

226553

PRIMER CERTIFICADO DE ADICION

I.C.I. Case Nº D.11739.



MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

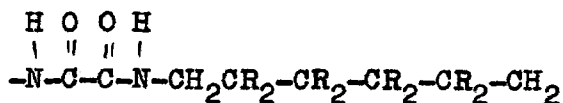
"Mejoras introducidas en el objeto de la patente  
"principal nº 218.983 concedida en 21 de Diciembre  
"de 1954, por "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE NUEVAS  
"POLIAMIDAS SINTETICAS".

SOLICITANTES: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,  
domiciliada en Imperial Chemical House, Millbank,  
Londres, Inglaterra.

Este invento se refiere a perfeccionamientos en, o  
relativos a, las poliamidas.

En la memoria de la patente nº 218.983 se describen  
nuevas poliamidas sintéticas caracterizadas porque el ácido  
dicarboxílico usado en la fabricación de las mismas es  
5. el ácido oxálico, y el componente diamina es una diamina  
hexametilénica mono- o di-metil sustituida, en la que los  
grupos metilo están en las posiciones 2, 3, 4 o 5. Estas  
poliamidas nuevas, contienen la unidad de repetición

10.

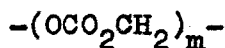




en la que cualquiera o dos de las R significan grupos metilo, y las otras R representan hidrógeno.

Se ha comprobado que las propiedades de estas nuevas poliamidas pueden mejorarse por copolimerización con poliéteres de elevado peso molecular, para introducir en

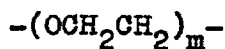
15.



en la que  $m$  es un número superior a 20.

Así, de acuerdo con este invento, se proporciona la mejora o modificación del invento descrito en la memoria de la patente nº 218.983, que comprende el copolimerizar los componentes formadores de poliamidas de la misma, con poliéteres de peso molecular elevado, para introducir en la cadena polimérica enlaces de la fórmula general

20.



en la que  $m$  es un número superior a 20.

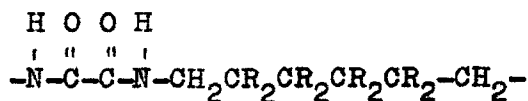
Los poliéteres de peso molecular elevado empleados en este invento, son los óxidos de polietileno, con preferencia dotados de grupos finales constituidos por un ácido carboxílico, o un éster, o un grupo amino. Estos óxidos de polietileno modificados por un grupo extremo, pueden prepararse por oxidación de glicoles polioxietilénicos, por medio de ácido nítrico al 60% que contenga un catalizador de cobre/vanadato amónico, para dar los ácidos polioxietileno- $\alpha : \omega$ -dicarboxílicos, o por tratamiento de los glicoles con cloruro de tionilo, seguido por amoníaco, para dar las  $\alpha : \omega$ -diaminas.

30.

35.

La introducción de los enlaces  $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m-$  en las poliamidas de la memoria de la patente nº 218.983, que contienen la unidad de repetición,

40.



45. puede llevarse a cabo añadiendo el poliéter de peso molecular elevado a los materiales de partida de la patente principal citada, y realizando luego la polimerización del modo descrito en la memoria de dicha patente. Muy convenientemente, el poliéter se añade a la diamina, y la mezcla se deja reaccionar con el éster alcohólico o arílico de ácido oxálico.

50. La cantidad de poliéter añadida a los componentes formadores de poliamidas, es, con preferencia, de 5% a 25% del peso total del copolímero.

55. Las nuevas poliamidas de este invento poseen prácticamente todas las propiedades interesantes de las poliamidas de la patente nº 218.983 y, además, tienen una tendencia muy reducida a acumular cargas electrostáticas pudiendo asimismo teñirse con tintes ácidos.

Este invento se aclara, sin limitarse, por los ejemplos siguientes, en los que las partes son en peso.

60. EJEMPLO 1 -

En 70 partes de metanol se añaden 7 partes de ácido polioxi-etileno- $\alpha$ : $\omega$ -dicarboxílico, de peso molecular 1300, a 67 partes de 3-metilhexametileno diamina. La solución se mezcla a continuación con 73 partes de oxalato dietílico, y la mezcla se calienta a 285° C. durante 4 horas, a 0,5 mm. de presión. El producto fundido, al enfriarse, es un sólido duro, cristalino, que tiene un punto de ablandamiento de Vicat de 240° C. Empleando equipo convencional de filatura en fusión, el copolímero proporciona 70. fibras de las propiedades siguientes:



Tenacidad 2,7 g/denier

Extensibilidad 15,8%

Capacidad de teñido 0,6% (empleando el tinte ácido Escarlata de naftaleno 4RS)

75.

Recuperación dinámica del material 84,0% (a una dilatación de 0,5%).

El ácido polioxietileno- $\alpha$ : $\omega$ -dicarboxílico empleado en este Ejemplo, se preparó del modo siguiente:

80.

Se añadieron 100 partes de glicol polioxietilénico 1,540 a 200 partes ácido nítrico 60% que contenían 0,70 parte de cobre y 0,30 parte de metavanadato amónico, como catalizador a 85<sup>o</sup> C., durante 30 minutos, con agitación.

85.

La substancia se agitó durante una hora más a esta temperatura retirándose luego el ácido nítrico por evaporación a presión reducida, en el baño de vapor. El residuo se disolvió en metanol, se trató con 10 partes de carbón decolorante (Darco G60) y se filtró. El tratamiento con carbón se repitió, y la solución metanólica casi incolora se evaporó a sequedad, y el residuo sólido se recristalizó

90.

en benceno-éter para dar una cera incolora que, por titulación con hidróxido sódico acusó un peso molecular de 1,300.

#### EJEMPLO 2 -

95.

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1, empleando 14 partes de ácido polioxietileno- $\alpha$ : $\omega$ -dicarboxílico de peso molecular 1,300 en lugar de 7 partes; se obtienen fibras de las propiedades siguientes:

Tenacidad 2,4 g/denier

Extensibilidad 15,0%

100.

Propiedades electrostáticas: se observa una ausencia completa de carga estática producida al hacer circular



el hilo sobre una espiga de acero pulido, mientras que en hilo obtenido de las poliamidas sin modificar se acumula una carga de 10,000  $\mu\mu$  culombios/metro, y en el hilo de nylon, se acumula una carga de 20,000  $\mu\mu$  culombios/metro.

105. Capacidad de teñido, 1,2% (empleando el tinte ácido Escarlata de naftaleno 4RS).

Estabilidad del teñido a la luz: 3 en la escala de 1-8 de la Sociedad de Tintoreros y Coloristas (o sea análoga a la estabilidad para la luz del mismo teñido en hilo de nylon 66).

110. Con un tinte disperso, tal como el Escarlata rápido Dispersol BL50, la fijeza a la luz del teñido de la fibra modificada es mejor en hilo 66 de nylon (5 en la escala citada, comparado con 2-3 para el mismo teñido en hilo 66 de nylon).

	Recuperación dinámica del material	76,0%
	Módulo inicial	28,6
	<u>Recuperación elástica</u>	
	De una dilatación del 1%	91,2%
120.	" " " " 4%	60,3%
	<u>Recuperación del material</u>	
	De una dilatación del 1%	80,6%
	" " " " 4%	39,6%

EJEMPLO 3 -

125. Se repite el procedimiento del Ejemplo 1, empleando 23 partes de ácido polioxi-etileno- $\alpha$ : $\omega$ -dicarboxílico, de peso molecular 2,740 (para dar un copolímero que contenga 20% del poliéter). Se obtienen fibras de las propiedades siguientes:



130. Tenacidad 3,0 g/denier  
Extensibilidad 11,1 %

Ensayos a luz natural : expuestas a la luz natural durante seis meses, las fibras perdieron el 27% de su tenacidad. Una fibra de poliamida sin modificar, perdió el 50% , y una fibra de Nylón 66, perdió el 83%.

. 135.

Capacidad de teñido: La absorción de saturación de tinte para el tinte ácido Escarlata de naftaleno 4RS, fué 1,6%. Una fibra sin modificar no acusó afinidad alguna para el teñido. La estabilidad del teñido a la luz natural fué de 4 en la escala antes citada, comparado con un valor de 3 para el mismo tinte en nylon.

140.

Repitiendo el procedimiento anterior, empleando 28 partes de ácido polioximetileno- $\alpha$ - $\omega$ -dicarboxílico, las fibras obtenidas acusaron unas propiedades físicas muy bajas y al emplearse 35 partes ,no pudieron obtenerse fibras.

145.

EJEMPLO 4 -

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 2, empleando una mezcla 1 : 3 de diaminas 2- y 3-metilhexametilénica, en lugar de diamina-3-metilhexametilénica. Se obtienen fibras de las propiedades siguientes:

150.

- Tenacidad 3,1 g/denier  
Extensibilidad 15,0

Resistencia a la luz: expuestas a la luz natural durante 6 meses, las fibras pierden el 35% de su tenacidad, mientras que una polioxiamida no modificada, pierde el 54% , y un hilo de nylon brillante de control pierde el 83%. Los descensos correspondientes en las extensibilidades de las fibras a la rotura son de 41, 73 y 78%.

155.

Estabilidad hidrolítica: después de inmersión durante 30 minutos en ácido clorhídrico al 10% o en

160.



hidróxido sódico al 10%, en ebullición, las fibras solamente se relajaron, observándose el mismo cambio en la tenacidad y extensibilidad cuando las fibras se sumergieron en agua hirviendo. Un control de nylon se comportó análogamente en hidróxido sódico o en agua solamente, pero se desintegró en el ácido.

165. Cuando se repitió el procedimiento anterior empleando 3 partes del poliéter en lugar de 14 partes, las fibras captaron una proporción detectable de electricidad estática. Además, la capacidad de teñido (0,2%) de estas fibras era reducida con tintes ácidos.

#### N O T A

175. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con fecha 9 de febrero de 1955, nº 3826/55, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Primer Certificado de Adición en España: "Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 218.983 concedida en 21 de diciembre de 1954, por "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE NUEVAS POLIAMIDAS SINTÉTICAS"; caracterizándose por lo siguiente:

180. 1º.- Mejoras introducidas en el procedimiento de obtención de nuevas poliamidas sintéticas, objeto de la patente principal, caracterizadas por comprender el copoli-

185.

190.

226553

- 8 -



merizar los componentes formadores de poliamidas de la misma, con poliéteres de peso molecular elevado, para introducir en la cadena polimérica enlaces o eslabones de la fórmula general  $-(OCH_2CH_2)_m-$  en la que  $m$  es un número superior a 20.

195.

2º.- Mejoras, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizadas porque los poliéteres de peso molecular elevado empleados, son los óxidos de polietileno, con preferencia dotados de grupos extremos constituidos por un ácido carboxílico, o un éster o un grupo amino.

200.

3º.- Mejoras, según lo especificado en las reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizadas porque el poliéter se añade a la diamina y la mezcla se deja reaccionar con el éster alcohólico o arílico del ácido oxálico.

205.

4º.- Mejoras, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizadas porque la cantidad de poliéter añadida a los componentes formadores de poliamidas es del 5 al 25% del peso total del copolímero.

210:

5º.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 218.983 concedida en 21 de Diciembre de 1954, por "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE NUEVAS POLIAMIDAS SINTETICAS"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ AGUIRRE Y MODET  
P.P.

7 FEB 1956