

10



Memoria Descriptiva **322843**

sobre

" PROCEDIMIENTO CATALITICO PARA LA POLIMERIZACION
DE POLIAMIDAS ".

=====

Solicitante:

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,
residente en Imperial Chemical House, Millbank,
Londres, S.W.1., Inglaterra.

=====

Este invento se refiere a poliamidas para la manufactura de fibras lineales sintéticas que ofrecen una mayor resistencia a la acción del oxígeno y también se refiere a poliamidas para la manufactura de fibras lineales

5.

322843

10



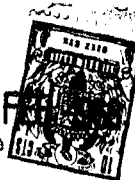
sintéticas que ofrecen una mayor resistencia a la acción de la luz.

- Se sabe que las poliamidas formadoras de fibras lineales sintéticas tales como la polihexametilenadipamida y policaprolactama
5. tienen una tendencia a decolorarse al verse expuestas al aire caliente como, por ejemplo, durante la operación de fijación al calor de los tejidos de nylon. Hemos descubierto que se pueden obtener poliamidas con buena resistencia a la degradación por la acción del aire caliente cuando se hallan presentes tungsteno o molibdeno en la forma de sus compuestos químicos.
- 10.

- Según el presente invento se consiguen poliamidas para la manufactura de fibras lineales con un contenido de tungsteno o molibdeno en la forma de un compuesto químico.
- 15.

- El tungsteno puede añadirse, por ejemplo, como ácido tungstíco o ácido politungstíco o como un tungstato o politungstato, como por ejemplo tungstato de sodio, metatungstato de amonio o tungstato de hexametilendiamida, como trióxido de tungsteno, o como un ácido heteropolitúngstíco, por ejemplo un ácido silicotúngstíco, ácido fosfotúngstíco (especialmente ácido dodecatungstofosfórico), o ácido fosfomolibdotúngstíco, o como un fosfotungstato como es el fosfotungstato de sodio o fosfotungstato de amonio.
- 20.
- 25.

- El molibdeno puede añadirse, por
- 30.



ejemplo, como uno de sus óxidos, especialmente el trióxido, como ácido molíbdico o como ácido polimolíbdico, o un molibdato o polimolibdato, por ejemplo molibdato amónico, o como un ácido heteropolimolíbdico (o sal del mismo), por ejemplo un ácido silicomolíbdico, ácido fosfomolíbdico o ácido fosfomolibdotúngstico, ácido fosfomolíbdico o ácido fosfomolibdotúngstico.

5.

10.

De preferencia el tungsteno o molibdeno se hallan presentes en la proporción de 0,001% a 1,0% en peso calculado como metal.

15.

El tungsteno o molibdeno puede añadirse a las poliamidas si se desea junto con materiales ya conocidos para mejorar la estabilidad a la luz o al calor, por ejemplo compuestos de manganeso o de cobre juntos, si se desea, con fosfato de haluros. Los materiales especialmente apropiados de este tipo con contenido de compuesto de manganeso se describen de una forma

20.

adicional en las Especificaciones de Patente Británica Nos. 861.354 y 862.577 y en nuestra solicitud pendiente Nº 33683/62 (Especificación Británica Nº 997.316), por ejemplo complejos de polifosfato producidos por reacción de una sal

25.

de manganeso con un polifosfato alcalinometálico o un polimetafosfato alcalinometálico, o un fosfato de manganeso divalente y amoniacó y/o un metal alcalino, o las mezclas de un compuesto de manganeso con un oxí compuesto de fósforo

30.

(por ejemplo una sal de orto o pirofosfato).



- Los materiales apropiados con contenido de cobre y haluro u otros compuestos se describen, por ejemplo, en la Especificación de Patente Británica Nº 722.724 (Especificación de Patente de los Estados Unidos Nº 2.705.227) y Especificación de Patente Británica Nº 839.067, (Especificación de Patente de los Estados Unidos Nº 2.960.489), por ejemplo un compuesto de cobre (v.g. acetato de cobre) y un metal alcalino o haluro amónico (v.g. yoduro de sodio) o un compuesto de cobre y el haluro de una base orgánica. Se ha descubierto que en ocasiones son eficaces unas cantidades muy pequeñas de compuestos de cobre y haluro, por ejemplo: de 3 a 9 partes por millón de un compuesto de cobre (calculado como Cu) se pueden añadir junto con 100 a 900 partes por millón de un metal alcalino, amonio o haluro de base orgánica, por peso de la poliamida.
- También se sabe que las poliamidas que forman fibras lineales sintéticas como la polihexametilenadipamida y policaprolactama tienden a degradarse por exposición a la luz, especialmente cuando contienen pigmentos como el dióxido de titanio que se emplean a menudo para aumentar la opacidad de las fibras elaboradas con estas poliamidas y se ha propuesto mejorar la estabilidad a la luz de poliamidas pigmentadas incorporando compuestos de manganeso en las poliamidas. No obstante, los compuestos de manganeso que se han empleado hasta el momento han tenido la desventaja de
- 5.
- 10
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

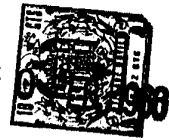
322843



- verse afectados por ciertos agentes blanqueadores, lo cual ha producido dificultades de decoloración en la elaboración de hilados textiles hechos con poliamidas que contienen esos
5. compuestos de manganeso. Nosotros hemos descubierto ahora que se pueden obtener poliamidas pigmentadas con una buena resistencia a la degradación por la acción de la luz y con propiedades perfeccionadas en lo que respecta a su susceptibilidad a la decoloración mediante agentes
10. blanqueadores como son los cloritos alcalinometálicos, cuando además del manganeso se halla presente tungsteno o molibdeno en la forma de sus compuestos químicos.
15. De esta forma, según una característica adicional del invento presente se obtienen poliamidas que forman fibras lineales sintéticas y contienen un colorante y manganeso y o bien tungsteno o molibdeno, hallándose presentes el
20. manganeso y el tungsteno o molibdeno en la forma de uno de sus compuestos químicos.
25. De preferencia el manganeso se halla presente como un tungstato o fosfotungstato de manganeso o como un molibdato o fosfomolibdato de manganeso o como un equivalente químico de estos compuestos. De esta forma, el manganeso se puede añadir a la poliamida durante o después de la manufactura de la misma en combinación con otro radical distinto al radical de
30. tungstato, fosfotungstato, molibdato o fosfomo-



- libdato como por ejemplo, acetato oxalato de manganeso, adipato, lactato, ortofosfato, pirofosfato o cualquiera de los compuestos de manganeso conocidos para mejorar la estabilidad a la luz de la
5. poliamida sintética pigmentada que forma fibras lineales. El tungsteno o molibdeno se pueden añadir en la forma de cualquiera de sus compuestos, como, por ejemplo, los compuestos mencionados anteriormente. Dichas adiciones de compuestos de manganeso y de tungsteno o molibdeno
10. deben tener en cuenta como equivalentes a adiciones de tungstato de manganeso o fosfotungstato de manganeso o fosfomolibdato o molibdato de manganeso en lo que se refiere a este invento.
15. De preferencia el manganeso se emplea en la proporción de 5 a 100 partes por millón en peso de la poliamida (calculado como manganeso) y el tungsteno o molibdeno se deberán hallar presentes preferiblemente en la proporción de 0,001% a 0,25% (10 a 2500 partes por millón) en peso, calculadas como tungsteno o molibdeno.
20. Normalmente, el manganeso y el tungsteno o molibdeno se emplean en cantidades relativas entre sí que corresponden aproximadamente a la proporción de sus pesos atómicos, pero se pueden usar proporciones diferentes si se desea.
25. El colorante, por ejemplo dióxido de titanio, se halla normalmente presente en una
30. cantidad del orden de 0,02% al 3,0% en peso de



la poliamida.

- Quando se necesite una resistencia mejor al calor así como una mejor resistencia a la luz, se ha descubierto que se pueden hacer adiciones de compuestos de cobre y compuestos de haluro junto con las de manganeso combinado y tungsteno o molibdeno combinado y se ha descubierto que dichos aditivos mezclados producen solo un efecto muy pequeño en el estado de dispersión del delustrante o decolorante en la poliamida. Los compuestos apropiados de cobre y haluro son aquellos mencionados anteriormente.

- Es preferible que el tungsteno o molibdeno y otros aditivos se añadan durante la manufactura de las poliamidas, es decir: los compuestos se añaden a los componentes que forman la poliamida durante la polimerización, o se pueden añadir después de la polimerización o durante la conversión a fibras de la poliamida.

- El invento se ilustra mediante los Ejemplos siguientes en los que las partes y porcentajes se dan en peso.

EJEMPLO 1
=====

- Se calentó en un autoclave sin aire una mezcla de 262 partes de hexametilendiamonio adipato, 175 partes de agua, 0,6 partes de ácido acético y 0,42 partes de ácido dodeca-tungstofosfórico. Cuando la presión hubo subido a 17,57 kg/cm², a una temperatura de 215°C aproximadamente, se man-

- 8 322843

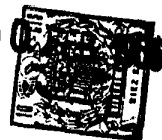
10 FEB 1960



- tuvo a este nivel soltando vapor. Pasados 10 minutos desde que se comenzó a soltar vapor se añadieron 4,52 partes de TiO_2 dispersas en agua al autoclave y se continuó calentando hasta que
5. la temperatura hubo subido a $245^{\circ}C$. Entonces se redujo gradualmente la presión hasta alcanzar la presión atmosférica durante 90 minutos y se continuó calentando hasta que la temperatura subió a $270^{\circ}C$. Se continuó la polimerización a
10. $270-275^{\circ}C$ y a presión atmosférica durante 30 minutos más y se extrusionó el polímero del autoclave con presión de nitrógeno, se atemperó en agua y se cortó en pequeños copos. Después se hiló el polímero en fundido y se sometió a
15. estiraje al estilo tradicional para formar filamentos continuos.

- Entonces se preparó una urdimbre de punto compuesta con una amplia banda de filamentos de nylon preparado según se ha descrito, colocada entre bandas de "control" de nylon preparado de una forma similar pero omitiendo el
20. ácido dodecatungstofosfórico. Entonces se fijó al calor en un estricador a $230^{\circ}C$ durante 30 segundos.

- Después de este tratamiento la banda que contenía el polímero modificado con ácido tungstofosfórico permaneció blanca, mientras que el tejido sin modificar se tornó amarillento.
- 25.



EJEMPLO 2

=====

- Se polimerizó por el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 una mezcla de 262 partes de
5. hexametilendiamonio adipato, 175 partes de agua, 0,6 partes de ácido acético y 0,5 partes de tetrahidrato de acetato manganeso, 0,42 partes de ácido dodecatungstosfórico, 0,0035 partes de monohidrato de acetato cúprico y 0,1 partes de
10. ioduro de hexametilendiamonio. Se convirtió el polímero en un hilado de filamento continuo por procedimientos tradicionales y se introdujo el hilado en un tejido de urdimbre de punto como una banda amplia rodeada de hilados de nilón 66 normal.
15. Después de fijarlo al calor a 230°C/30 segundos el tejido mostró en general una coloración amarillenta excepto en la banda de tejido que contenía el ácido tungstosfórico, que permaneció blanca.

20.

EJEMPLO 3

=====

- Se calentó en un autoclave en ausencia de aire una mezcla de 262 partes de hexametilendiamonio adipato, 175 partes de agua, 0,6 partes de
25. ácido acético, 0,05 partes de tetrahidrato de acetato manganeso y 0,42 partes de ácido dodecatungstosfórico. Cuando la presión hubo subido a 17,57 kg/cm² a una temperatura de 215°C, se mantuvo a este nivel desprendiendo vapor. A los diez minutos
30. de haber comenzado a desprender vapor se añá-



- dieron 4,52 partes de TiO_2 dispersas en agua el autoclave y se continuó calentando hasta que la temperatura hubo subido a 245°C. Entonces se redujo gradualmente la presión hasta
5. alcanzar la presión atmosférica en un periodo de 90 minutos mientras se continuó calentando hasta que la temperatura hubo subido a 270°C. Se continuó con la polimerización a 270-275°C y presión atmosférica durante 30 minutos más
10. y entonces se extrusionó el polímero del autoclave con nitrógeno a presión, se atemperó en agua y se cortó en pequeños copos.

- El polímero blanco resultante no sufrió decoloración después de su tratamiento con
15. una solución de clorito de sodio, mientras que un polímero similar en el que se había omitido el ácido tungstofosfórico mostró manchas pardas en las mismas condiciones.

20. EJEMPLO 4

- Se calentó en un autoclave con ausencia de aire una mezcla de 262 partes de hexametilendiamonio adipato, 175 partes de agua, 0,6 partes de ácido acético, 0,05 partes de tetrahidrato de acetato de manganeso y 0,05 partes de
25. dihidrato de molibdato de sodio. Cuando la presión hubo subido a 17,57 kg/cm^2 a una temperatura de 215°C, se mantuvo a este nivel desprendiendo vapor. A los diez minutos de haber comenzado a desprender vapor se añadieron 4,52 partes de
- 30.



- TiO₂ dispersas en agua al autoclave y se continuó calentando hasta que la temperatura hubo subido a 245°C. Entonces se redujo gradualmente la presión hasta alcanzar la presión atmosférica en un periodo de unos 90 minutos mientras se continuó calentando hasta que la temperatura hubo subido a 270-275°C cuya temperatura se mantuvo a presión atmosférica durante 30 minutos más y se extrusionó el polímero del autoclave con nitrógeno a presión, se atemperó en agua y se cortó en pequeños copos.
- 5.
- 10.

- El polímero resultante no se decoloró después de su tratamiento con una solución de clorito de sodio, mientras que un polímero similar en el que se había omitido el ácido tungstofosfórico mostró manchas pardas en las mismas condiciones.
- 15.

N O T A

- 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 una Solicitud de Patente presentada en Gran Bretaña, con el número 5992/65, de fecha 11 de febrero de 1.965, número 5993/65, de fecha 11 de febrero de 1.965, y número 5994/65, de fecha 11 de febrero de 1.965,
- 20.
- 25.
- 30.



- acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido Inven-
to y por lo que se solicita Patente de Inven-
ción por 20 años en España, sobre : " PROCEDIMIENTO
CATALITICO PARA LA POLIMERIZACION DE POLIAMIDAS ";
caracterizándose por lo siguiente :
5. 1ª.- Procedimiento catalítico para la polimerización de poliamidas, caracterizado porque comprende el añadir tungsteno o molibdeno en forma de sus compuesto químico, a los componentes que se van a polimerizar, durante la polimerización y completan dicha polimerización.
10. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque comprende el añadir un colorante y, en forma de uno de sus compuestos químicos, manganeso y tungsteno o molibdeno a los componentes que forman la poliamida durante su polimerización y completan dicha polimerización.
15. 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se añade durante la polimerización tungsteno en fôrma de ácido tungstico o/ácido politungstico, como un tungstato o politungstato, como trióxido de tungsteno, como un ácido heteropolitungstico o como un fosfotungstato.
20. 4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se añade durante la polimerización molibdeno en forma de uno de
- 25.
- 30.



sus óxidos, como ácido molíbdico o ácido poli-
molíbdico, como un molibdato o como un ácido
heteropolimolíbdico o una sal de los mismos.

5. 5ª.- Procedimiento, según cualquiera de
las reivindicaciones anteriores, caracterizado por-
que el tungsteno o molibdeno se adicionan en la
proporción de 0,001% al 1,0% en peso calculado como
metal.

10. 6ª.- Procedimiento, según cualquiera de
las reivindicaciones anteriores, caracterizado por-
que se adicionan durante la polimerización tungste-
no o molibdeno mezclado con materiales adecuados
para mejorar su estabilidad a la luz o al ca-
lor.

15. 7ª.- Procedimiento, según cualquiera de
las reivindicaciones anteriores, caracterizado por-
que se adiciona durante la polimerización tungste-
no o molibdeno mezclado con materiales que contie-
nen compuestos de manganeso.

20. 8ª.- Procedimiento, según cualquiera de
las reivindicaciones anteriores, caracterizado por-
que se adiciona durante la polimerización tungst-
eno o molibdeno junto con compuestos de cobre.

25. 9ª.- Procedimiento, según la reivindi-
cación 8ª, caracterizado porque se adiciona tungst-
eno o molibdeno junto con un compuesto de cobre
y un metal alcalino o haluro de amonio o el haluro
de una base orgánica.

30. 10ª.- Procedimiento, según la reivindi-
cación 8ª, caracterizado porque se adiciona un



pigmento, manganeso y tungsteno o molibdeno hallándose presentes el manganeso y el tungsteno o molibdeno en la forma de uno de sus compuestos químicos.

5. 11ª.- Procedimiento, según la reivindicación 10ª, caracterizado porque el manganeso se halla presente como tungstato de manganeso o fosfotungstato de manganeso o como un molibdato o fosfomolibdato de manganeso.
10. 12ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 10ª u 11ª, caracterizado porque se adiciona manganeso en forma de combinación con algún otro radical distinto al radical de tungstato, fosfotungstato, molibdato o fosfomolibdato.
15. 13ª.- Procedimiento, según la reivindicación 12ª, caracterizado porque el manganeso añadido está en forma de acetato, oxalato, adipato, lactato, ortofosfato o pirofosfato.
20. 14ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 10ª a 13ª, caracterizado porque el tungsteno es añadido como ácido túngstico o ácido politúngstico, como un tungstato o politungstato, como trióxido de tungsteno, como un ácido heteropolitúngstico o como un fosfotungstato.
25. 15ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 10ª a 14ª, caracterizado porque el tungsteno es añadido como ácido fosfotúngstico.
- 30.



16ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 10ª a 15ª, caracterizado porque el molibdeno es añadido como uno de sus óxidos, como ácido molibídico o un ácido polimolibídico, como un molibdato o polimolibdato o como un ácido heteropolimolibídico o sal de los mismos.

5.

17ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 10ª a 16ª, caracterizado porque el manganeso se adiciona en la proporción de 5 a 100 partes por millón en peso de la poliamida calculado como manganeso.

10.

18ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 10ª a 17ª, caracterizado porque el tungsteno o molibdeno se adicionan en la proporción de 0,001% al 0,25% en peso de la poliamida calculado como tungsteno o molibdeno.

15.

19ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10ª a 18ª, caracterizado porque el manganeso y tungsteno se adicionan en cantidades relativas entre sí que corresponden aproximadamente a la proporción de sus pesos atómicos.

20.

20ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 10ª a 18ª, caracterizado porque el manganeso y molibdeno se adicionan en cantidades relativas entre sí correspondientes aproximadamente a la proporción de sus pesos atómicos.

25.

30.



21ª.-Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 10ª a 20ª, caracterizado porque el pigmento o colorante adicionado es dióxido de titanio.

5. 22ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 10ª a 20ª, caracterizado porque se adicionan compuestos de cobre y un metal alcalino o haluro de amonio o el haluro de una base orgánica.

10. 23ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la poliamida es polihexametilenadipamida.

15. 24ª.- " Procedimiento catalítico para la polimerización de poliamidas "; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de dieciseis hojas, escritas a máquina por una sola cara.

MADRID, 10 FEB. 1966

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES
LIMITED.

J. GÓMEZ AC. BOY MODEF
p. p. Firmados A. GARCÍA BRAVO