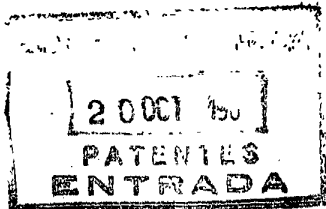


271376

PATENTE DE INVENCION

0.Z. 20.921/21.429.



271376

## Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento de obtención de poliamidas lineales  
estabilizadas con grupos carboxiamídicos en la cadena"

*Solicitante:* BADISCHE ANILIN-& SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT, entidad  
alemana, residente en Ludwigshafen/Rhein, Alemania.

La invención se refiere a poliamidas con grupos  
carboxiamídicos en la cadena polímera y a un procedimien-  
to para su obtención.

Las poliamidas lineales, que en las moléculas  
5. de sus cadenas presentan grupos carboxiamídicos que se re-

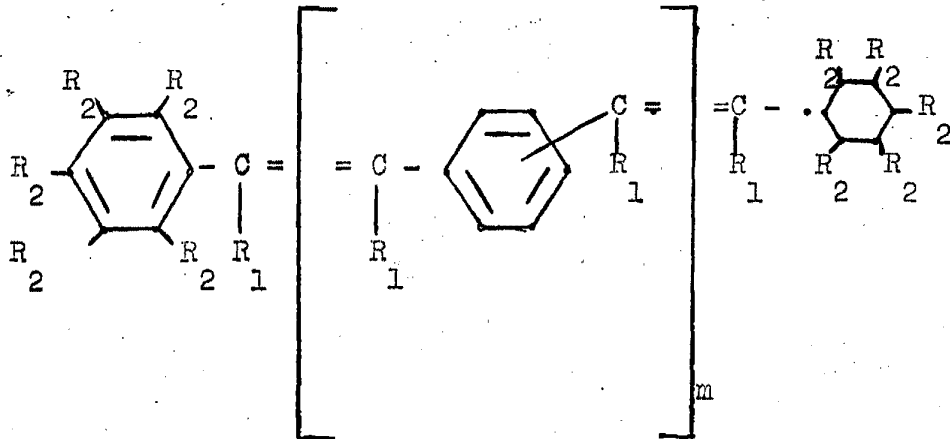


- piten continuamente tales como nylon, poliuretanos o poli-  
reas, han adquirido gran importancia técnica. Como se sa-  
be, las poliamidas lineales de esta clase pueden perder  
sus buenas propiedades mecánicas bajo la influencia de la  
5. luz, del oxígeno o de las temperaturas elevadas. Estas ac-  
ciones perjudiciales pueden disminuirse añadiendo estabi-  
lizantes. Como estabilizantes para poliamidas se conocen  
fenoles, aminas y derivados de la urea, por ejemplo po-  
liaminas aromáticas, secundarias N-arilsubstituídas, ta-  
10. les como N-N'-difenil-1,4-fenilendiamina, N,N'-difenil-2,7-  
naftilendiamina o N-fenil-N'-bencil-fenilendiamina. Los  
estabilizantes de esta clase tienen la desventaja de que  
pueden ser eliminados de las poliamidas por el lavado con  
agua, y, además de que tienden a migrar, lo que en muchos  
15. casos reduce sensiblemente su aplicación.
- Se ha encontrado ahora que mezclas de 99,99 has-  
ta 95, preferentemente 99,9 hasta 98% en peso de una po-  
liamida lineal, cuyas cadenas presentan grupos carboxiamí-  
dicos que se repiten continuamente, y 0,01 hasta 5, pre-  
20. ferentemente 0,1 hasta 2% en peso de un bis-estiril ben-  
ceno o de un estilbenceno, que, enlazados directamente a  
los núcleos bencénicos, llevan 1 hasta 5 radicales -OR, en  
cuyo caso R significa hidrógeno, alquilo, cicloalquilo,  
aralquilo o alquilendioxilo, están excelentemente estabili-  
25. zadas contra la acción del calor y del oxígeno.

Los bis-estiril-bencenos y los estilbenos tam-  
bién pueden describirse por la fórmula general



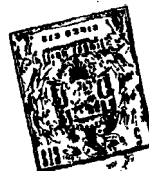
271376



- En esta fórmula, m significa 0 ó 1, R<sub>1</sub> por ejemplo hidrógeno, alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, ciano, carboxilo o un grupo éster, cuyo componente alcohólico es un alcohol con 1 hasta 4 átomos de carbono, por ejemplo butanol, R<sub>2</sub> significa por ejemplo hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, aralquilo, arilo, carboxilo, carboxilo esterificado, carboxilo amidado, nitrilo, bromo, cloro, yodo, oxhidrilo, alcoxido, cicloalcoxido, aralcoxilo o alquilendioxilo. Los núcleos bencénicos terminales contienen por lo menos un grupo oxhidrilo,
5. grupo alcoxilo, por ejemplo con 1 hasta 4 átomos de C, grupo cicloalcoxilo, por ejemplo con 4 hasta 7 átomos de C, grupo aralcoxilo, por ejemplo con 7 hasta 10 átomos de C, o un grupo alquilendioxilo, por ejemplo con 1 hasta 4 átomos de carbono. Los radicales estilílicos están preferentemente enlazados al núcleo bencénico central en posición orto o para.
- 10.
- 15.

Estilbenos apropiados (m = 0) son por ejemplo 4-carbo-metoxi-3',4'-metilendioxiestilbeno, 4-carbometoxi-3'-metoxi-4'-oxiestilbeno, 3-carbometoxi-3',4'-metilendio-

20.



271376

xiestilbeno, 1- $\alpha$ -naftil-2,3'-4'-metilendioxi-fenil-etileno, 3-4-metilendioxi- $\beta$ -cianestilbeno, 3-metoxi-4-oxiestilbeno, 3,4-metilendioxi- $\beta$ -carbometoxiestilbeno o 3,4-metilendioxi-4-cloroestilbeno.

5. Bis-estiril-bencenos apropiados ( $m = 1$ ) son por ejemplo 1,4-bis-(3',4'-metilendioxiestiril)-benceno, 1,3-bis-(3'.4'-metilendioxiestiril)-benceno, 1,2-bis-(3',4'-metilendioxiestiril)-benceno, 1,4-bis(2',4'-dimetoxiestiril)-benceno, 1,4-bis(4',oxiestiril)-benceno, 1,4-bis-(4'- $\alpha$ -tetrahidrofuraniloxiestiril)-benceno, 1,4-bis(3',4'-metilendioxi- $\beta$  cianoestiril)-benceno, 1,4-bis(3',4'-metilendioxiestiril)-2,5-dimetoxi-benceno.
- 10.

Por poliamidas lineales, cuyas cadenas presentan grupos carboxiamídicos que se repiten continuamente, se entienden por ejemplo nylon, poliuretanos y poliureas.

15.

Las poliamidas que pueden estabilizarse según la invención, pueden ser obtenidas de diaminas y ácidos dicarboxílicos, por ejemplo de hexametildiamina y ácido adípico o m-xililen-diamina y ácido adípico, así como de lactamas con más de 3 átomos de carbono en el anillo, tales como pirrolidina, piperidona, caprolactama, capril-lactama, dodecil-lactama o undecil-lactama, Poliamidas especialmente apropiadas son por ejemplo aquéllas con una viscosidad relativa, medida a una concentración de 1 gr. de poliamida en 100 c.c. de ácido sulfúrico al 96% en peso, de 2,0 hasta 4,5.

20.

Poliuretanos apropiados pueden por ejemplo obtenerse de 1,6-hexandiisocianato y 1,4-butilendiol.

Los bis-estiril-bencenos o estilbenos se añaden a las poliamidas en general en cantidades de 0,01 hasta

25.

30.



- 5, preferentemente 0,1 hasta 2% en peso. Pueden añadirse a los monómeros antes de la condensación o poliadiación o también mezclarse por ejemplo con la poliamida acabada, en una máquina de extrusión o en una máquina amasadora, eventualmente juntos con otros aditivos, tales como cargas, pigmentos, opacificantes o colorantes.

- Las mezclas poliamídicas estabilizadas obtenidas según la invención presentan en especial una elevada estabilidad térmica y son por lo tanto muy bien apropiadas para la fabricación de tejidos, elementos constructivos y revestimientos que, a temperaturas elevadas, están sometidos a fuertes esfuerzos mecánicos. Así, por ejemplo, la policaprolactama estabilizada según la invención es bien apropiada para fabricar tejidos para neumáticos. Los estabilizantes añadidos a la poliamida no migran y no se eliminan por el lavado con agua.

Las partes mencionadas en los ejemplos son partes en peso.

Ejemplo 1

20. I. 191 partes de caprolactama y 8 partes de adipato de hexametildiamina se polimerizan a 275°C, bajo nitrógeno añadiendo 1 parte de 3,4-metilendioxi-4'-carbometoxiestilbeno durante 15 horas y se hilan en la forma sabida según el procedimiento de hilatura por fusión a hilos de 60/10 deniers con la viscosidad relativa de 2,65 (medida en ácido sulfúrico al 96%), se estiran y se liberan de las partes de bajo peso molecular mediante ebullición con agua.
25. Los hilos tienen una resistencia de 4,6 grs/denier.
30. II. 190 partes de caprolactama y 8 partes de adipato de hexametildiamina se polimerizan bajo nitrógeno añadiendo



- 2 partes de 3,3-metilendioxi-4'-carbometoxiestilbeno, se hilan, se estiran y se lavan como se ha descrito en I. Los hilos acabados tienen una viscosidad relativa de 2,53 un título de 63/10 deniers y una resistencia de 4,5 grs./denier.
5. III. 192 partes de caprolactama y 8 partes de adipato de hexametilendiamina se polimerizan sin adición de un estabilizante térmico para poder hacer un ensayo comparativo, se hilan, se estiran y se lavan como se ha descrito en I. Los hilos acabados tienen una viscosidad relativa de 2,68, un título de 58/10 deniers y una resistencia de 4,6 grs./denier.
- 10.

15. Para examinar la resistencia al calor, se colocan muestras de los hilos I, II y III en un secadero dejándolas en reposo al aire, a 190°C., durante 1 hora y 3 horas respectivamente. A continuación se determina, a temperatura ambiente, la resistencia remanente de los hilos tratados. Por resistencia remanente se entiende la relación de la resistencia medida de los hilos, después del tratamiento térmico, a la resistencia medida de los hilos antes del tratamiento térmico, en porcentajes.

20.

En la tabla que sigue se recopilan las resistencias remanentes después de un tratamiento a 190°C al aire del hora y de 3 horas, de los hilos I, II y III.

Muestras de los hilos	Resistencia remanente en % después de	
	1 hora	3 horas
Calentamiento a 190°C.		
I	93	73
II	96	80
III	39	35



Ejemplo 2.

- IV. 191 partes de caprolactama y 8 partes de adipato de hexametilendiamina se polimerizan bajo nitrógeno como se ha descrito en el Ejemplo 1 añadiendo 1 parte de 3-metoxi-4-oxi-4'-carbometoxi-estilbeno, se hilan, se estiran y se lavan. Los hilos acabados tienen una viscosidad relativa de 2,63, un título de 61/10 deniers y una resistencia de 4,7 grs./denier.
- 5.
- V. 190 partes de caprolactama y 8 partes de adipato de hexametilendiamina se polimerizan bajo nitrógeno como se ha descrito en el ejemplo 1 añadiendo 2 partes de 3-metoxi-4-oxi-4'-carbometoxi-estilbeno, se hilan, se estiran y se lavan. Los hilos acabados tienen una viscosidad relativa de 2,50, un título de 64/10 deniers y una resistencia de 4,4,grs./denier.
- 10.
- 15.

La resistencia al calor de las muestras de hilos IV y V se examina como se ha indicado en el Ejemplo 1 y se compara con la resistencia al calor de la muestra de hilo III del ejemplo 1, que no contenía estabilizante.

20. En la tabla que sigue se recopilan las resistencias remanentes para las muestras de hilos IV y V después de un tratamiento a 190°C, al aire, de 1 hora y de 3 horas.

Muestras de hilos	Resistencia remanente en % después de	
	1 hora	3 horas
Calentamiento a 190°C.		
IV	89	68
V	99	82
III	39	35



2 3 76

Ejemplo 3.

5. VI. 191 partes de caprolactama y 8 partes de adipato de hexametilendiamina se polimerizan bajo nitrógeno como se ha descrito en el ejemplo 1 añadiendo 1 parte de 3,4-metilendioxi-3'-carbometoxiestilbeno, se hilan, se estiran y se lavan. Los hilos acabados tienen una viscosidad relativa de 2,67, un título de 56/10 deniers y una resistencia de 4,5 grs./denier.

10. VII. 190 partes de caprolactama y 8 partes de adipato de hexametilendiamina se polimerizan bajo nitrógeno como se ha descrito en el ejemplo 1 añadiendo 2 partes de 3,4-metilendioxi-3'-carbometoxiestilbeno, se hilan, se estiran y se lavan. Los hilos acabados tienen una viscosidad relativa de 2,54, un título de 58/10 deniers y una resistencia de 4,7 grs/denier. La resistencia al calor de las muestras de hilos VI y VII se examina como en el ejemplo 1 y se compara con la resistencia de la muestra III que no contenía estabilizante.

15. En la tabla que sigue se recopilan las resistencias de las muestras de hilos VI y VII después de un tratamiento a 190°C al aire, durante 1 hora y 3 horas, en comparación con la muestra de hilo III (sin estabilizante del calor).

20.

Muestras de hilos	Resistencia remanente en % después de	
	1 hora	3 horas
	Calentamiento a 190°C.	
VI	90	70
VII	99	79
III	39	35



271376

Ejemplo - 4.

- I. Policapril-lactama granulada con un valor K de 75,6 (según Fikentscher) se funde a 260°C, en una máquina de extrusión y se pasa a presión mediante una bomba de hilar a través de una boquilla con 6 orificios de 0,25 mm de diámetro. Los hilos solidificados en la corriente de aire se devanan y se estiran en la forma sabida.
- 5.
- II. Sobre 995 partes de policapril-lactama granulada se espolvorean 5 partes de 3,4-metilendioxi-3'-carbometoxiestilbeno.
- 10. Este material se funde a 260°C. en una máquina de extrusión y se hilar y se estira en la forma indicada en I.

Las resistencias remanentes de los hilos acabados se determinaron cada vez después de un calentamiento a 175°C. al aire impidiendo el encogimiento, después de 1 hora y 3 horas respectivamente.

15.

	Resistencia remanente en % después de	
	1 hora	3 horas
	Calentamiento a 175°C.	
I (sin estabilizante)	54	39
II (con una adición de 0,4%)	85	79

Ejemplo 5.

- I. Adipato de polihexametilendiamina granulado con un valor K de 71,6 (según Fikentscher) se funde a 265°C en una máquina de extrusión y se pasa a presión mediante una bomba de hilar a través de una boquilla con 6 orificios de 0,25 mm de diámetro. Los hilos solidificados en la corriente de aire se devanan y se estiran en la forma sabida.
- 20.
- II. Sobre 995 partes de adipato de polihexametildiamina granulada se espolvorean 5 partes de 3,4-metilendioxi-3'-carbometoxi-estilbeno y se tratan ulteriormente como se ha indicado en I.
- 25.



Las resistencias remanentes de los hilados acabados se determinaron cada vez después de calentados a 190°C al aire impidiendo el encogimiento, después de 1 hora y 3 horas respectivamente.

	Resistencia remanente en % después de	
	la hora	3 horas
	ca-lentamiento a 190°C.	
I (sin estabilizante)	48	40
II (con adición de 0,5%)	84	73

5.

Ejemplo - 6.

I. Acido poli- $\omega$ -aminoundecánico granulado con un valor K de 55,4 (segun Fikentscher) se funde a 260°C. en una máquina de extrusión y se pasa a presión mediante una bomba de hilar a través de una boquilla con 6 orificios de 0,25 mm de diámetro. Los hilos solidificados en la corriente de aire se devanan y se estiran en la forma sabida.

10.

II. Sobre 995 partes de ácido poli- $\omega$ -aminoundecánico granulado se espolvorean 5 partes de 3,4-metilendioxi-3'-carbometoxiestilbena y se tratan ulteriormente como se ha indicado en I.

15.

Las resistencias remanentes de los hilos acabados se determinaron cada vez después de calentarlos a 175°C al aire impidiendo el encogimiento, después de 1 hora y 3 horas respectivamente.

	Resistencia remanente en % después de un calentamiento a 175°C	
	1 hora	3 horas
I (sin estabilizante)	77	56
II (con adición de 0,5%)	92	71

20.

Ejemplo - 7.

I. 950 partes de caprolactama se mezclan con 50 partes de adipato de hexametildiamina y se policondensan a 265°C.



- en nitrógeno fluyente. La fusión poliamídica se pasa a presión a continuación mediante una bomba de hilar impulsando 12 grs/minuto, directamente a la estufa de condensación, a través de una boquilla con 10 orificios de 0,3 mm. de diámetro. Los hilos obtenidos se devanan con una velocidad de 400 metros/minuto y se estiran en frío en la relación de 1:4,5 reuniéndoseles para formar un hilado que consta de 60 hilos aislados. Después de la extracción del monómero efectuada en la forma acostumbrada mediante ebullición con agua se obtiene un hilado con un título de 360 deniers.
10. II. 940 partes de caprolactama y 50 partes de adipato de hexametildiamina se mezclan con 10 partes (de cada producto) de
15. a) 1,4-bis-(3',4'-metilendioxiestiril)-benceno  
b) 1,3-bis-(3',4'-metilendioxiestiril)-benceno  
c) 1,4-bis-(4'- $\alpha$ -tetrahidrofuraniloxiestiril)-benceno y  
d) 1,4-bis(4'-oxiestiril)-benceno
- y las mezclas, como se ha descrito en I, se policondensation, se hilan, se estiran y se extraen con agua.
20. Muestras de los hilados obtenidos de las mezclas I y IIa) hasta d) se calientan a 190°C, al aire en un secadero, y se mide la resistencia todavía remanente después de los varios tiempos de calentamiento.
25. La tabla que sigue indica el valor K (según Fikentscher, a 1% en ácido sulfúrico) para las diferentes muestras de hilados y la resistencia antes del calentamiento, así como la resistencia remanente (en % de la carga de rotura de los hilados no calentados) después de un calentamiento al aire a 190°C durante 1 hora y 3 horas
30. F Durante 15 horas.



respectivamente:

Muestra	Valor K (en ácido sulfú- rico)	Resistencia de los hilados (gramos per denier)	Resistencia remanente después de 1 hora	3 horas
I	72,5	6,4	33-45%	26-30%
IIa	71,5	6,2	97%	86%
IIb	72,8	6,1	91%	79%
IIc	72,8	6,4	95%	81%
IIa	73,4	6,5	92%	76%

Ejemplo - 8.

5. 990 partes de policaprolactama exenta de monómeros en granza (valor K 73, a 1% medido en ácido sulfúrico: 0,06% de humedad) se mezclan íntimamente con 10 partes de 1,4-bis-(3',4'-metilendioxi- $\beta$ -cianoestiril)-benceno en forma de polvo. La mezcla se funde a 290°C. en una máquina de extrusión y se pasa a presión mediante una bomba dosificadora impulsando 10 grs/minuto a través de una boquilla con 10 orificios de 0,3 mm de diámetro. De esta mezcla se forman hilos que con 400 m/

10. minuto se extraen y se devanan. Los hilos se estiran en frío en la relación de 1:4, se reúnen para formar un hilado de 230 deniers y se extraen con agua.

15. La resistencia remanente se mide como se ha indicado en el ejemplo 7. Después de un calentamiento a 190°C al aire, durante 1 hora. es de 90%, y después de un calentamiento durante 3 horas, es de 89% de la carga de rotura antes del calentamiento.

Ejemplo - 9.

20. "x" partes de caprolactama y 50 partes de adipato de hexametildiamina se mezclan con "y" partes de 1-4-bis-(3',4'-metilendioxiestiril)-benceno. Las mezclas se policondensan, se hilan, se estiran y se extraen con agua como se ha descrito en el ejemplo 7 en-I.



271376

En la tabla que sigue se especifican las resistencias remanentes de los hilados acabados en dependencia de la cantidad añadida de productos estabilizantes después de un calentamiento a 190°C, al aire durante 1 hora y 3 horas respectivamente, impidiendo el encogimiento.

"x"	"y"	Resistencia remanente en %	
		1 hora de calentamiento a 190°C	3 horas
950	0	48	43
949	1	74	57
948	2	94	73
947	3	99	77
946	4	97	81
945	5	99	88

Los hilos terminados se incorporaron en goma blanca. Después de un almacenado de 3 meses en una caja de luz, la superficie de la goma blanca no fué coloreada. Al mismo ensayo fueron sometidos los hilos que estaban estabilizados con adición de 0,5% de N,N'-difeníl-1,4-fenilendiamina. Después de un almacenado de 6 días, a igualdad de condiciones, la superficie de la goma blanca mostró ya una fuerte coloración parduzca. Tejidos para neumáticos estabilizados de esta clase, que colorean a la goma, no están indicados por ejemplo para los neumáticos de paredes blancas.

Ejemplo 10.

I. Policapril-lactama granulada con un valor K en 75,6 (según Fikentscher) se funde a 260°C. en una máquina de extrusión y sepasa a presión mediante una bomba de hilar a través de una boquilla de 6 orificios de 0,25 mm de diámetro. Los hilos solidificados en la corriente de aire

271376



se devanan y se estiran en la forma sabida.

- 5. II. Sobre 995 partes de policapril-lactamagranulada se espolvorean 5 partes de 1,4-bis-(3',4'-metilendioxiestiril)-benceno. Este material se funde a 260°C. en una máquina de extrusión y se hila y se estira en la forma indicada en I.

- 10. Las resistencias remanentes de los hilos acabados se determinaron cada vez después de calentarlos a 175°C., al aire, impidiendo el encogimiento, después de 1 hora y 3 horas respectivamente.

	Resistencia remanente en % después de un calentamiento a 175°C	
	1 hora	3 horas
I (sin estabilizante)	54	39
II (con adición de 0,5%)	100	93

Ejemplo 11.

- 15. I. Adipato de polihexametilendiamina granulada con un valor K de 71,6 (según Fikentscher) se funde a 265°C. en una máquina de extrusión y se pasa a presión mediante una bomba de hilar a través de una boquilla con 6 orificios de 0,25 mm de diámetro. Los hilos solidificados en la corriente de aire se devanan y se estiran en la forma sabida.
- 20. II. Sobre 995 partes de adipato de polihexametilendiamina granulada se espolvorean 5 partes de 1,4-bis-(3',4'-metilendioxiestiril)-benceno y se tratan ulteriormente como en I.

Las resistencias remanentes de los hilos acabados se determinaron cada vez después de un calentamiento a 190°C al aire impidiendo el encogimiento, de 1 hora y de 3 horas. Respectivamente.



271376



con o sin adición se determinaron cada vez después de un calentamiento a 190°C, impidiendo el encogimiento, después de 1 hora y 3 horas respectivamente.

	Resistencia remanente en % después de calentar durante 1 hora	3 horas
Sin estabilizante	51	38
con adición de 0,5%	100	96

N O T A

F de

5. 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 se refiere a dos solicitudes de
10. patentes presentadas en Alemania con fechas 26.10.60 y 29.8.61 nº respectivos B 59875 B 63819, acogiendo 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 patente de invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE POLIAMIDAS LINEALES ESTABILIZADAS CON GRUPOS CARBOXIAMIDICOS EN LA CADENA"; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1ª.-Procedimiento de obtención de poliamidas
20. lineales estabilizadas con grupos carboxiamidicos en la cadena, caracterizándose porque son obtenidas  $\frac{F}{99,99}$  hasta 95 porcientos en peso de una poliamida lineal, y cuyas cadenas presentan grupos carboxiamídicos que se repiten continuamente, y 0,01 hasta 5 porcientos en peso de un bis-estiril-benceno o de un estilbenceno que, directamente
25. enlazados a los núcleos bencénicos, llevan 1 hasta 5 ra-



dicales -OR, en cuyo caso R representa hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, aralquilo o alquilendioxilo.

5. 2<sup>a</sup>.- "Procedimiento de obtención de poliamidas lineales estabilizadas con grupos carboxiamídicos en la cadena"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

256

Madrid,

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEDO Y MODEI  
P. R.