalmente consiste en técnicas de dispersión de disolvente, polimerización en emulsión y de precipitación.

45 Estas fases son conocidas por la persona experta en la técnica y son las utilizadas en procedimientos industriales convencionales para la fabricación de poliamida a partir de una solución acuosa de sal de diácido y diamina.

50 En esta primera realización, en la que el reactivo sulfonado se introduce durante la etapa a., se prefiere que el reactivo sulfonado se introduzca al comienzo de la etapa a1., en particular que una tanda patrón que contenga el reactivo sulfonado se introduzca en el autoclave al comienzo de la etapa. a1. de la polimerización. De este modo, la poliamida se polimeriza en presencia del reactivo sulfonado, produciendo artículos de poliamida resistentes al amarilleamiento.

De acuerdo con esta primera realización, después de la etapa a., etapa b. se lleva a cabo la formación del artículo de poliamida a partir de la masa fundida, gránulo o polvo de poliamida obtenido.

55 Esta etapa b. se describe adicionalmente a continuación en la segunda realización; generalmente comprende una etapa de extrusión por hilatura en masa fundida para formar primero una fibra de poliamida. Esta fibra de poliamida

se puede transformar luego en otro artículo de poliamida tal como se describió anteriormente, en particular un tejido textil y/o prenda de vestir. Los métodos para transformar la fibra de poliamida en un artículo de poliamida, tal como un tejido textil o prenda de vestir son bien conocidos por la persona experta en la técnica.

Segunda realización: introducción durante la etapa b

- 5 De acuerdo con una segunda realización de la presente invención, la introducción del reactivo sulfonado se implementa durante la etapa b. de formación del artículo de poliamida a partir de la masa fundida, gránulo o polvo de poliamida.

10 La etapa b. de formación del artículo de poliamida a partir de la masa fundida, gránulo o polvo de poliamida comprende generalmente una etapa de extrusión de hilatura en masa fundida con el fin de formar primero una fibra de poliamida. Esta fibra de poliamida se puede transformar luego en otro artículo de poliamida tal como se describió arriba, en particular un tejido textil y/o una prenda de vestir. Los métodos para transformar la fibra de poliamida en un artículo de poliamida, tal como un tejido textil o una prenda de vestir son bien conocidos por la persona experta en la técnica.

15 En esta segunda realización, el reactivo sulfonado se puede introducir en una cantidad de 0,01% a 5,0% en peso del artículo de poliamida total, preferiblemente, 0,3 a 2,0% en peso. El reactivo sulfonado se puede añadir solo o como una tanda patrón. La definición de tanda patrón en esta realización es la misma que se dio arriba. En esta realización particular, el reactivo sulfonado se introduce ventajosamente como una tanda patrón en un soporte de poliamida 6 o 66, preferiblemente un soporte de poliamida 6.

20 De acuerdo con la invención, se entiende que la expresión "hilatura en masa fundida" significa el proceso de extrusión de convertir la poliamida en una forma fundida en fibras de poliamida. La poliamida en la forma fundida puede ser la masa fundida de poliamida obtenida directamente de la etapa a. arriba descrita o puede producirse por extrusión en masa fundida de los gránulos o el polvo obtenido al final de la etapa a. directamente o después del almacenamiento y/o transporte.

25 La poliamida obtenida en la etapa a. puede ser alimentada al dispositivo de hilatura en masa fundida en forma de gránulo, polvo o masa fundida. Cualquier medio de hilatura por extrusión convencional adecuado para la extrusión de poliamida por hilatura en masa fundida, siendo estos medios bien conocidos por una persona experta en la técnica, puede utilizarse para formar el artículo de poliamida a partir de la poliamida resultante de la etapa a., tal como extrusora de un solo husillo, extrusora de doble husillo y cabezal giratorio de rejilla. La extrusión por hilatura en masa fundida se define además como LOY (siglas inglesas de hilo de baja orientación), POY (siglas inglesas de hilo de orientación parcial), FDY (siglas inglesas de hilo completamente estirado), FOY (siglas inglesas de hilo completamente orientado), LDI (siglas inglesas de industrial de bajo denier) o HDI (siglas inglesas de industrial de alto denier).

La extrusión por hilatura en masa fundida comprende generalmente las siguientes etapas:

- 35 b0. Alimentar la masa fundida, el gránulo o el polvo de poliamida en la entrada de una extrusora de tornillo o un cabezal giratorio de rejilla,
- b1. Fusión, homogeneización y presurización de la poliamida.
- b2. Hilatura de la poliamida fundida en filamentos,
- b3. Enfriamiento de los filamentos.

40 En la primera etapa b0., la masa fundida, el gránulo o el polvo de poliamida se añade a la entrada de una extrusora de husillo o cabezal giratorio de rejilla, un dispositivo conocido por la persona experta en la técnica.

A continuación, en la segunda etapa b1., la poliamida se funde, se homogeneiza y se presuriza dentro de la extrusora de husillo o cabezal giratorio de rejilla, a una temperatura y presión específicas, que habitualmente está por encima de la temperatura de fusión de la poliamida.

45 Después, de acuerdo con la etapa b2., la poliamida fundida se hila en filamentos a una presión, temperatura y caudal específicos, con el uso de un paquete de pantalla extrusora de hilatura que contiene elementos de filtración y una hilera.

La etapa b3. se refiere al enfriamiento de los filamentos hasta la forma solidificada y al enrollamiento de los filamentos de poliamida en bobinas.

Opcionalmente, la extrusora puede estar equipada con un sistema de medición para la introducción de aditivos tales como tandas patrón en el polímero principal, en la etapa b0. y/o b1.

5 En esta segunda realización, el reactivo sulfonado se introduce preferiblemente de forma continua durante la etapa b0. Se puede añadir en forma de un polvo, tanda patrón líquida o tanda patrón sólida, por medio de una bomba dosificadora o un aparato de alimentación gravimétrico. El reactivo sulfonado se mezcla en estado fundido con la poliamida fundida, antes de la formación de la fibra. Se puede emplear cualquier soporte adecuado compatible con la poliamida para la preparación de la tanda patrón. La tanda patrón puede incluir cualquier relación del reactivo sulfonado con respecto al soporte, más específicamente de 10 a 40% del reactivo sulfonado en el soporte. En esta
10 realización particular, el reactivo sulfonado se introduce ventajosamente como una tanda patrón en un soporte de poliamida 6 o 66, preferiblemente un soporte de poliamida 6.

En una realización particular de esta segunda realización, el reactivo sulfonado se añade ventajosamente de forma continua a la etapa b0. del cabezal giratorio de la rejilla en forma de una tanda patrón líquida, por medio de una bomba dosificadora. La tanda patrón se produce previamente mezclando el soporte, que es preferiblemente agua, con el reactivo sulfonado.

15 En otra realización particular de esta segunda realización, se añade continuamente el reactivo sulfonado a la etapa b0. de la extrusora de un solo husillo en forma de una tanda patrón sólida, por medio de un aparato de alimentación. La tanda patrón se produce previamente mezclando el soporte, que es preferiblemente poliamida 6.6, utilizando el reactivo sulfonado un proceso de extrusión por mezclado. La tanda patrón se introduce en la etapa b1. en una forma granulada.

20 Tercera realización: introducción durante las etapas a y b

De acuerdo con una tercera realización de la presente invención, la introducción del reactivo de sulfonado se realiza tanto durante la etapa a. como la etapa b.

25 En esta tercera realización, la cantidad total de reactivo sulfonado introducido es de 0,01% a 5,0% en peso del artículo de poliamida total, preferiblemente de 0,3 a 2,0% en peso. El reactivo sulfonado se puede añadir solo o en forma de una tanda patrón.

Ventajosamente, en la etapa a. se añade de 0,005 a 2,5% en peso y en la etapa b. también se añade de 0,005 a 2,5% en peso.

Cada una de las introducciones en cada una de las etapas (a. y b.) puede realizarse de acuerdo con la descripción anterior.

30 Cuarta realización: introducción durante la etapa c.

De acuerdo con la cuarta realización de la presente invención, la fibra de poliamida se convierte utilizando el proceso de texturización. Este proceso comprende cualquier tecnología conocida por los expertos en la técnica, tal como la texturización de falsa torsión, la texturización de falsa torsión fija y la texturización por chorro de aire. La más preferida es la texturización por falsa torsión.

35 El método puede incluir las siguientes etapas:

c1 La fibra se retira del paquete y pasa a los rodillos de entrega.

c2 La fibra pasa a través de un calentador, luego a una zona fría.

c3 La fibra pasa a través de un husillo que contiene discos giratorios (agregados de fricción)

c4 Se aplican puntos de mezcla y aceite para conos a la fibra.

40 c5 La fibra se enrolla en bobinas.

En donde se da una relación de estiramiento a la fibra mediante la alteración de la relación de velocidad de la c1 y c5. En donde se utiliza un aceite especial para conos durante la etapa c4.

45 En la etapa c1, la fibra se coloca ventajosamente en una fileta y se desenrolla de las bobinas al rodillo de entrega. La etapa c2 implica preferiblemente hacer pasar la fibra dentro de un calentador, con una temperatura de 120°C a 400°C, con el fin de ayudar a la acción mecánica de estirar y retorcer las fibras al ablandarlas (haciendo que sean más maleables). Luego se enfría la fibra.

50 La etapa c3 es donde se generan en la fibra la torsión, el volumen, el rizado y la textura. La cantidad de torsión se cambia al alterar la velocidad de los discos, la disposición de los discos y la relación D/Y. La relación D/Y cambia la relación de velocidades entre los discos de fricción y la velocidad lineal de la fibra. Esta relación es preferiblemente de 1,0 a 2,8. La disposición del disco es ventajosamente de 1/2/1 a 1/8/1, siendo disco de guía/disco de trabajo/disco de guía.

De acuerdo con la etapa c4, se aplican puntos de mezcladura y aceite para conos a la fibra. La mezcladura mejora las características físicas y estéticas y es preferible que haya al menos 30 entrelazados por metro. El aceite para conos proporciona lubricación. En la presente invención se utiliza un aceite especial para conos, que consiste en una mezcla de reactivo sulfonado, aceites minerales o sintéticos y tensioactivos. El reactivo sulfonado está presente en una cantidad de 10 a 30% en peso, los aceites de 60 a 80% en peso y los tensioactivos de 5 a 15% en peso de la formulación total de aceite para conos. El reactivo sulfonado se aplica tópicamente a la fibra como aceite para conos durante la etapa c4 mediante cualquier método conocido por los expertos en la técnica, tales como guías o rodillos de engrase. El aceite para conos puede comprender adicionalmente composiciones adicionales, tales como estabilizantes, antioxidantes, suavizantes, acabados, agentes antiestáticos, aditivos funcionales, modificadores de la reología, emulsionantes, inhibidores de la corrosión, anti-salpicaduras y combinaciones de los mismos.

La etapa c5. es el proceso de bobinado, en que la fibra se enrolla en bobinas; la velocidad de bobinado puede variar de 150 m/min a 1500 m/min.

La relación de estiramiento se da a la fibra mediante la alteración de la relación de velocidad de la etapa c1 y la etapa c5, y es un parámetro importante del procedimiento para lograr la densidad lineal deseada. La relación de estiramiento es ventajosamente de 1,10 a 4,00. Son posibles hilos de más de 1 capa, tales como de 1 a 8 capas.

Quinta realización: introducción durante las etapas a y c.

De acuerdo con la quinta realización del uso y el método de la presente invención, la introducción del reactivo sulfonado se realiza tanto durante la etapa a. como la etapa c.

En esta quinta realización, la cantidad total de reactivo sulfonado introducido es de 0,01% a 5,0% en peso del artículo de poliamida total, preferiblemente de 0,3 a 2,0% en peso. El reactivo sulfonado se puede añadir por sí solo o en forma de una tanda patrón, o en forma de un aceite para conos.

Ventajosamente, en la etapa a, se añade de 0,005 a 2,5% en peso y en la etapa c. también se añade de 0,005 a 2,5% en peso.

Cada una de las introducciones en cada una de las etapas (a. y c.) puede realizarse de acuerdo con las descripciones anteriores.

Durante el método de la invención se pueden introducir aditivos. Los aditivos se seleccionan entre: antioxidantes, estabilizadores, tales como estabilizadores del calor o la luz, colorantes, pigmentos, agentes nucleantes, tales como talco, agentes matificantes, tales como dióxido de titanio o sulfuro de zinc, auxiliares de procesamiento, biocidas, modificadores de la viscosidad, catalizadores, minerales emisores de FIR, aditivos "convertidores" biodegradables, aditivos antiestáticos, aditivos funcionales, agentes abrillantadores ópticos, nanocápsulas, agentes antibacterianos, anti-ácaros, anti-hongos u otros aditivos convencionales. Estos aditivos se añaden generalmente en la etapa a0 y/o a1 y/o b0 y/o b3, en una cantidad de 0,001% a 10% en peso del artículo de poliamida.

El artículo de poliamida puede ser cualquiera conocido en la técnica. En una realización, el artículo es una fibra (fibra cortada), un hilo, un filamento o una borra o un artículo textil hecho de dicha fibra, hilo o filamento. El artículo textil puede ser cualquier artículo textil conocido en la técnica que incluye, pero no se limita a telas tejidas, telas tricotadas, telas no tejidas, cuerdas, cordones, hilos de coser, etcétera.

Estos artículos se utilizan posteriormente en un gran número de aplicaciones, en particular en alfombras, alfombrillas, tapicería, paracaídas, tiendas de campaña, sacos, calcetería, ropa interior, ropa deportiva, ropa de abrigo, etcétera.

Otros detalles o ventajas de la invención resultarán más claramente evidentes a la vista de los ejemplos dados a continuación.

Ejemplos

Una serie de artículos de poliamida (Ejemplos 1, 2, 3, 4, 7 y 8), un artículo de poliamida comparativa (Ejemplos 5 y 6) y un artículo de poliamida control (Ejemplo 9) se forman y se evalúan para determinar el amarilleamiento fenólico, el contenido de grupos amino terminales (AEG, por sus siglas en inglés) y la viscosidad en solución (IVN, por sus siglas en inglés).

Amarilleamiento Fenólico

Tejidos de punto se produjeron a partir de los diferentes artículos de poliamida y se sometieron al ensayo de Courtalds ISO 105-X18:2007 "Evaluación del potencial de amarilleamiento fenólico de los materiales". En este método, las muestras de tejido se colocan dentro de un papel doblado que contiene 2,6-di-terc.-butil-4-nitrofenol (DTNP), se envuelven en una película de plástico que no contiene BHT (butil hidroxitolueno) y se introducen en un

horno durante 16 horas 50°C. El amarilleamiento fenólico se evaluó visual o instrumentalmente mediante un espectrómetro. El resultado se da en una escala de 1 a 5 (1 es deficiente y 5 es excelente).

Contenido de grupos amino terminales

- 5 El contenido de grupos amino terminales (AEG) se determinó por un método de titulación potenciométrica. La cantidad de 2 gramos de poliamida se añade a aproximadamente 70 ml de fenol al 90%. La mezcla se mantiene bajo agitación y a una temperatura de 40°C hasta la disolución completa de la poliamida. La solución se titula luego con HCl 0,1 N a aproximadamente 25°C. El resultado se reseña como equivalente/tonelada (eq/ton). En el caso de analizar fibras y artículos, cualquier residuo o acabado de hilatura debe eliminarse previamente.

Viscosidad en solución (IVN)

- 10 La determinación de la viscosidad en solución (IVN) se realiza de acuerdo con la norma ISO 307. La poliamida se disuelve en ácido fórmico al 90% a 25°C a una concentración de 0,005 g/ml, y se mide su tiempo de flujo. El resultado se reseña como ml/g.

Ejemplo 1

- 15 Una solución que contiene 28 kg de agua desmineralizada y 10 kg de la AISNa se añade a 1250 kg de poliamida durante la etapa a1. de la polimerización, y un aditivo abrillantador óptico se añade continuamente en forma de una tanda patrón líquida a la parte superior del cabezal giratorio de rejilla, a través de una bomba. El AISNa se introduce en el autoclave al comienzo de la polimerización. El gránulo de PA 66 a prueba de amarillamiento resultante contiene 0,8% en peso del reactivo, AEG 30,7 eq/t e IVN 110,5. Se produce un hilo multifilamento de PA 66 a prueba de amarilleamiento con dichos gránulos de PA 66 a prueba de amarilleamiento y 0,4% en peso de un aditivo
20 abrillantador óptico, durante la extrusión por hilatura en masa fundida. El hilo multifilamento de PA 66 a prueba de amarilleamiento se texturiza adicionalmente a una densidad lineal de 2x78 dtex y se teje para formar un tejido. El tejido de punto de PA 66 a prueba de amarilleamiento mostró buenas propiedades de amarilleamiento anti-fenólico.

25 Ejemplo 2

- Una tanda patrón líquida que contiene 29,4% en peso de la AISNa, 58,9% en peso de agua desmineralizada y 11,7% en peso de un aditivo abrillantador óptico se añade continuamente a la etapa b0. en la parte superior del cabezal giratorio de rejilla, a través de una bomba de líquido, a una temperatura de hilatura en masa fundida de aproximadamente 290°C. El multifilamento de PA 66 resultante a prueba de amarilleamiento contiene 1,0% en peso
30 del reactivo AISNa, 0,4% en peso de aditivo abrillantador óptico, AEG 35,6 eq/t e IVN 107,2. El hilo multifilamento de PA 66 a prueba de amarilleamiento se texturiza adicionalmente en una densidad lineal de 2x78 dtex y se teje para formar un tejido. El tejido de punto de PA 66 a prueba de amarilleamiento mostró buenas propiedades de amarilleamiento anti-fenólico.

35 Ejemplo 3

- Una tanda patrón líquida que contiene 38,5% en peso de la AISNa, 51,2% en peso de agua desmineralizada y 10,3% en peso de un aditivo abrillantador óptico se añade continuamente a la etapa b0. en la parte superior del cabezal giratorio de rejilla, a través de una bomba de líquido, a una temperatura de hilatura en masa fundida de aproximadamente 290°C. El multifilamento de PA 66 resultante a prueba de amarilleamiento contiene 1,5% en peso
40 del reactivo AISNa, 0,4% en peso de aditivo abrillantador óptico, AEG 36,9 eq/t e IVN 103,7. El hilo multifilamento de PA 66 a prueba de amarilleamiento se texturiza adicionalmente en una densidad lineal de 2x78 dtex y se teje para formar un tejido. El tejido de punto de PA 66 a prueba de amarilleamiento mostró buenas propiedades de amarilleamiento anti-fenólico.

45 Ejemplo 4

- Un gránulo de poliamida a prueba de amarilleamiento se produce de acuerdo con el ejemplo 1. Se añade una cantidad adicional de 0,5% en peso de AISNa a la etapa de extrusión como sigue: una tanda patrón sólida que contiene 20% en peso de la AISNa y 80% en peso de poliamida 6.6 se combina con otra tanda patrón sólida que contiene 10% en peso de un aditivo abrillantador óptico. La tanda patrón sólida se produce previamente mezclando
50 el soporte, que es poliamida 6.6, con la AISNa utilizando un proceso de extrusión por mezcladura. La tanda patrón producida se añade continuamente a la etapa b0. de la extrusora de un solo husillo en forma granulada, a través de un aparato de alimentación, a una temperatura de hilatura en masa fundida de aproximadamente 270°C.

El multi-filamento de PA 66 a prueba de amarilleamiento resultante contiene 1,3% en peso de AISNa, 0,4% en peso de aditivo abrillantador óptico, AEG 33,19 eq/t e IVN 98,04. El hilo multifilamento de PA 66 a prueba de amarilleamiento se texturiza adicionalmente en una densidad lineal de 2x78 dtex y se teje para formar un tejido. El tejido de punto de PA 66 a prueba de amarilleamiento mostró muy buenas propiedades de amarilleamiento anti-fenólico.

5 **Ejemplo 5 - Comparativo**

Una tanda patrón líquida que contiene 17,2% en peso de ácido adípico, 69,0% en peso de agua desmineralizada y 13,8% en peso de un aditivo abrillantador óptico se añade continuamente a la etapa b0., en la parte superior del cabezal giratorio de rejilla, a través de una bomba de líquido, a la temperatura de hilatura en masa fundida de aproximadamente 290°C. El multifilamento de PA 66 a prueba de amarilleamiento resultante contiene 0,5% en peso de ácido adípico, 0,4% en peso de aditivo abrillantador óptico, AEG 29,3 eq/t e IVN 100,7. El hilo multifilamento de PA 66 a prueba de amarilleamiento se texturiza adicionalmente en una densidad lineal de 2x78 dtex y se teje para formar un tejido. El tejido de punto de PA 66 a prueba de amarilleamiento mostró buenas propiedades de amarilleamiento anti-fenólico.

15 **Ejemplo 6 - Comparativo**

Una tanda patrón líquida que contiene 23,8% en peso de ácido adípico, 63,5% en peso de agua desmineralizada y 12,7% en peso de un aditivo abrillantador óptico se añade continuamente a la etapa b0., en la parte superior del cabezal giratorio de rejilla, a través de una bomba de líquido, a la temperatura de hilatura en masa fundida de aproximadamente 290°C. El multifilamento de PA 66 a prueba de amarilleamiento resultante contiene 0,75% en peso de ácido adípico, 0,4% en peso de aditivo abrillantador óptico, AEG 8.2 eq/t e IVN 74,5. El enrollamiento del hilo multifilamento de PA 66 a prueba de amarilleamiento no fue posible debido a la baja viscosidad y la procesabilidad muy deficiente; por lo tanto no se pudo evaluar.

20 **Ejemplo 7**

Un hilo multifilamento de PA 66 convencional, sin ningún reactivo sulfonado previo, pero con abrillantamiento óptico, se convirtió en un multifilamento de PA 66 texturizado de 2x78 dtex, por un proceso de texturización. Se aplicó un aceite para conos especial al hilo durante la etapa c4. El aceite para conos consiste en una mezcla de reactivo sulfonado (Stabilon® CT), aceites y tensioactivos. Más específicamente, el reactivo sulfonado representa el 18% en peso, el aceite el 71,4% en peso y el tensioactivo el 10,6% en peso de la formulación de aceite para conos. El aceite para conos se aplica al hilo utilizando una bomba dosificadora y rodillos.

El multifilamento de PA 66 a prueba de amarilleamiento resultante contiene 1,0% en peso de reactivo sulfonado, 0,4% en peso de aditivo abrillantador óptico, ? eq/t e IVN ? El hilo multifilamento de PA 66 a prueba de amarilleamiento se teje adicionalmente para formar un tejido.

El tejido de punto de PA 66 a prueba de amarilleamiento mostró muy buenas propiedades de amarilleamiento anti-fenólico.

35 **Ejemplo 8**

Un hilo multifilamento de PA 66, producido en la etapa a de acuerdo con el ejemplo 1 anterior, con 0,9% de AISNa, y abrillantamiento óptico, se convirtió en un multifilamento de PA 66 texturizado de 2x78 dtex, con el uso de un proceso de texturización. Se aplicó un aceite para conos especial al hilo de acuerdo con el ejemplo 7 anterior durante la etapa c4. La cantidad de Stabilon® CT aplicada durante la etapa c4 es de 1,0%.

El multifilamento de PA 66 a prueba de amarilleamiento resultante contiene un total de 1.9% en peso de aditivos anti-amarilleamiento, 0.4% en peso de aditivo abrillantador óptico, AEG ? eq/t e IVN ? El hilo multifilamento de PA 66 a prueba de amarilleamiento se teje adicionalmente para formar un tejido.

El tejido de punto de PA 66 a prueba de amarilleamiento mostró excelentes propiedades de amarilleamiento anti-fenólico.

45 **Ejemplo 9 - Control**

Un hilo multifilamento de PA 66 texturizado convencional de 2x78 dtex de densidad lineal se produjo con las mismas características que los hilos arriba mencionados, pero sin el reactivo (pero con 0,4% en peso de aditivo abrillantador óptico). Los resultados del tejido de punto producido a partir de ellos son AEG 36,8 eq/t, IVN 124,0.

Evaluación de los Ejemplos:

50 Tal como se describió anteriormente, cada uno de los ejemplos (Ejemplos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 9) se evalúan para determinar el amarillamiento fenólico, el contenido de grupos amino terminales (AEG) y la viscosidad en solución

(IVN). Los resultados de cada uno de estos ejemplos sometidos a ensayo se muestran en la Tabla 1 que figura a continuación.

TABLA 1

	Método	Reactivo	% en peso	AEG (eq/t)	IVN (ml/g)	Amarilleamiento fenólico	Procesabilidad	Blancura
Ejemplo 1	Polimerización	AISNa	0,80	30,7	110,5	Bueno (3,0)	Buena	145 ± 5
Ejemplo 2	Extrusión	AISNa	1,00	35,6	107,2	Bueno (2,5)	Buena	145 ± 5
Ejemplo 3	Extrusión	AISNa	1,50	36,9	103,7	Muy bueno (3,5)	Buena	145 ± 5
Ejemplo 4	Polimerización + Extrusión	AISNa	1,30	33,19	98,04	Muy bueno (4,0)	Buena	145 ± 5
Ejemplo 5	Extrusión	Ácido Adípico	0,50	29,3	100,7	Bueno (3,0)	Deficiente	145 ± 5
Ejemplo 6 Comparativo	Extrusión	Ácido Adípico	0,75	8,2	74,5	ND	Muy Deficiente	145 ± 5
Ejemplo 7	Texturización	Stabilon CT	1,00	?	?	Muy bueno (3,5)	Buena	145 ± 5
Ejemplo 8	Polimerización	AISNa +	1,90	?	?	Excelente (5,0)	Buena	145 ± 5
	+ Texturización	Stabilon CT						
Ejemplo 9 Control	ND	ND	ND	36,8	124,0	Deficiente (1,0)	Buena	145 ± 5

5 Los resultados de los ensayos del amarilleamiento fenólico demuestran que los Ejemplos 3, 4, 7 y 8 consiguieron la mejor propiedad de la prueba de amarilleamiento. Por ejemplo, el ejemplo 8 obtuvo el grado "5.0" y el ejemplo 4 obtuvo el grado "4.0", mientras que los ejemplos comparativos obtuvieron calificaciones más bajas (ejemplo comparativo 7 (1.0)) o no se pueden medir (ejemplo comparativo 6).

10 A partir de los ejemplos, es posible concluir que cuando se añade la AISNa durante la etapa de polimerización (Ejemplos 1 y 4), el artículo de poliamida logra un buen efecto de la prueba de amarilleamiento con un contenido más bajo del AISNa. Por ejemplo, el ejemplo 1 (0,8% en peso) mostró un mejor efecto de la prueba de amarilleamiento que el ejemplo 2 (1,0% en peso); y el ejemplo 4 (1.3% en peso) mostró un mejor efecto de la prueba de amarilleamiento que el ejemplo 3 (1.5% en peso). El mejor resultado se logra combinando la etapa de polimerización con la etapa de texturización. Durante la etapa de texturización, el reactivo sulfonado se aplica tópicamente, lo que mejora significativamente la protección contra el amarilleamiento y mantiene las propiedades físicas y mecánicas.

20 Con respecto a la procesabilidad y la viscosidad, el Ejemplo 1 mostró la más alta IVN (110,5), lo que significa que la viscosidad intrínseca y la procesabilidad se vieron menos afectadas que los otros ejemplos, en particular los ejemplos comparativos 5 y 6, en que la procesabilidad fue deteriorada debido a la IVN inferior, respectivamente 100,7 y 74,5. El ejemplo 4 y el ejemplo comparativo 5 mostraron viscosidades muy cercanas, sin embargo, la procesabilidad del ejemplo 4 fue mejor que el ejemplo comparativo 5. Una reducción brusca de la IVN es perjudicial para el proceso de hilatura en masa fundida y las propiedades mecánicas del hilo, por ejemplo, el ejemplo comparativo 6 mostró deficientes condiciones de procesamiento debido a la muy baja IVN (74,5), lo que significa que no fue posible hilar y enrollar la poliamida en bobinas, ya que la fibra no alcanzó los requisitos mecánicos mínimos.

25 En resumen, cuando se introducen los reactivos sulfonados en una cantidad de 1,3, 1,5 y 1,9% en peso, es posible obtener muy buenos resultados de la prueba de amarilleamiento con una muy buena procesabilidad. A 1,0 y 0,8% en peso con AISNa, es todavía posible obtener buenos resultados de la prueba de amarilleamiento sin problemas de procesabilidad. Por lo tanto, las sales de AISNa y ácido aril-alquil-sulfónico son menos perjudiciales para el proceso y para la viscosidad que el ácido carboxílico (p. ej., ácido adípico) que los ejemplos comparativos 5 y 6, y también muestran un mejor efecto de la prueba de amarilleamiento.

30

REIVINDICACIONES

1. Uso de un reactivo sulfonado en un procedimiento para producir un artículo de poliamida blanco, que comprende al menos las siguientes etapas:
 - 5 a. polimerización de al menos un monómero para obtener una poliamida en forma de masa fundida, gránulo o polvo,
 - b. formación del artículo de poliamida a partir de la poliamida en masa fundida, gránulo o polvo,
 - 10 c. opcionalmente, conversión del artículo de poliamida utilizando un proceso de texturización, el reactivo sulfonado se introduce durante la etapa a. y/o la etapa b. y/o la etapa c., con el fin de proporcionar resistencia al amarilleamiento fenólico al artículo de poliamida blanco obtenido cuando está en contacto con material de embalaje de plástico que contiene compuestos fenólicos.
2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la poliamida se selecciona del grupo que consiste en poliamidas alifáticas, semi-aromáticas, aromáticas y mezclas de las mismas.
3. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde la poliamida es una poliamida alifática seleccionada del grupo que consiste en poliamida 6, poliamida 6.6, poliamida 5.6, poliamida 5.10, poliamida 6.12, poliamida 11, 15 poliamida 12, poliamida 10.10, poliamida 4.6 y mezclas de las mismas.
4. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la poliamida se selecciona del grupo que consiste en poliamida 6.6, poliamida 6 y mezclas de las mismas.
5. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el reactivo sulfonado se selecciona del grupo que consiste en compuestos aromáticos, alifáticos o alicíclicos sulfonados.
- 20 6. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el reactivo sulfonado se selecciona del grupo que consiste en ácidos sulfoisofálticos, ácidos sulfobenzoicos, ácido sulfosalicílico, ácidos sulfónicos, sales de los mismos, anhídridos de los mismos y mezclas de los mismos.
7. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el reactivo sulfonado es una sal de metal alcalino de ácido sulfoisofáltico o una sal de ácido aril-alquil-sulfónico.
- 25 8. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el reactivo sulfonado es la sal sódica del ácido 5-sulfoisofáltico o la sal de litio del ácido 5-sulfoisofáltico o mezclas de las mismas.
9. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el reactivo sulfonado se introduce en una cantidad de 0,01 a 5,0%, preferiblemente de 0,3 a 2,0% en peso del peso total del artículo de poliamida.
- 30 10. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde se realiza la etapa c. y el reactivo sulfonado se introduce tanto durante la etapa a. como la etapa c.
11. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el artículo de poliamida es una fibra, un hilo o un filamento, una borra o un artículo textil hecho de una fibra, hilo o filamento.
12. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el compuesto fenólico es hidroxitolueno butilado (BHT).
- 35 13. Método para proporcionar resistencia al amarilleamiento fenólico en artículos de poliamida blancos sometidos a contacto con material de embalaje de plástico que contiene al menos un compuesto fenólico, que comprende al menos las siguientes etapas:
 - a. polimerización de al menos un monómero para obtener una poliamida en forma de masa fundida, gránulo o polvo,
 - 40 b. formación del artículo de poliamida a partir de la masa fundida, gránulo o polvo de poliamida,
 - c. opcionalmente, conversión del artículo de poliamida utilizando el proceso de texturización,
 en el que se realiza la etapa c. y se introduce un reactivo sulfonado tanto durante la etapa a. como la etapa c.
14. Método de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el reactivo sulfonado es la sal sódica del ácido 5-sulfoisofáltico o la sal de litio del ácido 5-sulfoisofáltico o mezclas de las mismas.
- 45 15. Método de acuerdo con la reivindicación 13 o 14, en el que el reactivo sulfonado se introduce en una cantidad de 0,01 a 5,0%, preferiblemente de 0,3 a 2,0% en peso del peso total del artículo de poliamida.
16. Un artículo de poliamida blanco resistente al amarilleamiento fenólico, obtenido a partir del método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15.