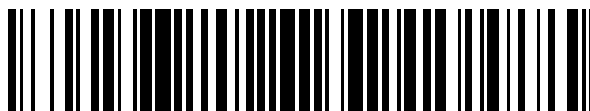


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 689 573**

51 Int. Cl.:

**C08J 7/02** (2006.01)

**C08K 3/16** (2006.01)

**C08L 77/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.12.2012 PCT/EP2012/074408**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.06.2013 WO13087464**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2012 E 12799126 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.07.2018 EP 2791222**

54 Título: **Procedimiento de preparación de gránulos de poliamida y utilizaciones**

30 Prioridad:

**15.12.2011 FR 1161680**

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

**14.11.2018**

73 Titular/es:

**RHODIA OPERATIONS (100.0%)  
40, rue de la Haie Coq  
93306 Aubervilliers, FR**

72 Inventor/es:

**THIEBLEMONT, VIRGINIE**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 689 573 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**

Procedimiento de preparación de gránulos de poliamida y utilizaciones

- 5 La presente invención tiene como objeto un procedimiento de preparación de granulados de poliamida, que les confiere unas propiedades de resistencia al calor, así como la utilización de estos granulados, particularmente en el ámbito de la fabricación de hilos industriales para bolsas de aire de seguridad o para cables para neumáticos.
- 10 De forma más precisa, la invención se refiere a un procedimiento de preparación de granulados de poliamida que presentan unas propiedades de resistencia al calor, mediante una impregnación húmeda de los granulados de poliamida con una solución acuosa que comprende un agente de estabilización térmica.
- 15 En el ámbito de los hilos industriales, es decir, de los hilos destinados generalmente a la realización de tejidos de cables para neumáticos o de bolsas de aire de seguridad, está extendida la utilización de poliamidas. Dichos hilos de poliamida deben ser resistentes al calor, y para ello se conoce la utilización de uno o de varios agentes de estabilización térmica.
- 20 Los agentes de estabilización térmica habituales son generalmente compuestos de cobre, particularmente sales de cobre (acetato, yoduro, bromuro etc.), a menudo asociados con halogenuros inorgánicos tales como halogenuros de potasio o de sodio, teniendo estos halogenuros un papel de regeneración del cobre *in situ*.
- 25 El documento JP 48052846 describe la formación de granulados de poliamida que tienen una buena resistencia a la oxidación mediante el tratamiento de dichos granulados con un 1/20- 200 % de agua y un halogenuro inorgánico, tomándose el yoduro de potasio como ejemplo.
- 30 El documento JP 8325382 describe granulados de poliamida que contienen un agente resistente al calor en los cuales la concentración de dicho agente resistente al calor disminuye desde la superficie de las partículas de poliamida hacia el interior.
- 35 El documento JP 6256649 describe la fabricación de una composición de poliamida en la que se añade una solución acuosa de un compuesto de cobre y una solución acuosa de un halogenuro inorgánico y se mezclan con la poliamida, se forma un halogenuro de cobre en la superficie de poliamida, después el producto se seca.
- 40 Sin embargo, las aplicaciones « cables para neumáticos » y « bolsas de aire de seguridad » presentan unas especificidades diferentes en términos de homogeneidad de la matriz polimérica.
- 45 En efecto, los hilos para bolsas de aire de seguridad deben presentar un título más fino con respecto a los hilos destinados a la fabricación de cables para neumáticos. La exigencia de un título fino hace que la matriz polimérica deba ser perfectamente homogénea para que no se rompa en el transcurso del hilado.
- 50 Además, los hilos así obtenidos no deben presentar defectos que pudieran implicar su ruptura, ni defectos de aspecto, y esto con el fin de no provocar una degradación en los rendimientos durante los procedimientos de puesta en práctica (por ejemplo, los bastidores de hilatura) y así ser totalmente fiables en su aplicación.
- 55 Actualmente se conocen numerosos procedimientos de aditivación de agentes estabilizantes.
- 60 Esencialmente se conocen tres técnicas de aditivación: durante la polimerización, en la poliamida fundida antes de la granulación o justo antes de la etapa de hilado, así como sobre los granulados, por ejemplo, antes de una etapa de post condensación en fase sólida de estos últimos.
- 65 La aditivación de tres soluciones de estabilización térmica: acetato de cobre, yoduro de potasio y bromuro de potasio, durante la polimerización de poliamida 66, es utilizada para la fabricación de hilos industriales.
- No obstante, se sabe que los compuestos de cobre añadidos durante la polimerización experimentan una reducción, que forma depósitos en los aparatos (sobre todo en los reactores no agitados).
- Dicho fenómeno tiene como consecuencia la obligación de una limpieza frecuente de los aparatos, y por lo tanto producen una pérdida de productividad en las instalaciones. Además, el desprendimiento de estos depósitos provoca problemas de ausencia de homogeneidad de la matriz, lo que tiene un impacto negativo sobre el hilado.
- Además, la presencia de bromuro de potasio puede implicar, en ciertas condiciones, problemas de corrosión de los aparatos.
- Además, la aditivación durante la polimerización limita la flexibilidad de los correspondientes procedimientos industriales por el hecho de los costes asociados a los cambios en la calidad de los polímeros fabricados en la

misma instalación (tiempo de limpieza, coste de la mano de obra, producto de segunda elección durante la fase de aclarado...etc.).

5 Para paliar los problemas mencionados anteriormente de la aditivación durante la polimerización, los industriales se han orientado hacia la aditivación tardía mediante una impregnación húmeda de los granulados.

Por « impregnación húmeda » se entiende la aditivación de soluciones acuosas de un agente de estabilización térmica sobre los granulados de poliamida.

10 Dicho esto, este tipo de aditivación de soluciones acuosas sobre los granulados de poliamida, tal y como se propone actualmente, presenta un importante inconveniente que procede de la utilización de una gran cantidad de agua a través de las soluciones acuosas del estabilizante térmico. El agua, que sirve de disolvente para el agente de estabilización térmica, humedece los granulados para recubrirlos con el estabilizante térmico.

15 En los procedimientos existentes es necesaria una cantidad de agua relativamente elevada con el fin de asegurar la homogeneidad de la aditivación (humedecimiento de los granulados).

20 Esta gran cantidad de agua procede también de un problema en la solubilización de los agentes estabilizantes. Además, es clásica la utilización de al menos dos soluciones acuosas para solubilizar cada uno de los agentes de estabilización como, por ejemplo, acetato de cobre por un lado y yoduro de potasio o bromuro de potasio por otro lado.

25 No obstante, la utilización de dicha cantidad de agua provoca la aglomeración de los granulados entre sí. Debido a esto, los granulados se hacen difícilmente manipulables y, una vez aglomerados entre sí, es imposible obtener una aditivación homogénea en la superficie de éstos. La utilización de dos soluciones también presenta problemas de complejidad de los aparatos, que deben estar equipados con dos alimentaciones diferentes o que necesitan una etapa de aclarado entre las dos soluciones con el fin de evitar problemas de precipitación de compuestos insolubles de cobre, que son el origen de problemas de calidad (contaminación) y de explotación del procedimiento (obstrucción).

30 Además, los procedimientos existentes necesitan la puesta en práctica de una etapa de secado antes de la post-condensación en fase sólida. Esta etapa de secado, actualmente indispensable, es energéticamente costosa.

35 Para intentar resolver este problema, el documento JP2004-231807 propone un procedimiento de aditivación de una solución o de una dispersión acuosa de un halogenuro inorgánico en el que la cantidad de agua se reduce a una concentración en peso con respecto al peso de la poliamida comprendida entre el 2 y el 6 %. Esta cantidad de agua es ciertamente reducida, pero no es suficiente para evitar los problemas de aglomeración y de falta de homogeneidad en la superficie de los granulados aditivados.

40 Así, todavía existe una necesidad de mejorar los procedimientos de aditivación de agentes de estabilización térmica mediante una impregnación por vía húmeda sobre los granulados de poliamida, particularmente a través de unos procedimientos que permitan una aditivación homogénea, simples de poner en práctica y que minimicen los costes relativos a una etapa posterior de secado de los granulados.

45 Uno de los objetivos de la presente invención es por lo tanto proponer un procedimiento de preparación de granulados de poliamida que no presente los inconvenientes de los procedimientos de la técnica anterior y particularmente que no tenga problemas de aglomeración de los granulados, minimizando el esfuerzo de secado de los granulados aditivados y que permita una aditivación homogénea del agente de estabilización térmica en la superficie de los granulados. Además, el procedimiento debe ser simple de poner en práctica, económico y que responda también bien a las exigencias de calidad de los hilos poliamida para la fabricación tanto de los tejidos para bolsas de aire de seguridad como de los hilos de poliamida para la fabricación de tejidos de cables para neumáticos.

50 La invención responde a esta necesidad proponiendo un procedimiento de preparación de granulados de poliamida para conferirles unas propiedades de resistencia al calor, mediante la impregnación húmeda de los granulados de poliamida con una solución acuosa única que comprende al menos un agente de estabilización térmica, caracterizado por el hecho de que se ponen en contacto los granulados de poliamida con la solución acuosa única que comprende al menos un agente de estabilización térmica, siendo la cantidad total de solución acuosa con respecto a la poliamida inferior o igual al 1 % en peso, y por el hecho de que el agente de estabilización térmica es una mezcla de un halogenuro de un metal alcalino o alcalinotérreo y de un halogenuro de cobre, siendo la cantidad total de solución acuosa con respecto a la de la poliamida, la suma de las cantidades de las soluciones acuosas utilizadas, estando comprendida el agua procedente de una eventual etapa de aclarado.

55 La invención contempla igualmente un procedimiento de fabricación de hilos industriales y un procedimiento de fabricación de artículos tejidos en los cuales se utilizan los granulados de poliamida así obtenidos.

65

El procedimiento según la invención hace intervenir a los granulados de poliamida.

Las poliamidas se obtienen bien mediante una reacción entre dos monómeros diferentes, bien mediante una policondensación de un único monómero.

5 La invención se aplica por un lado a las poliamidas procedentes de dos monómeros diferentes, de los cuales la poliamida más importante es la poli(hexametilén adipamida) o poliamida 66. Por supuesto, estas poliamidas pueden obtenerse a partir de una mezcla de diácidos y de diaminas. Así, en el caso de la poliamida 66, los monómeros principales son la hexametilén diamina y el ácido adípico. Sin embargo, estos monómeros pueden comprender hasta un 25 % en moles de otros monómeros de diaminas y/o de diácidos y/o incluso de monómeros de aminoácidos y/o de lactamas.

15 La invención se aplica por otro lado a las poliamidas procedentes de un único monómero, de los cuales la poliamida más importante es la policaprolactama o poliamida 6. Por supuesto, estas poliamidas pueden obtenerse a partir de una mezcla de lactamas y/o de aminoácidos. Así, en el caso de la poliamida 6, el monómero principal es la caprolactama. Sin embargo, estos monómeros pueden comprender hasta un 25 % en moles de otros monómeros de aminoácidos y/o de lactamas y/o incluso de monómeros de diaminas o de diácidos.

20 La clase de poliamidas procedente de dos monómeros diferentes generalmente se fabrica utilizando como materia prima una sal obtenida mediante la mezcla en una cantidad estequiométrica de un diácido con una diamina, en general en un disolvente como el agua.

25 Así, en la fabricación de la poliamida 66, el ácido adípico se mezcla con la hexametildiamina generalmente en agua para obtener el adipato de hexametildiamonio, más conocido con el nombre de sal Nilon o "Sal N". La solución de la sal N es eventualmente concentrada mediante una evaporación parcial o total del agua.

30 La clase de poliamidas procedente de un único monómero generalmente se fabrica utilizando como materia prima una lactama y/o un aminoácido, y una pequeña cantidad de agua; la proporción en peso del agua está comprendida generalmente entre el 1 y el 15 %.

35 La poliamida se obtiene mediante el calentamiento a una temperatura y presión elevadas de una solución acuosa de los monómeros (por ejemplo, una solución de la sal Nilon tal como la descrita más arriba), o de un líquido que comprende los monómeros, para evaporar el agua evitando cualquier formación de una fase sólida con el fin de evitar una captación de masa.

La etapa de polimerización se continúa hasta el grado de polimerización deseado.

40 Los procedimientos de policondensación son bien conocidos por el experto en la materia. Puede tratarse de procedimientos discontinuos o continuos.

45 Pueden introducirse aditivos en el transcurso del procedimiento de polimerización. Se pueden mencionar, como ejemplos de aditivos, matificantes como el dióxido de titanio, fotoestabilizantes como el acetato de manganeso, catalizadores como el ácido fenilfosfónico o fenilfosfínico, antiespumantes etc. Estos aditivos son conocidos por el experto en la materia. Esta lista no tiene ningún carácter exhaustivo.

50 De forma preferida, la poliamida se elige entre la poliamida 6, la poliamida 11, la poliamida 12, la poliamida 4-6, la poliamida 5-6, la poliamida 6-6, la poliamida 6-10, la poliamida 6-12, la poliamida 9T, la poliamida 10T y sus copolímeros. Igualmente puede tratarse de copolímeros que comprenden los motivos procedentes de la utilización de monómeros de diácido de tipo ácido isoftálico o tereftálico, o bien de monómeros de diamina de tipo metaxililén diamina o paraxililén diamina. Se mencionarán, por ejemplo, los motivos 4T, 6T, 6I, MXD6, PXD6...etc.

Según un modo particularmente ventajoso de la invención, se prefiere la poliamida 6-6.

55 La poliamida en forma fundida procedente de la etapa de polimerización es generalmente extruida y después se le da forma, particularmente en forma de granulados.

Por « granulados » se entiende en el sentido de la presente invención que se trata de las partículas sólidas de poliamida.

60 Los granulados utilizables en el procedimiento de la invención pueden ser de diferentes formas. Pueden tener, por ejemplo, una forma cilíndrica, esférica, elíptica, etc.

65 Los granulados de poliamida se obtienen mediante la extrusión de una poliamida en forma fundida, seguida de una etapa de granulación.

La etapa que consiste en extruir la poliamida en estado fundido a través de un hilador es llevada a la práctica de una forma clásica y conocida por el experto en la materia.

5 El hilador se coloca generalmente a la salida del reactor de polimerización, o a la salida de una línea de transferencia alimentada por polímero fundido con la ayuda de una bomba, o a la salida de un dispositivo de malaxado que puede generar una presión superior a la presión atmosférica, generalmente una extrusora.

10 A la salida del hilador, la poliamida está generalmente en forma de juncos o de cintas, o directamente en forma de granulados en el caso, por ejemplo, de un corte de cabeza sumergida.

La etapa de granulación comprende el enfriamiento de la poliamida obtenida después de la extrusión. El enfriamiento del material permite particularmente solidificar al menos superficialmente este último.

15 Los dispositivos de enfriamiento convenientes para dicha etapa son conocidos por el experto en la materia. Este dispositivo de enfriamiento puede consistir en un dispositivo de pulverización de agua fría situado en las proximidades del dispositivo de la placa del hilador. Igualmente puede tratarse de un baño o de una corriente de agua situados en las proximidades o en contacto con el dispositivo de la placa del hilador en el que se introduce la poliamida extruida. También puede utilizarse un dispositivo de chorro de agua.

20 La poliamida así enfriada se corta a continuación con la forma de los granulados. Este corte permite igualmente intervenir durante o después de la etapa de enfriamiento.

25 Los dispositivos de corte convenientes para esta etapa son conocidos por el experto en la materia. El dispositivo de corte puede ser un sistema de fresado con dientes; igualmente puede tratarse de un sistema que comprende cuchillas y un portacuchillas.

En el caso en el que el líquido de enfriamiento, generalmente agua, esté separado de los juncos o de las cintas de polímero antes de corte, los juncos o las cintas son cortados « en seco ».

30 En el caso en el que el líquido de enfriamiento, generalmente agua, esté separado de los granulados de polímero después del corte en forma de granulados, los granulados son generalmente igualmente enfriados por el líquido de enfriamiento, antes de la separación de éste con los granulados.

35 El dispositivo de enfriamiento puede consistir en un dispositivo de pulverización o de circulación de agua fría situado en las proximidades del dispositivo de la placa del hilador. Este es el caso de los granuladores de « corte de cabeza » conocidos por el experto en la materia. El dispositivo de corte y la placa del hilador pueden estar igualmente dispuestos en una cámara llena de agua, en este caso se trata de un granulador de « corte de cabeza sumergida ». Dichos dispositivos de granuladores de « corte de cabeza sumergida » se describen, por ejemplo, en la patente americana US 5 059 103.

40 La granulación puede llevarse a cabo igualmente sobre una plataforma de granulación, que comprende generalmente un dispositivo de guiado y de enfriamiento de la poliamida extruida, un dispositivo de corte y un dispositivo de transferencia hacia un dispositivo de separación. Estas plataformas de granulación son conocidas por el experto en la materia.

45 Los granulados de poliamida tienen generalmente un índice de viscosidad (IV) comprendido entre 115 y 150 ml/g en ácido fórmico al 90 % en peso según la norma ISO307, preferiblemente comprendido entre 125-140 ml/g en ácido fórmico al 90 % en peso según la norma ISO307.

50 Según otra característica de la invención, los grupos terminales de los granulados de poliamidas están lo suficientemente equilibrados para no limitar la evolución de la masa molar del polímero durante una eventual etapa de post-condensación en fase sólida. Ventajosamente presentan una diferencia entre la concentración de grupos terminales carboxílico y amina  $\Delta(GT)$  comprendida entre 0 y 35 meq/kg, en valor absoluto.

55 El procedimiento de preparación de los granulados de poliamida que presentan las propiedades de resistencia al calor según la invención hace intervenir igualmente a una solución acuosa única que comprende al menos un agente de estabilización térmica.

60 El agente de estabilización térmica es una mezcla de un halogenuro de un metal alcalino o alcalinotérreo y de un halogenuro de cobre. En esta mezcla, el papel de estabilizante térmico es asegurado por el halogenuro de cobre, con respecto al halogenuro del metal alcalino o alcalinotérreo, que sirve para regenerar el cobre oxidado. Preferentemente, el halogenuro del metal alcalino es el yoduro de potasio o de sodio, y el halogenuro de cobre es el yoduro de cobre.

65

Particularmente se prefiere que el agente de estabilización térmica sea una mezcla de yoduro de potasio y de yoduro de cobre.

5 Según la invención, preferiblemente se realiza una etapa de aclarado con la ayuda de un líquido de aclarado, por ejemplo, agua, después de la puesta en contacto de los granulados con la solución acuosa.

10 De una forma particularmente ventajosa, y con el fin de evitar cualquier problema de depósitos de bromuro de metal alcalino o alcalinotérreo en la superficie de los granulados, las soluciones acuosas utilizadas en la invención están exentas de bromuro de metal alcalino o alcalinotérreo, eligiéndose por lo tanto el yoduro de metal alcalino o alcalinotérreo.

15 Según la invención, la cantidad total de solución acuosa con respecto a la poliamida está comprendida ventajosamente entre el 0,15 y el 1 % en peso, preferiblemente entre el 0,20 y el 1 % en peso y aún más preferiblemente entre el 0,3 y el 0,9 % en peso.

20 Más allá del 1 % en peso de la solución acuosa con respecto a la poliamida, la cantidad de agua residual penaliza la productividad de las etapas posteriores de secado de los granulados y/o de post-condensación. A partir del 2 % en peso de la solución acuosa con respecto a la poliamida, se comienzan a observar fenómenos de aglomeración de los granulados entre sí. Más allá del 3 % en peso de la solución acuosa con respecto a la poliamida, la homogeneidad de la aditivación se degrada y el fenómeno de aglomeración de los granulados entre sí es muy importante.

25 La proporción entre el número de moles de halogenuro y el número de moles de cobre es preferiblemente superior o igual a 7:1. Preferentemente, esta proporción es superior o igual a 10:1. El límite superior, debido a razones de compromiso entre las propiedades deseadas de estabilización térmica y las restricciones económicas, se elige ventajosamente inferior o igual a 25:1, preferiblemente inferior o igual a 15:1.

30 Por otro lado, la cantidad de agente de estabilización térmica en la solución acuosa depende del límite de solubilidad del agente de estabilización térmica en esta solución acuosa. Preferentemente, la cantidad de agente de estabilización térmica en la solución acuosa es inferior o igual al límite de solubilidad del agente de estabilización térmica. Así, en el caso en el que el agente de estabilización térmica sea una mezcla de yoduro de potasio y de yoduro de cobre, entonces el yoduro de cobre está presente ventajosamente en una cantidad inferior o igual al 6 % en peso en una solución acuosa de yoduro de potasio aproximadamente al 50 % en peso.

35 En el caso en el que el agente de estabilización térmica sea una mezcla de bromuro de potasio y de bromuro de cobre ( $\text{CuBr}_2$ ), entonces el bromuro de cobre está presente ventajosamente en una cantidad inferior o igual al 15 % en peso en una solución acuosa de bromuro de potasio al 30 % en peso.

40 La puesta en contacto de los granulados con la solución acuosa puede efectuarse a la temperatura ambiente (TA, aproximadamente 20 °C) o a una temperatura superior. La temperatura correspondiente es la de los granulados.

Preferentemente, la puesta en contacto no deberá realizarse a una temperatura superior a la temperatura de ebullición (Teb) de la solución acuosa que comprende el agente de estabilización térmica.

45 De una forma particularmente ventajosa, la puesta en contacto se realiza a una temperatura superior a la temperatura de transición vítrea de la poliamida (Tg).

50 La temperatura para la puesta en contacto está comprendida por lo tanto ventajosamente entre la temperatura ambiente y la temperatura de ebullición de la solución acuosa que comprende el agente de estabilización térmica (de la TA a la Teb), y más preferiblemente entre la temperatura de transición vítrea de la poliamida y la temperatura de ebullición de la solución acuosa que comprende el agente de estabilización térmica (de la Tg a la Teb).

55 De una forma preferida para la poliamida 66, la puesta en contacto tiene lugar sobre los granulados, cuya temperatura se sitúa entre 20 °C y 100 °C, preferiblemente entre 80 °C y 95 °C.

Generalmente, la puesta en contacto se realiza en un recinto a la presión atmosférica.

60 Según una variante preferida del procedimiento de la invención, el procedimiento de la invención se realiza bajo una atmósfera controlada de un gas inerte. Se puede establecer una atmósfera de gases raros, preferiblemente de argón, pero es más económico utilizar nitrógeno.

La puesta en contacto de los granulados de poliamida con la solución acuosa que comprende al menos un agente de estabilización térmica se efectúa ventajosamente mediante una pulverización de la solución acuosa.

65

La pulverización se efectúa ventajosamente por medio de una boquilla de pulverización de tipo chorro plano que distribuye uniformemente el líquido en forma de una lámina y proporciona el mayor impacto por unidad de superficie.

5 La pulverización puede llevarse a cabo, por ejemplo, a una presión de pulverización comprendida entre 1 y 5 bares, preferiblemente a aproximadamente 3 bares. La pulverización tiene una duración que depende de la cantidad de polímero que se va a tratar.

10 Cuando se prevé una etapa de aclarado con la ayuda de un líquido de aclarado, por ejemplo, agua, ésta se efectúa igualmente mediante una pulverización por medio de la misma boquilla de pulverización que la utilizada para la solución acuosa que comprende al menos un agente de estabilización térmica. La etapa de aclarado puede ser consecutiva a la etapa de puesta en contacto de los granulados de poliamida con la solución acuosa que comprende al menos un agente de estabilización térmica. Preferentemente, la pulverización de la solución de aclarado tiene lugar menos de un minuto después de la de la solución acuosa que comprende al menos un agente de estabilización térmica.

15 La etapa de pulverización de la solución acuosa que comprende al menos un agente de estabilización térmica se lleva a cabo preferiblemente sobre los granulados mantenidos en agitación, por ejemplo, por medio de una mezcladora con palas. Igualmente puede ser conveniente cualquier otra mezcladora conocida por el experto en la materia.

20 La mezcla (o agitación) y la pulverización de la solución acuosa que comprende al menos un agente de estabilización térmica comienzan ventajosamente simultáneamente. La mezcla de los granulados también puede comenzar antes del inicio de la pulverización de la solución acuosa que comprende al menos un agente de estabilización térmica.

25 La duración de la etapa de pulverización se calcula de forma que sea compatible con una renovación de la superficie en contacto con la solución acuosa pulverizada. La renovación de la superficie puede ser asimilada a un tiempo de mezcla, es decir, a la duración necesaria para obtener un grado de homogeneización deseado a partir de una situación de heterogeneidad dada. Esta duración depende del equipo utilizado y puede ser fácilmente definida por el experto en la materia mediante ensayos rutinarios.

30 La velocidad de mezcla depende del volumen de granulados que se va a tratar, así como del equipo utilizado. El experto en la materia sabe perfectamente cómo ajustar este parámetro.

35 De una forma ventajosa, la pulverización de la solución acuosa que comprende al menos un agente de estabilización térmica se efectúa sobre los granulados con agitación, y a continuación se mantiene la agitación. La agitación (o mezcla) de los granulados después de la pulverización de la solución acuosa que comprende al menos un agente de estabilización térmica tiene una duración de entre 0,1 y 40 minutos, preferiblemente de entre 5 y 30 minutos.

40 A la temperatura ambiente, hay que tener en cuenta generalmente un tiempo de mezcla después de la pulverización de la solución acuosa comprendido entre 10 y 40 minutos, preferiblemente de entre 15 y 30 minutos.

45 Cuando la temperatura es superior a la temperatura de transición vítrea de la poliamida, el tiempo de mezcla después de la pulverización es generalmente del orden de entre 1 y 10 minutos, preferiblemente de entre 2 y 5 minutos.

Desde un punto de vista práctico, el procedimiento puede ser llevado a cabo en un modo discontinuo o continuo.

50 Para ilustrar el procedimiento de la invención, a continuación se describen algunos ejemplos de puesta en práctica.

1) En una mezcladora de palas bajo una corriente de nitrógeno, equipada con una boquilla de pulverización, se introducen bajo nitrógeno los granulados de poliamida 66. Los granulados tienen una temperatura de aproximadamente 85 °C. Se inicia la agitación a una velocidad de 150 rpm y a continuación se pulveriza la solución acuosa que comprende al menos un agente de estabilización térmica, por medio de la boquilla de pulverización, a una presión de 3 bares. Después de la pulverización de la solución acuosa que comprende al menos un agente de estabilización térmica, eventualmente se pulveriza el líquido de aclarado y se mantienen los granulados con agitación a una velocidad de 150 rpm durante 5 minutos. A continuación se descargan los granulados así aditivados bajo una cobertura de nitrógeno.

60 2) En una mezcladora de palas equipada con una boquilla de pulverización se introducen de los granulados de poliamida 66. Los granulados están a la temperatura ambiente, aproximadamente a 20 °C. Simultáneamente se inicia la agitación a una velocidad de 150 rpm y la pulverización de la solución acuosa que comprende al menos un agente de estabilización térmica, por medio de la boquilla de pulverización, a una presión de 3 bares. Después de la pulverización de la solución acuosa que comprende al menos un agente de estabilización térmica, eventualmente se pulveriza el líquido de aclarado y se mantienen los granulados con agitación a una velocidad de 150 rpm durante 20 minutos. A continuación se descargan los granulados así aditivados.

Los granulados así aditivados pueden ser utilizados directamente en un procedimiento de hilado en fundido, preferiblemente después de haber experimentado una etapa de secado.

5 Según un modo de realización ventajoso de la invención, los granulados de poliamida obtenidos después de la puesta en contacto con la solución acuosa única que comprende al menos un agente de estabilización térmica son sometidos directamente a una etapa de post condensación en fase sólida (PCS) que puede llevarse a cabo en un modo continuo o discontinuo.

10 Esta etapa de PCS se lleva a cabo ventajosamente en las siguientes condiciones: bajo un flujo de nitrógeno o a presión reducida, y a una temperatura comprendida entre 160 y 220 °C durante el tiempo necesario para alcanzar la masa molar deseada.

15 Debe apreciarse que no es necesario en este estadio realizar una etapa de secado de los granulados antes de la PCS. Este aspecto presenta la ventaja de limitar los fenómenos de degradación térmica que puedan aparecer durante el secado.

20 Según el procedimiento de la invención, se obtienen unos granulados de poliamida aditivados de una forma homogénea en su superficie mediante un agente de estabilización térmica. Por « en su superficie » se entiende que el agente de estabilización térmica se encuentra justo por debajo de la superficie de los granulados, es decir, que la mayor concentración del agente de estabilización térmica se sitúa aproximadamente 40 µm por debajo de la superficie. Así, los granulados aditivados no presentan ningún problema durante su manipulación que pudiera producir un defecto de homogeneidad de la aditivación, la aparición de finos y un comportamiento deteriorado (ruptura, defectos) durante el hilado.

25 Además, los granulados así obtenidos no se aglomeran entre sí.

Además, dichos granulados responden igual de bien a las exigencias de calidad tanto de los hilos de poliamida para la fabricación de tejidos para bolsas de aire de seguridad como a las de los hilos de poliamida para la fabricación de tejidos de cables para neumáticos.

30 Una de las particularidades del procedimiento de la invención es que los granulados que hayan experimentado una etapa de PCS después de la aditivación son estabilizados « en su núcleo ». Ya no hay un gradiente de concentración del agente de estabilización térmica entre la superficie y el núcleo del granulado. Dicho granulado presenta, por lo tanto, desde un punto de vista de la estabilización térmica, las mismas características que un granulado aditivado en la polimerización.

35 Las propiedades de resistencia al calor de los hilos industriales obtenidos a partir de los granulados estabilizados mediante el procedimiento de la invención son evaluadas mediante la medición de la resistencia después de haber experimentado una prueba de envejecimiento.

40 El procedimiento de más arriba según la invención describe permite la obtención de unos granulados de poliamida aditivados de una forma homogénea en su superficie mediante un agente de estabilización térmica.

45 El procedimiento de la invención es particularmente interesante, ya que no presenta los inconvenientes de los procedimientos de la técnica anterior, y particularmente el problema de aglomeración de los granulados, y no necesita una etapa de secado de los granulados aditivados. Además, es simple de llevar a cabo en las instalaciones industriales y económicamente rentable ya que es productivo.

50 El procedimiento de la invención presenta igualmente la ventaja de proporcionar unos granulados utilizables tanto en la fabricación de hilos poliamida para tejidos para bolsas de aire de seguridad como en la fabricación de hilos poliamida para tejidos de cables para neumáticos.

55 Además, en su modo preferente, en el que la solución acuosa está exenta de bromuro de metal alcalino o alcalinotérreo, el procedimiento evita los fenómenos de depósito de éstos en la superficie de los granulados, particularmente en función de la humedad de éstos. Este fenómeno no es aceptable, particularmente en el ámbito de las bolsas de aire de seguridad, ya que conduce a la formación de finos que, durante la PCS, que forman partículas sólidas ricas en el agente de estabilización térmica que producen problemas de mal comportamiento o defectos en el hilado.

60 La presente invención contempla igualmente la utilización la utilización de los granulados de poliamida así obtenidos para la fabricación de hilos industriales, y los hilos industriales así obtenidos.

65 Otros objetos de la invención son los artículos obtenidos a partir de los hilos industriales según la invención, particularmente los artículos tejidos tales como los tejidos para bolsas de aire de seguridad o los tejidos de cables para neumáticos.



A continuación se proporcionan algunos ejemplos de realización de la invención, a título ilustrativo y sin carácter limitante.

En los ejemplos, las siguientes abreviaturas significan:

5 CuI: yoduro de cobre, KI: yoduro de potasio  
 CuBr<sub>2</sub>: bromuro de cobre, KBr: bromuro de potasio; AgNO<sub>3</sub>: nitrato de plata  
 ICP: plasma de acoplamiento inductivo; OES: espectrometría de emisión óptica  
 EDX: espectrometría de dispersión con rayos X  
 10 GPC-PM: cromatografía en fase gaseosa – masas pequeñas  
 GTC: concentración de grupos terminales carboxílicos;  
 GTA: concentración de grupos terminales amino

### 15 Ejemplos

1- Preparación de soluciones acuosas que comprenden al menos un agente de estabilización térmica:

1.1- Solución única de CuI/KI:

20 Para preparar 200 g de una solución acuosa única de CuI/KI se utiliza una mezcladora con agitación previamente limpiada y aclarada con agua desmineralizada en la que se introducen 80 g de agua desmineralizada, después 94,9 g de yoduro de potasio y el resto de agua desmineralizada, 14,9 g. Se agita durante una hora. La reacción de disolución es muy exotérmica. A continuación se añaden 10,2 g de yoduro de cobre y se agita durante 20 minutos. La solución acuosa así obtenida se filtra y se almacena en un recipiente de vidrio ámbar.

25 La composición de la solución es verificada mediante un análisis elemental (potenciometría con AgNO<sub>3</sub> para el yodo y con ICP/OES para el cobre y el potasio).

1.2 - Solución única de CuBr<sub>2</sub>/KBr:

30 Para preparar 200 g de una solución acuosa única de CuBr<sub>2</sub>/KBr se utiliza una mezcladora con agitación previamente limpiada y aclarada con agua desmineralizada en la que se introducen 120 g de agua desmineralizada, después 58 g de bromuro de potasio y el resto de agua desmineralizada, 15,5 g. Se agita durante una hora. La reacción de disolución es muy exotérmica. A continuación se añaden 6,5 g de dibromuro de cobre y se agita durante 20 minutos. La solución acuosa así obtenida se filtra y se almacena en un recipiente de vidrio ámbar.

35 La composición de la solución es verificada mediante un análisis elemental (potenciometría con AgNO<sub>3</sub> para el bromo y con ICP/OES para el cobre y el potasio).

40 2- Preparación de los granulados de poliamida:

Se prepara una poliamida 6,6 a partir de una solución acuosa de Sal N al 52 % en peso cargada en un evaporador con recirculación externa con 9 ppm de antiespumante (composición de silicona). La solución de Sal N se concentra mediante un calentamiento hasta 154,0 °C bajo una presión de 0,24 MPa. Al final de la evaporación, la concentración en especies disueltas de la solución es del 85,0 % en peso. Esta solución es transferida después a un autoclave. El autoclave se calienta de forma que se obtenga una presión autógena de 1,85 MPa. La fase de polimerización bajo presión dura 42 min, después la presión se reduce gradualmente hasta la presión atmosférica. El reactor se mantiene a continuación bajo la presión atmosférica durante 20 minutos, y la temperatura alcanzada por la masa de reacción al final de esta etapa es de 277 °C. Después, el reactor se pone bajo una presión de nitrógeno comprendida entre 0,4 y 0,5 MPa para poder extruir el polímero en forma de juncos, enfriados con agua y cortados de forma que se obtengan los granulados.

45 La poliamida 6,6 obtenida tiene un índice de viscosidad de 134 ml/g medido en ácido fórmico al 90 %, a una concentración de 0,5 g/100 ml. Su tasa de humedad es del 0,3 % medida mediante Karl-Fischer y su granulometría es de 25 mg por granulado.

50 La poliamida 6,6 obtenida tiene una  $\Delta(\text{GT}) = \text{GTC} - \text{GTA} = 68,6 - 53,7 = 14,9 \text{ mmol/kg}$ .

3- Aditivación mediante una impregnación húmeda

60 Todos los ensayos de impregnación húmeda de los granulados se realizan en una mezcladora horizontal MLH 12L de MAP (WAMGROUP) equipada con una cubierta doble que puede ser calentada o enfriada, con un móvil de agitación de tipo arado y con un sistema de inyección de líquidos. La boquilla de inyección utilizada es una boquilla TEEJET con un caudal de 0,1 l/min y un ángulo de proyección de 50 ° bajo una presión de 0,3 MPa.

Para optimizar la mezcla, la cuba de la mezcladora se llena hasta un 60 % de su volumen, es decir, aproximadamente 4,7 kg, con poliamida sin tratar. Durante una impregnación sobre granulados calientes, la cubierta doble de la mezcladora se calienta previamente a 90 °C.

5 Los granulados de polímero se cargan en la cuba de la mezcladora, después se lleva a cabo una inertización con nitrógeno durante 5 minutos, en el transcurso de los cuales se inicia la agitación a 150 rpm. Se ha elegido este valor para optimizar la mezcla y limitar los fenómenos de abrasión de los granulados. A continuación, se efectúa la inyección de la solución acuosa de estabilizantes térmicos cargando la cantidad de solución necesaria para obtener la cantidad deseada. El sistema de introducción de líquidos se pone bajo una presión de 0,3 MPa de nitrógeno y se abre la válvula que une esta cámara con la boquilla de inyección. Después de un minuto, se cierra la válvula de la cámara de introducción de líquidos. Se introduce el agua de aclarado en la cámara, después se vuelve a poner bajo presión a 0,3 MPa de nitrógeno para poder inyectar el agua de aclarado a través de la boquilla de inyección. Al final de esta operación, se descuenta el tiempo denominado de mezcla antes de detener la agitación y del vaciado de la poliamida.

15 Las condiciones de la aditivación: las temperaturas de los granulados, el tipo de estabilizantes térmicos, las cantidades de las soluciones de estabilizantes térmicos y de agua de aclarado, el tiempo de mezcla, están indicadas para los ejemplos comparativos en la tabla 1, y para los ejemplos según la invención en la tabla 2.

20 4- Tabla recapitulativa de las condiciones de aditivación

4.1 - Ejemplos comparativos:

25 1': cantidad total de solución acuosa en peso / peso de la poliamida = 2 %  
2': cantidad total de solución acuosa en peso / peso de la poliamida = 3 %

Tabla 1: ejemplos comparativos

Ej. comp.	Aditivos							Procedimiento de aditivación			
	Tipo	Estabilizantes térmicos (ppm)			Cantidad de solución (g)	Agua de aclarado (g)	T °C de los granulados (°C)	Velocidad de agitación (rpm)	Tiempo de mezcla (min)		
		Cu	Br	I						K	
1'	a	CuI / KI	60	1400	393	16,6	77,4	20	150	5	
	b									15	
	C									30	
2'	a	CuI / KI	60	1400	393	16,6	124,4	20	150	5	
	b									15	
	C									30	

4.2 - Ejemplos según la invención: cantidades en solución acuosa = máx. 1 %

- 1: cantidad total de solución acuosa en peso / peso de la poliamida = 1 %
- 2: cantidad total de solución acuosa en peso / peso de la poliamida = 1 %

5

Tabla 2: ejemplos según la invención

Ej.	Aditivos							Procedimiento de aditivación			
	Tipo	Estabilizantes térmicos (ppm)				Cantidad de solución (g)	Agua de aclarado (g)	T °C de los granulados (°C)	Velocidad de agitación (rpm)	Tiempo de mezcla (min)	
		Cu	Br	I	K						
1	a	CuI / KI	60	0	1400	393	16,6	30,4	20	150	5
	b										15
	c										30
	d								90	5	
	e									15	
	f									30	
2	a	CuBr <sub>2</sub> / KBr	60	1400	0	646	30,28	16,72	20	150	5
	b										15
	c										30
	d								90	5	
	e									15	
	f									30	

5- Resultados

10

5.1. Los granulados

Descripción de las pruebas y de las mediciones efectuadas sobre los granulados aditivados

15 Medición del cobre y del potasio mediante ICP

Se introducen 0,5 g de granulados de poliamida en una bomba de Paar con 5 ml de ácido nítrico. La mineralización de la poliamida se realiza en un horno de microondas. Al final de la mineralización, la materia es recuperada con agua y trasvasada a un frasco de 50 ml ajustada con agua.

20

El cobre y el potasio se miden mediante ICP/OES con un calibrado externo en medio HNO<sub>3</sub> al 10 % en volumen.

Medir el yodo y el bromo mediante una argentometría

25 Pesar exactamente 0,5 g de granulados de poliamida, 2 g de una solución 0,06 M de sulfito de sodio, 6 g de agua osmotizada y añadir a continuación 50 ml de ácido fórmico al 90 % en peso. Dejar disolver con agitación durante aproximadamente 1 hora. Cuando se ha disuelto la poliamida, añadir 8 g de agua. La medición potenciométrica del yodo y del bromo se realiza con una solución de nitrato de plata (AgNO<sub>3</sub>) 0,02 M.

30 Análisis mediante microscopía electrónica de barrido

Para los análisis del estado de la superficie de los granulados, se pegan 2 granulados sobre una pastilla de carbono y después se metalizan con platino.

35 Para observar el interior del granulado, se incluyen 2 granulados en una resina epoxi Araldite® (para facilitar su manipulación), después se engrasan con un cuchillo. Estos cortes se recogen sobre una pastilla de carbono, después se metalizan con platino.

40 Las diferentes preparaciones se observan con un microscopio electrónico de barrido (MEB) a 15 kV con un análisis de EDX.

Degradación térmica mediante una espectrofotometría de UV

5 Se añaden 0,8 g de granulados de poliamida a 20 ml de una mezcla de trifluoroetanol/cloroformo (a 10/3 en volumen). Dejar disolver con agitación durante aproximadamente 1 hora. La solución se trasvasa a continuación a una cubeta de cuarzo, se coloca en el espectrómetro para la adquisición del espectro a entre 600 y 240 nm. Se calculan los índices de UV para los picos situados entre los 285 y los 330 nm.

Tabla comparativa de los resultados

10 Tabla 3: resultados de los ejemplos comparativos

Ejemplos comparativos		Aditivos				Degradación térmica		Microscopía	
		Tipo	Estabilizantes térmicos (ppm)				UV a 330	UV a 285	Presencia de cristales en la superficie
			Cu	Br	I	K			
1'	a	CuI / KI	55		1290	360	0	0	No
	b		56		1300	360			
	c		56		1310	370			
2'	a	CuI / KI	48		1115	315	0	0	No
	b		50		1120	320			
	c		49		1120	320			

Tabla 4: resultados de los ejemplos según la invención

Ejemplos		Aditivos				Degradación térmica		Microscopía	
		Tipo	Estabilizantes térmicos (ppm)				UV a 330	UV a 285	Presencia de cristales en la superficie
			Cu	Br	I	K			
1	a	CuI / KI	57		1340	360	0	0	No
	b		57		1360	370			
	c		58		1370	370			
	d		56		1370	400			
	e		57		1370	390			
	f		58		1370	380			
2	a	CuBr <sub>2</sub> / KBr	55	1152		475	0	0	Si
	b		55	1172		530			
	c		55	1195		518			
	d		56	1135		447			
	e		57	1077		463			
	f		56	1097		441			

15 Conclusiones

20 Los resultados de los ensayos de impregnación de los granulados realizados con un 2 % de solución acuosa con respecto al peso de los granulados (ej. 1') muestran una ligera falta de aditivo con respecto al objetivo, y una falta de homogeneidad. Además, aparece un ligero fenómeno de aglomeración de los granulados entre sí y sobre la pared de la mezcladora, lo que no facilita la manipulación.

Los resultados de los ensayos de impregnación de los granulados realizados con un 3 % de solución acuosa con respecto al peso de los granulados (ej. 2') muestran una falta real de aditivo con respecto al objetivo (~ 20 %) y una

importante heterogeneidad. Además, aparece un fenómeno de aglomeración importante de los granulados entre sí y sobre la pared de la mezcladora, lo que hace difícil la manipulación.

5 Los resultados de los ensayos de impregnación de los granulados realizados con la solución de CuI/KI a un máx. del 1 % de solución acuosa con respecto al peso de los granulados (ej. 1) están en el objetivo y son homogéneos. Durante la impregnación a la temperatura ambiente, es preferible mezclar durante 15 minutos para tener la misma homogeneidad que después de 5 minutos a 90 °C.

10 Los resultados de los ensayos de impregnación de los granulados realizados con la solución de CuBr<sub>2</sub>/KBr (ej. 2), se observa la presencia de cristales de KBr en la superficie de los granulados.

15 En cualquier caso, la impregnación de los granulados realizada a 90 °C no implica una degradación térmica específica del polímero, y se observa un gradiente de los elementos termoestabilizantes por debajo de la superficie de los granulados.

## 5.2. Los hilos

Descripción de los post-tratamientos realizados

20 Post-condensación en estado sólido

25 Con el fin de aumentar suficientemente la masa molecular en número de los polímeros, se realiza una etapa de post-condensación en estado sólido sobre cada lote de 4,7 kg de polímero aditivado de forma tardía. Esta post-condensación en estado sólido se efectúa en un rotavapor de 50 l. Los granulados se calientan a 195 °C bajo 500 l/h de nitrógeno durante 270 min.

Hilatura - estiramiento

30 El polímero postcondensado es hilado y después estirado en las condiciones habituales para los hilos industriales con el fin de obtener unos hilos 940/136.

Descripción de las pruebas y de las mediciones efectuadas de los hilos

35 Los hilos experimentan un envejecimiento térmico en una estufa a 165 °C durante 168 horas bajo una ventilación de aire forzado.

40 Las muestras de hilos antes y después del envejecimiento son sometidas a pruebas mecánicas sobre una máquina de tracción habitual con el fin de determinar las pérdidas de resistencia, de tensión y de elongación hasta la ruptura después del envejecimiento. Estas pruebas se realizan a una velocidad de 500 mm/min con una distancia entre mordazas de 200 mm y una pretensión de 300 g. Se mide igualmente el porcentaje de pérdida para el índice de viscosidad, habiéndose medido los índices de viscosidad en una solución al 0,5 % en ácido fórmico al 90 %. Los resultados del porcentaje de pérdida de los parámetros medidos están indicados en la siguiente tabla 6.

45 Con el fin de comparar el impacto de la aditivación tardía de los estabilizantes térmicos sobre la degradación térmica de los granulados durante la post-condensación sólida y de los hilos durante el hilado y el estiramiento y sobre las propiedades mecánicas de los hilos después del envejecimiento, se ha utilizado como referencia un polímero para hilos industriales con la adición de los estabilizantes térmicos durante la etapa de polimerización (cotéjese la siguiente tabla 5). Este polímero es estabilizado con soluciones acuosas de acetato de cobre, de bromuro y de yoduro de potasio, y ha sido producido con el mismo procedimiento industrial y en el mismo reactor que el polímero no tratado utilizado para la aditivación tardía.

Tabla 5: resultados de la caracterización de los granulados después de la post-condensación sólida

Ejemplos	Aditivos					Viscosidad IV ml/g	Degradación térmica		
	Tipo	Estabilizantes térmicos (ppm)					UV a 330	UV a 285	
		Cu	Br	I	K				
Comparativo	CuBrI	59	406	924	470	180	+	++	
1	c	CuI / KI	59		1399	380	180	+	++
	d		56		1395	380	180	+	++
	f		57		1408	390	178	+	++

Tabla 6: resultados de la caracterización de los hilos después de la prueba de envejecimiento

Medición	Comparativo	1 c	1 d	1 f
Tensión hasta la ruptura (% de pérdida)	27,1 %	24,4 %	24,7 %	24,2 %
Elongación hasta la ruptura (% de pérdida)	18,5 %	11,0 %	11,3 %	10,6 %
Resistencia (% de pérdida)	27,1 %	24,4 %	24,7 %	24,1 %
IVN (% de pérdida)	3,2 %	1,8 %	1,7 %	1,9 %

5 Se constata que la degradación de las propiedades mecánicas de los hilos después del envejecimiento es más baja para los hilos obtenidos a partir del procedimiento según la invención que para los hilos obtenidos a partir del procedimiento del ejemplo comparativo.

10 Igualmente, la disminución en el índice de viscosidad de los hilos obtenidos a partir del procedimiento según la invención es menor que la de los hilos según el ejemplo comparativo.

10 Conclusiones

15 Los granulados aditivados según el procedimiento de la invención se comportan de la misma forma que la referencia estabilizada en la polimerización durante la fase de post-condensación sólida, y no presentan una degradación térmica diferente. No se observa ninguna pérdida de los estabilizantes térmicos después de la fase de post-condensación sólida.

20 Las pruebas de envejecimiento de los hilos muestran una degradación más baja de las propiedades mecánicas de los hilos obtenidos a partir del procedimiento según la invención.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento de preparación de granulados de poliamida que presentan unas propiedades de resistencia al calor, mediante una impregnación húmeda de los granulados de poliamida con una solución acuosa única que comprende al menos un agente de estabilización térmica, caracterizado por el hecho de que se ponen en contacto los granulados de poliamida con la solución acuosa única que comprende al menos un agente de estabilización térmica, siendo la cantidad total de solución acuosa con respecto a la poliamida inferior o igual al 1 % en peso, y por el hecho de que el agente de estabilización térmica es una mezcla de un halogenuro de un metal alcalino o alcalinotérreo y un halogenuro de cobre, siendo la cantidad total de solución acuosa con respecto a la poliamida la suma de las cantidades de las soluciones acuosas utilizadas, estando comprendida el agua procedente de una eventual etapa de aclarado.
- 10
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el halogenuro del metal alcalino es el yoduro de potasio o de sodio, y/o el halogenuro de cobre es el yoduro de cobre.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el agente de estabilización térmica es una mezcla de yoduro de potasio y de yoduro de cobre.
- 20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la proporción entre el número de moles de halogenuro y el número de moles de cobre es superior o igual a 7:1.
5. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que el yoduro de cobre está presente en una cantidad inferior o igual al 6 % en peso en una solución acuosa de yoduro de potasio al 50 % en peso.
- 25 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que se realiza una etapa de aclarado con agua después de la puesta en contacto de los granulados con la solución acuosa única que comprende al menos un agente de estabilización térmica.
- 30 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la cantidad de solución acuosa con respecto a la poliamida está comprendida entre el 0,15 y el 1 % en peso.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la poliamida es la poliamida 66.
- 35 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la puesta en contacto de los granulados de poliamida con la solución acuosa que comprende al menos un agente de estabilización térmica se efectúa mediante una pulverización de la solución acuosa que comprende al menos un agente de estabilización térmica.
- 40 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que los granulados de poliamida obtenidos después de la puesta en contacto con al menos la solución acuosa que comprende al menos un agente de estabilización térmica son sometidos directamente a una etapa de post-condensación en fase sólida.
- 45 11. Procedimiento de fabricación de hilos industriales según el cual los granulados de poliamida se fabrican mediante el procedimiento de una de las reivindicaciones 1 a 10 y estos granulados se utilizan para la fabricación de hilos industriales.
- 50 12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que los hilos industriales se obtienen mediante el hilado de los granulados procedentes del procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10.
13. Procedimiento de fabricación de artículos tejidos según el cual los hilos industriales se obtienen mediante el procedimiento de la reivindicación 11 o 12, y los artículos se obtienen a partir de estos hilos.
- 55 14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que los artículos son bolsas de aire de seguridad o cables para neumáticos.