

1er CERTIFICADO DE ADICION

I.C.I. Case No. F/D.18978.



Memoria Descriptiva **335823**

sobre:

"Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 311.675, concedida el 3 de Diciembre de 1965, por "PROCEDI-MIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS DE OLEFINAS".

==.==.==.==.==.==

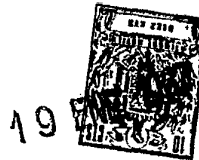
Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

==.==.==.==.==.==

Este invento se refiere a polímeros de olefinas modificados dotados de una afinidad para los tintes ácidos, y es una modificación de las composiciones olefinicas de la Solicitud de la Patente Británica análoga y pendiente nº 1.055.175.

5.

335823²-



- En dicha Solicitud se describen composiciones poliolefínicas estéreo-regulares que contienen de 0,1 a 1,0% en peso de nitrógeno básico en forma de poliamida básica, un poliuretano básico, una poliurea básica,
5. o una mezcla de ambos o de más de estos polímeros, incorporada al mismo. Las poliamidas básicas se preparan por reacción de uno o más ácidos dicarboxílicos o derivados adecuados de los mismos, -siendo los ácidos del tipo alifático o aromático- con una poliamina, o sea,
10. una amina con tres o más grupos amínicos, no más de dos de los cuales son grupos amínicos primarios. Opcionalmente, parte de la poliamina reactiva puede substituirse por una diamina. Las poliamidas básicas pueden ser, por tanto, copolímeros que contengan residuos derivados
15. de ácidos carboxílicos diferente y/o de aminas distintas.

Se ha comprobado que las poliamidas básicas, en las que se usa una lactama en lugar de parte del ácido dicarboxílico y/o parte de la poliamina o diamina, son capaces de comunicar una afinidad elevada para los tintes ácidos, a las composiciones poliolefínicas.

20.

De acuerdo con este invento, se proporciona una composición poliolefínica estereo-regular dotada de elevada afinidad para los tintes ácidos, susceptible de prepararse en artículos moldeados, por hilatura en fusión, extrusión u otro medio de moldeo distinto, en la que la composición, además de la poliolefina, contiene una poliamida básica, en una cantidad suficiente para proporcionar

25. 0,05 a 1% en peso de nitrógeno básico en la mezcla, siendo dicha poliamida básica el producto de uno o más ácidos dicarboxílicos o derivados de los mismos, con una poliamina

30.

3358³23



y una lactama de 6 a 12 átomos de carbono.

- Las poliamidas básicas que más se usan de acuerdo con este invento, son las prácticamente insolubles o muy poco solubles en agua y dotadas de un punto de fusión en cristalitas (medido empleando un microscopio polarizante provisto de platina caliente) de 50° a 250°C. Estos polímeros se eliminan con menos facilidad por lavado u otros procesos en húmedo a que pueden someterse los artículos preparados con las composiciones poliolefinicas, tales como fibras, y telas. Si el punto de fusión en cristalitas de la poliamida básica excede de unos 250°C, la composición poliolefínica que la contiene se moldea más difícilmente en forma de artículos susceptibles de teñirse con uniformidad.
- La solubilidad en, o la compatibilidad con las poliolefinas, de las poliamidas básicas usadas en este invento, se controla en alto grado por la longitud de las cadenas de carbono de los reactivos. Se prefiere emplear por lo menos un reactivo que tenga como mínimo una cadena de carbono de 4 a 12 átomos de este. Como variante, puede usarse un reactivo monofuncional, que puede ser una amina o ácido carboxílico, en el proceso de polimerización para controlar el peso molecular del polímero preparado o su compatibilidad con la poliolefina, en cuyo caso se prefiere una cadena de carbono de 4 a 24 átomos de longitud. Como en la preparación de poliamidas básicas de acuerdo con la Solicitud a fin antes citada, parte de la poliamina reactiva puede substituirse, opcionalmente, por una diamina.
- Los ácidos alifáticos susceptibles de usarse para
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



335823

obtener las poliamidas básicas, son los ácidos malónicos, succínico, glutaricos, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebácico y dodecanodioico y los ácidos dicarboxílicos alifáticos, alquil-substituidos.

5. Pueden emplearse también los ácidos dicarboxílicos aromáticos cicloalquílicos o alcarílicos.

Las poliamidas preferidas son las triaminas alifáticas en las que el tercer grupo amínico es un grupo amínico secundario o terciario, pero pueden utilizarse también poliaminas alifáticas o aromáticas con más de tres grupos amínicos, no siendo grupos amínicos primarios más de dos de ellos. Análogamente se prefiere emplear diaminas alifáticas en la preparación de las co-poliamidas básicas, pero las diaminas aromáticas, cicloalquílicas o alcarílicas, producen también copoliamidas básicas satisfactorias.

- 10.
- 15.
20. Como ejemplos de las poliaminas, pueden mencionarse: N:N-di(β -aminoetil)amina, (di-etilentriamina), N:N-di(γ -aminopropil)amina, N:N-di(β -aminoetil)metilamina, N:N-di(β -aminoetil)etilamina, N:N-di(γ -aminopropil)etilamina, N:N-di(ϵ -amino-n-butil)amina y N:N-di(ζ -amino-n-hexil)amina (bis-hexametilen triamina);

25. Si se desea, las lactamas pueden usarse en forma del aminoácido correspondiente, y como ejemplos de las lactamas de aminoácidos, pueden mencionarse: ácido 9-aminononanoico, ácido 11-aminoundecanoico, ácido 12-aminododecanoico, dodecanolactama, ácido 17-aminoheptadecanoico, enantolactama, ácido ϵ -aminocaproico, y sobre todo, caprolactama.

30. Las poliamidas básicas usadas en este invento

335⁵823



5. pueden obtenerse calentando los reactivos juntos, con preferencia a temperaturas entre 180 a 290° hasta obtener el grado de polimerización preciso. Con preferencia, la polimerización se realiza en ausencia de aire empleando de 0,05 a 10 moles de la poliamida por mol de lactama y de 0,3 a 1,1 moles de ácido dicarboxílico por mol de poliamina.

10. En común con las poliamidas, en general, las poliamidas básicas usadas en este invento, pueden acusar una tendencia a la decoloración amarilla al calentarse. Esta tendencia, cuando se presenta, es también evidente en las composiciones poliolefínicas de este invento y la capacidad de tinción de las fibras o artículos moldeados de las composiciones puede hallarse influenciada por cambios que se presenten en la reacción de decoloración. La tendencia a la decoloración puede eliminarse o por lo menos reducirse al mínimo por el tratamiento de los artículos moldeados, después de su conformación, con sustancias antioxidantes,
15. tal como, por ejemplo, un organo-fosfito, tal como el suministrado por Pure Chemicals Ltd. con el nombre de "Phosclera" T. 268. La tendencia a la decoloración, puede también anularse por incorporación de sustancias adecuadas a las composiciones poliolefínicas antes del
20. moldeo. Se ha observado que el "Phosclere" T 268, la dihidrazida sebácica, el dodecilbenceno sulfonato sódico y el dodecafotungstato sódico, son sustancias eficaces al incorporarse de este modo.

30. La cantidad de polímero básico en las composiciones poliolefínicas, depende en cierto grado del

- 6 -
335823



- polímero especial usado y de la tonalidad de color deseada en los artículos moldeados con el mismo. En general es una proporción adecuada del 0,5 al 20% en peso de la poliolefina, y con preferencia del 1 al 10% y esta cantidad de aditivo no obstaculiza el tratamiento de la poliolefina ni menoscaba las propiedades de los artículos obtenidos con ella. Dado que la afinidad para el tinte ácido depende principalmente de la cantidad de nitrógeno básico presente en la composición y teniendo en cuenta que el contenido de nitrógeno básico del polímero básico añadido puede variar, se prefiere controlar la cantidad de polímero añadido dentro de los límites indicados, con respecto al contenido de nitrógeno básico de la composición poliolefínica.
5. Para tinciones suaves, pueden usarse cantidades tan reducidas como 0,05% de nitrógeno básico, pero para colores intensos y tonalidades oscuras, se precisa una proporción superior. En general es suficiente para todos los casos del 0,05 al 1% en peso de nitrógeno básico, en la mezcla.
- 10.
- 15.
- 20.

- Este invento se aplica a cualquier poliolefina esteroregular, y se ha observado que es especialmente útil para mejorar la afinidad para los tintes, en especial para los colorantes ácidos, o premetalizados, de artículos moldeados de poliolefinas estereoregulares (como por ejemplo polietileno lineal, poli(4-metilpenteno-1) estereo-regular, o polipropileno isotactico, de los que mediante hilatura por fusión o en solución, pueden obtenerse fibras o filamentos textiles muy útiles. Este invento no se limita a mejo
- 25.
- 30.



- 7 -

335823

rar la afinidad para los tintes ácidos de artículos para usos textiles, sino que puede también aplicarse fácilmente a otros artículos moldeados de poliolefinas estereo-regulares, tal como por ejemplo, películas, piezas moldeadas o extrusiones.

5.

Las composiciones poliolefínicas pueden prepararse mezclando íntimamente los polímeros, por cualquier método, tal como por ejemplo volteando juntos los polímeros juntos, mezclado las poliolefinas pulverizadas con una solución de la poliamida básica en un disolvente volátil, y a continuación secando y granulando la mezcla, o moliendo los polímeros en mezclador de rodillos calientes o Banbury. La mezcla uniforme e íntima de los polímeros, puede facilitarse por la adición de agentes dispersantes, tal como, por ejemplo, agentes de superficie activa, tales como alcoholes grasos de cadena larga.

10.

15.

20.

Los Ejemplos siguientes aclaran la naturaleza de este invento y el modo de aplicarlo. Las partes y porcentajes son ponderales y los puntos de fusión se miden utilizando un microscopio polarizante de platina caliente.

Ejemplo 1

25.

Se preparan una copoliamida básica, calentando juntas 146 partes de ácido adípico, 226 partes de bis-hexametilentriamina y 1017 partes de ϵ -caprolactama, durante 2 horas a 224°C a la presión ordinaria. El producto, que tiene un punto de fusión en cristalitas de 190°C y una relación de viscosidad de 1,16 (solución al 0,5% en ácido fórmico a 25°C) contiene 1,7% de

30.



19 ENE. 1967

335823

nitrógeno básico, determinado por titulación.

- La copoliamida pulverizada (5 partes) se mezcla intimamente con 45 partes de polipropileno isotáctico pulverizado y se hila en fusión a 210°C.
5. La hebra hilada se estira con una relación de estiraje de 4:1 utilizando un tambor de estirado calentando a 110°C y una plancha caliente a 120°C, obteniéndose una hebra estirada de 5,1 deniers por filamento que se trata en estado flojo, durante 30 minutos a 140°C, y que es fácilmente teñible con los colorantes ácidos Solway y Azul Celeste B (Índice de colores nº 62.105) y Azul Nylomine G (Índice de Colores azul ácido 14).
- 10.

Ejemplo 2

15. Se prepara una copoliamida básica calentando juntas 730 partes de una mezcla de ácido adípico, 1080 partes de bis-hexametilentriamina y 705 partes de caprilactama, durante 2 horas a 260°C en atmósfera de nitrógeno.
20. El producto, que tiene un punto de fusión en cristalitas de 143°C y una relación de viscosidad de 3,52 (solución al 0,5% en ácido fórmico al 90% a 25°C), contiene 3,7 % de nitrógeno básico y 0,06% de grupos carboxilo terminales, determinado por titulación.
25. Se mezclan 5 partes de copoliamida pulverizada, intimamente, con 45 partes de polipropileno isotáctico pulverizado y se hila en fusión a 210°C. La hebra hilada, estirada como en el Ejemplo 1, puede teñirse fácilmente con los colorantes ácidos azul
- 30.

3358231



Celeste B de Solway (Indice de colores nº 62,105) y Rojo Nylomine 2BS (Indice de colores Rojo ácido 266), agotándose por completo el baño de tinción.

Ejemplo 3

5. Se prepara una copoliamida básica, calentando juntas 292 partes de ácido adípico, 2,7 partes de cloruro de aluminio y 1576 partes de dodecanolactama, durante 75 minutos, a 280°C en atmósfera de nitrógeno. La mezcla se enfría a 100°C y se añaden 440 partes de bis-hexametilentriamina, y la mezcla se agita durante otros 30 minutos a 280°C, en atmósfera de nitrógeno.
10. El producto, que tiene un punto de fusión en cristalitas de 145°C y un relación de viscosidad de 1,68 (solución al 0,5% en ácido fórmico al 90% a 25°C) contiene 1,8% de nitrógeno básico y 0,2% de grupos terminales carboxilo, determinado por titulación.
15. Se mezclan intimamente 5 partes de la copoliamida pulverizada con 45 partes de polipropileno isotáctico pulverizado y se hilan en fusión a 210°C.
20. La hebra hilada, estirada como en el Ejemplo 1, se tiñe fácilmente con los colores ácidos Azul Celeste B de Solway (Indice de colores nº 62,105) y Azul Nylomine G (Indice de colores, Azul ácido 14) agotándose por completo el baño de tinción.

25.

- N O T A -

30.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicada son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamen-

335823



- tál. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con el número 2642/66 de 20 de enero de 1966, que fuè completada el 5 de enero de 1967, acogiéndose por:
5. lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita el CERTIFICADO DE ADICION en España sobre "Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 311.675, concedida el 3 de diciembre de 1965, por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS DE OLEFINAS", caracterizándose por lo siguiente:
10. 1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 311.675, concedida el 3 de Diciembre de 1965, por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS DE OLEFINAS", caracterizadas porque se adiciona a la poliolefina una poliamida básica, en una cantidad suficiente para proporcionar del 0,05 al 1% en peso, de nitrógeno básico en la mezcla, siendo la poliamida básica el producto de reacción de uno o más ácidos dicarboxílicos o derivados de los mismos, con una poliamina y una lactama que contenga de 6 a 12 átomos de carbono.
15. 2.- Mejoras , según la reivindicación 1, caracterizadas porque el polímero añadido tiene un punto de fusión en cristalitas de 50 a 250°C.
20. 3.- Mejoras según la reivindicación 1 o 2, caracterizadas porque el polímero añadido es un copolímero.
25. 4.- Mejoras, según la reivindicación 3, caracte
- 30.



335823

rizadas porque el copolímero se forma substituyendo parte del reactivo poliamina por una diamina.

5. 5.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas porque la lactama es caprolactama.
- 6.- Mejoras, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas porque se adiciona del 0,5 al 20% en peso del polímero.
10. 7.- Mejoras, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas porque se adiciona del 1 al 10% en peso del polímero.
15. 8.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizadas porque la poliolefina es polietileno lineal, poli-(4-metilpenteno-1) estereo-regular, o polipropileno isotáctico.
20. 9.-"Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 311.675, concedida el 3 de diciembre de 1965, por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE POLÍMEROS DE OLEFINAS", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 19 ENE. 1967

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz