

282598

PATENTE DE INVENCION

P.D. File 5400-843



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de obtención de una poliamida sintética de cadena lineal de color rosa a rojo azulado profundo".

=====

Solicitante: ALLIED CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana,
residente en:
61, Broadway, New York, New York, EE.UU. de A.

=====

Este invento se refiere a la pigmentación de poliamidas sintéticas de cadena lineal.

Las poliamidas, tales como las derivadas de ϵ -caprolactam (nylon-6), hexametileno diamina/ácido adípico (nylon-66), y otros tipos de nylon, cuya



- preparación se describe, por ejemplo, en la patente norteamericana nº 2.345.533 y en otras numerosas patentes y publicaciones, con resinas termoplásticas. Han encontrado una gran utilidad en las esferas textil y de materiales plásticos. Son especialmente importantes las poliamidas de cadena lineal y de elevado peso molecular que contiene repetidos enlaces -NHCO-, de las cuales algunas de las más importantes son: policaproamida obtenida de ϵ -caprolactam (nylon-6); poliundecanoamida, preparada partiendo de undecanolactam (nylon-11); polihexametileno adipamida, preparada partiendo de la sal del ácido hexametileno diamino-adípico (nylon-66), y polihexametileno sebacamida obtenida partiendo de la sal del ácido hexametileno diamina-sebácico (nylon 610).

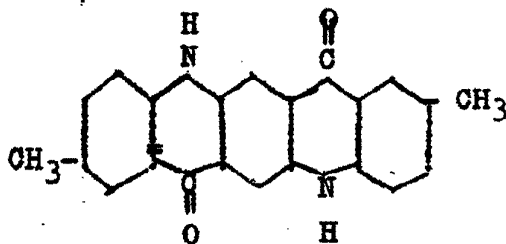
Estos polímeros de cadena lineal tienen corrientemente pesos moleculares superiores a 8.000 aproximadamente. Los polímeros típicos formadores de fibras, tienen un peso molecular de alrededor de 20.000, y los polímeros típicos para composiciones de moldeo, tienen un peso molecular de 40.000 aproximadamente.

Las poliamidas se tratan térmicamente y con presión para prepararlas en formas deseadas tales como artículos expulsados, moldeados, filamentos y fibras. Para dar color a estos productos, es necesario que el pigmento añadido para este objeto pueda resistir el calor y la presión del tratamiento, sin descomponerse o experimentar una alteración apreciable en la tonalidad. Las condiciones empleadas en -



el tratamiento de las poliamidas, se ha comprobado que son demasiado drásticas para muchos pigmentos orgánicos y por esta razón, para la coloración de poliamidas se han usado especialmente sustancias

5. inorgánicas tales como el negro de carbón y los óxidos de hierro. Estos pigmentos inorgánicos comunican colores faltos de brillo y de resplandor, deseados para muchos productos de las poliamidas. - Los pigmentos orgánicos conocidos de elevada energía tintorial, brillo y resplandor de la tonalidad, en su mayor parte, no son estables en las condiciones de temperatura y presión empleadas en la polimerización, la filatura y el moldeo de las poliamidas de cadena lineal de peso molecular elevado.
- 10.
15. Se ha comprobado que el pigmento 2,9 - dimetil-quinacridona, que tiene la fórmula estructural



- Y que puede denominarse también 2,9 -dimetil-quinacridina-7,14 - diona, es sorprendentemente estable en mezcla con las poliamidas (y con los monómeros de los cuales se obtienen dichas poliamidas) durante el tratamiento de éstas, a las que comunica tonalidades agradables desde el rosa brillante al rojo azulado profundo, de excelentes características
- 20.



- 4 - 282598

5. ticas de resistencia, o sea que resisten a la luz y son duraderas con respecto al lustre y a la resistencia a la intemperie. En gracia a la brevedad, este pigmento se denominará a continuación "2,9 dimetil-quinacridona".

10. Este invento, por tanto, proporciona poliamidas sintéticas de cadena lineal pigmentadas con 2,9 -dimetil-quinacridona y un procedimiento para su producción, incorporando dicho pigmento en la poliamida, preferiblemente mezclando, por ejemplo en un expulsor convencional, a una temperatura al punto de fusión de la poliamida. En un procedimiento variante, el pigmento se incorpora mezclándolo con un monómero o mezcla de monómeros, y a continuación se polimeriza la mezcla resultante.

15. La 2,9 -dimetil-quinacridona, puede prepararse de modo conocido por ciclización de ácido 2,5 -di-(p-toluidino)- tereftálico o un éster del mismo, con un reactivo adecuado, por ejemplo ácido polifosfórico. Los compuestos tereftálicos intermedios, pueden obtenerse del modo descrito por Lieberman en Liebig's Annalen 404, 272-321, condensando p-toluidina con un éster de ácido succinil-succinico y oxidando el producto así obtenido. El ácido tereftálico libre se obtiene por saponificación del producto oxidado.

20. La 2,9-dimetil-quinacridona es única y notable en su propiedad de comunicar a las poliamidas sintéticas de cadena lineal coloraciones claras, desde el rosa brillante al rojo azul intenso y



de excelente resistencia cuando se someten a métodos de tratamiento comerciales. Las quinacridonas sustituidas derivadas, preparadas por ejemplo sustituyendo la p-toluidina de la síntesis antes descrita por -

5. o-toluidina, m-toluidina, m-xilidina, 5-cloro-2-metilanilina, p-fluoroanilina, p-anisidina, o-fenetidina, 3-cloro-4-metilanilina, así como la quinacridona insustituida, o sea, quino-(2,3,b)-acridina, 7,14 -

10. tamientos de formación, en mezcla con poliamidas; o sea, las mezclas de éstas quinacridonas derivadas, - con poliamidas, al someterse al calor y a la presión, cambiaban de color corrientemente de rojo a amarillo.

Las mezclas de policaproamida y de 2,9-dimetil-quinacridona, pueden someterse a temperaturas de

15. 200° a 375°C en una prensa de moldeo para obtener artículos moldeados de tonalidades claras, variables - desde el rosa brillante al rojo azulado profundo, que son resistentes a la luz. Puede también añadirse 2,9 -

20. -dimetil-quinacridona a ϵ -caprolactam monómero, y polimerizarse la masa a temperaturas de 175 a 300°C, de modo conocido. La policaproamida pigmentada y fundida puede hilarse luego del modo corriente para obtener una fibra pigmentada de color rosa brillante a

25. rojo azulado profundo, de excelente resistencia en la tonalidad.

La cantidad de 2,9-dimetil-quinacridona incorporada a las composiciones de poliamida de este invento, puede variar entre límites muy amplios. La

30. cantidad determinada que se emplee, depende de la -



- profundidad del color o de la coloración deseada. Así, los tintes ligeros pueden obtenerse con una proporción de pigmento tan reducido como 0,0001 - parte por 100 partes en peso de composición de resinas. Las tonalidades intensas se obtienen al utilizar 5 partes o más en peso, con respecto al de la resina. Puede prepararse una masa de partida añadiendo la 2,9 -dimetil-quinacridona al monómero o al polímero de la poliamida, en una proporción por ejemplo de 0,5 a 100 partes, con preferencia alrededor de 25 partes de pigmento por 100 partes de poliamida, y luego puede mezclarse con la resina no pigmentada para obtener una mezcla que se moldea o se hila para obtener un producto de tonalidad más clara, o débil. Así, en general, este invento preve la adición del pigmento en cantidades variables desde 0,0001 parte hasta alrededor de 100 partes o más por 100 partes en peso de composición de poliamida.
5. La incorporación de la 2,9-dimetil-quinacridona en el polímero, puede realizarse por métodos conocidos. Por ejemplo, pueden revestirse superficialmente gránulos de distintas formas - del polímero, mezclando el pigmento y el polímero granulado en un mezclador adecuado y alimentado - así los gránulos revestidos a una prensa de moldeo o a una máquina de filatura para fibras. La 2,9-dimetil-quinacridona, bien en estado seco o en forma de pasta acuosa, puede también mezclarse
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



5. con el material monómero fundido, por ejemplo caprolactam, y polimerizarse la mezcla moldeándola luego del modo conocido.

5. Este invento abarca también un procedimiento para obtener artículos coloreados de poliamida pigmentada, que comprende el moldear bajo la influencia del calor con o sin presión, una poliamida pigmentada con 2,9-dimetil-quinacridona.

10. Los ejemplos siguientes aclaran este invento. Las partes y porcentajes son ponderales y las temperaturas se indican en grados centígrados.

15. EJEMPLO 1 - Se mezcló 0,05% de 2,9-dimetil-quinacridona (a continuación denominada pigmento A) con una resina de moldeo de policaproamida, en forma de pequeños cilindros denominado vasija para resinas, que se llenó aproximadamente hasta la mitad de la mezcla. Se cerró y se colocó en un mezclador de rodillos en el que la vasija se hizo girar de 5 a 15 minutos. El polímero revestido de superficie coloreada en tono rojizo, se fundió, se expulsó y se convirtió en gránulos utilizando un expulsor de 38 mm denominado Sistema de Molturación Cumberland. La temperatura a que se realizó la expulsión, era de 230°. Los gránulos resultantes, se moldearon a continuación en forma de discos de 5 cm de diámetro y 3 mm de grueso, en una prensa de inyección para el moldeo, Lester, a tres temperaturas distintas para los cilindros, a saber 246°, 274°, y

20.

25.



2942. Para fines de comparación, se mezclaron con la misma policaproamida en las mismas proporciones y se trataron exactamente del mismo modo, otros 2 pigmentos de quinacridona, a saber 4,11-dimetil-quinacridona (4,11-dimetil-quinacridona-(2,3, b)-acridina-7,14-diona), y 3,10 dimetil-quinacridona (3,10-dimetil-quinacridona-(2,3, b)-acridona-7,14-diona). Estos dos pigmentos se denominan B y C respectivamente en la tabla siguiente, en la que se resumen los resultados del tratamiento.

TABLA

Pigmento en la mezcla - de resina	Color de los gránulos expulsados	2942		
		2462	2742	2942
15. A	rojo azul	rojo azul	rojo azul	rojo azul
B	rojo naranja	Amarillo	Amarillo	Amarillo
C	naranja rojizo.	Naranja	Naranja	Naranja

Sóloamente la mezcla de resina de este invento fué estable a la granulación y a los tratamientos de moldeo utilizados en este ejemplo. Las mezclas comparativas que contengan pigmentos B y C, fueron inestables; el color del material de superficie revestida, cambió acusadamente hacia el amarillo en el caso de la mezcla que contenía pigmento B y al naranja en el caso de la mezcla que contenía pigmento C.

EJEMPLO 2 - Este ejemplo implicó una duplicación práctica del ejemplo 1, excepto que, en lugar de policaproamida (nylon-6), se utilizó una polihexametileno adipamida preparada partiendo de una sal -



de ácido hexametileno diamina - adípico (nylón 66).
Como en el ejemplo 1, la mezcla fué estable para -
los tratamientos de formación. Se obtuvieron gránulos de tonalidades rojo azul en cada una de las -
5. tres temperaturas del cilindro 246°, 274° y 294°.

EJEMPLO 3 - Se revistió la superficie de -
gránulos expulsados de policaproamida (nylón-6) con
alrededor de 0,02 % de 2,9-dimetil-quinacridona, co
mo se ha descrito en el ejemplo 1. Los gránulos re-
10. vestidos se fundieron a 260° y se hilaron en forma
de monofilamentos. El filamento resultante estaba -
pigmentado en tono rojo azulado brillante.

Para fines de comparación, se mezcló 3,10 -
-dimetil-quinacridona con la misma policaproamida -
15. expulsada, en la misma cantidad y en iguales condi-
ciones. Se obtuvo una fibra de tono naranja apagado,
indicador de que el pigmento se había alterado en -
su coloración durante la filatura.

De estos ejemplos resulta evidente que las-
20. composiciones de poliamida con 2,9-dimetil-quinacri-
dona son estables para el calor durante el trata-
miento y que las poliamidas pigmentadas de tonalida-
des variables del rosa al rojo azulado profundo, -
son de obtención posible. Estas composiciones pig-
25. mentadas son resistentes a la luz y duraderas en -
cuento al brillo y a la resistencia a la intempe-
rie.

Estas características son únicas para la -
2,9-dimetil-quinacridona. El empleo de otras quina-
30. cridonas con poliamidas da por resultado mezclas en



las que al someterse a tratamiento se realiza la descomposición de la quinacridona, con el consiguiente e indeseable cambio de color.

NOTA

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 corresponde a una solicitud de patente presentada en los EE. UU. de A., con fecha 30 de noviembre de 1961, bajo el nº 156.146, 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 patente de Invención por 20 años, en España "Procedimiento de obtención de una poliamida sintética de cadena lineal de color rosa a rojo azulado profundo"; caracterizándose por lo siguiente:
 - 1ª - "Procedimiento de obtención de una poliamida sintética de cadena lineal de color rosa a rojo azulado profundo", en la masa, caracterizado por incorporarse a la poliamida 2,9-dimetil-quinacridona.
 - 2ª - Procedimiento según reivindicación 1ª, - caracterizado por que la 2,9-dimetil-quinacridona, se mezcla con un monómero o mezcla de monómeros, y la mezcla resultante se polimeriza a continuación.
 - 3ª - Procedimiento según reivindicación 2, ca-
racterizado porque el monómero es ϵ -caprolactam, y -
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

19 NOV.



- 11 -

282598

la polimerización se lleva a cabo calentando la mezcla a una temperatura comprendida entre 175° y 300°C.

5. 4º - Procedimiento según reivindicación 1ª, - caracterizado porque la 2,9-dimetil-quinacridona se incorpora a la poliamida por mezcla a una temperatura superior al punto de fusión de la poliamida.

10. 5º - Procedimiento según cualquiera de las - reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la 2,9-dimetil-quinacridona se mezcla con un poli- -caproamida, o un polímero lineal de hexametileno diamina y ácido adípico.

15. 6º - Procedimiento según cualquiera de las - reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por incorporarse, en 100 partes de poliamida, de 0,0001 a 100 partes en peso de 2,9-dimetil-quinacridona.

7º - "Procedimiento de obtención de una poliamida sintética de cadena lineal de color rosa a rojo azulado profundo"; tal y como queda sustancialmente descrita en la presente Memoria.

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

Madrid,

19 NOV. 1962

APPLIED CHEMICAL CORPORATION,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY