

755079

P.-38.952
1982 S/ARV



MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
en
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de STAMICARBON N.V., entidad holandesa, establecida en van der Maesenstraat 2, Heerlen, Holanda, por:
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIAMIDAS CON PROPIEDADES ESPECIALES"

El invento se refiere a la preparación de poliamidas con propiedades especiales.

Es conocido que las propiedades de las poliamidas pueden ser afectadas añadiendo ciertos tipos de sustancias a las poliamidas propiamente dichas o a los compuestos formadoras de poliamidas. Por ejemplo, sustancias que no pueden ser mezcladas homogeneamente con las poliamidas pueden ser distribuidas en ellas, como resultado de lo cual se obtienen poliamidas deslustradas. Además, se pueden añadir pigmentos y antioxidantes, mientras que se puede mejorar la resistencia frente a la luz de las poliamidas, por adición de estabilizadores.

Además, es posible obtener filamentos de poliamida



con propiedades especiales por hilatura simultanea con contacto
directo de dos o más compuestos de poliamida susceptibles de
ser hilados de diferente composición, para formar filamentos
5 heterogéneos.

Se ha encontrado ahora que se obtienen poliamidas con
propiedades especiales si al menos un compuesto representativo
del grupo que incluye lisina, alfa-amino-épsilon-caprolactama,
épsilon-N-R-lisina (en la cual R indica un radical hidrocarburo
10 bivalente), alfa-N-R-alfa-amino-épsilon-caprolactama (en la cual
R indica un radical hidrocarburo bivalente), N,N'-bis (hexa-
hidro-azepin-2-oxo-3-il)-R (en la cual R indica una diamina o una
diamida) y 1 N, 3 N, 5 N-tri (hexahidro-azepin-2-oxo-3-il)-tri-
azina-1,3,5, es distribuido en una poliamida o en un compuesto
15 formador de poliamida, antes o durante su polimerización.

Las sustancias otras que la lisina y alfa-amino-épsilon-
caprolactama, usadas como aditivos de acuerdo con el invento
pertenezcan a la clase general de bases de Schiff y se pueden pre-
parar por los métodos acostumbrados para preparar las bases de
20 Schiff, como por ejemplo descritos en Houben Weyl, Methoden der
organischen Chemie, Vol. 11, Part. 2, pages 77. and 78 (1958).

Ejemplos de estos aditivos son: épsilon-N-metileno-lisina,
alfa-N-metileno-alfa-amino-épsilon-caprolactama, N,N'-bis(hexa-
hidro-azepin-2-oxo-3-il)-metileno-diamina, N,N'-bis(hexahidro-
azepin-2-oxo-3-il)-para-xilileno-diamina, N,N'-bis(hexahidro-
azepin-2-oxo-3-il)-succino-diamida y mezclas de estas.



Pequeñas cantidades de las sustancias que han de ser añadidas de acuerdo con el invento, por ejemplo 0,5, 1,5, 3 o 5 % en peso, con respecto a la poliamida, son suficientes para obtener poliamidas con propiedades especiales. Con tales 5 pequeñas cantidades de dichas sustancias se obtienen poliamidas que pueden ser hiladas para formar filamentos, por los métodos acostumbrados.

Añadiendo mayores cantidades que las sustancias antes mencionadas a las poliamidas o a los compuestos - que forman 10 poliamidas, se obtienen poliamidas modificadas por ejemplo poliamidas de lauro lactama o mezclas de lactamas, a partir de las cuales se pueden preparar objetos configurados.

Las propiedades de las poliamidas obtenidas están explicadas en los ejemplos.

15 Ejemplos I-VIII. En un cierto número de experimentos de polimerización, efectuados de la misma manera se mezcla épsilon-caprolactama con la sustancia que ha de ser añadida de acuerdo con el invento. Además se añade 4 % en peso de agua y en algunos casos 0,015 % en peso de ácido acético, para activar la reacción de poli- 20 merización. El compuesto formador de poliamida es calentado, hasta una temperatura de 260 °C y a la presión atmosférica, en una atmósfera de nitrógeno durante 16 horas.

Subsiguientemente, la poliamida es extruída para formar filamentos. Después de que estos filamentos han sido lavados con 25 metanol, se mide la viscosidad.



Los resultados de los experimentos están mostrados en la tabla.

Los aditivos indicados en la tabla 1 por A, B, C, D y E son:

5 aditivo A: N,N'-bis(hexahidro-azepin-2-oxo-3-il)-para-xilileno-diamina.

aditivo B: N,N'-bis(hexahidro-azepin-2-oxo-3-il)-succino-diamida

aditivo C: una mezcla de cerca de iguales cantidades en peso de alfa-N-metileno-alfa-amino-épsilon-caprolactama, de N,N'-bis(hexahidro-azepin-2-oxo-3-il)metileno-diamina y de 1 N, 3 N, 5 N-tri(hexahidro-azepin-2-oxo-3-il)-triazina-1,3,5

aditivo D: épsilon-N-metileno-lisina

aditivo E: alfa-amino-épsilon-caprolactama.

15 En la tabla, η -rel. indica la viscosidad relativa, por cuyo término se entiende la relación entre la viscosidad de una solución de 1 g de poliamida en 100 ml de ácido sulfúrico (al 96 % en peso) a 20 °C y la viscosidad del ácido sulfúrico



Ejemplo No.	Aditivo (% en peso)	Agua (% en peso)	Acido acético (% en peso)	η -rel.
	-	4	-	2,7
	-	4	0,015	2,4
I	1 % de lisina	4	-	2,6
II	5 % de lisina	4	-	-
5 III	1 % de A	4	0,015	2,7
IV	3 % de A	4	0,015	3,6
V	1 % de B	4	0,015	2,6
VI	2 % de C	4	0,015	2,8
VII	1 % de D	4	0,015	2,8
10 VIII	1 % de E	4	-	2,6

Los valores de viscosidad muestran que se han obtenido poliamidas que pueden ser hiladas para formar filamentos. La poliamida obtenida en el experimento II con la ayuda de 5 % de lisina no se disuelve en ácido sulfúrico mientras que la fluidez del producto fundido es tal que es imposible la hilatura.

Las poliamidas obtenidas han sido utilizadas en un cuerpo número de experimentos de tinción, a partir de los cuales se desprende que la intensidad de color de los filamentos de poliamida obtenidos a partir de los compuestos mezclados de acuerdo con el invento era mucho mayor que la de los productos iniciales, sin mezclar. La posibilidad de mejorar la aptitud



de los productos para ser teñidos y su intensidad de color puede ser utilizada de manera ventajosa para producir efectos especiales de tono sobre tona en telas que contienen poliamida.

Ejemplo IX. La polimerización de caprolactama se efectúa en un autoclave en el que el compuesto formador de poliamida es calentado, a una temperatura de 260 °C y a una presión de 5 a 6 atmósferas, en una atmósfera de nitrógeno durante 3 horas. Después se disminuye la presión hasta 1 atmósfera descargando los productos gaseosos, después de lo cual se continúa el calentamiento a 260 °C durante 3 horas adicionales. El producto obtenido es extruído para formar filamentos. Después de que estos filamentos han sido lavados con metanol, se determina la viscosidad.

De esta manera, se efectúa la polimerización de compuestos de lactama a los que se ha añadido lisina y que (excepto en los casos abajo indicado), contienen además 14,7 % en moles de agua y 0,15 % en moles de ácido acético.

La viscosidad relativa de los productos de poliamida obtenidos es de 2,8 en el caso en que se añade 0,7 % en peso de lisina; de 2,9 en el caso en que se añade 1 % en peso de lisina; de 3,1 en el caso en que se añade 2 % en peso de lisina (pero no ácido acético); y de 2,9 en el caso en que se añade 3 % en peso de lisina (pero no ácido acético).

La poliamida obtenida por la ayuda de 1 % en peso de lisina tiene las siguientes propiedades mecánicas.



Resistencia a la tracción	7,5 - 9 (8 - 9) g/denier
Alargamiento en la rotura	15 - 17 (14 - 15) %
Módulo de elasticidad	55 - 65 (45 - 55)
Índice de partes planas	1,2 - 14 (2,0 - 2,3) mm

5 Los valores indicados entre paréntesis son los obtenidos con los productos iniciales, a los que no se ha añadido lisina.

El índice de partes planas es determinado sometiendo a un haz de filamentos, hecho del material de 1680 deniers que ha de ser examinado, a una carga, a una temperatura de 23,9 °C y con una humedad relativa del aire de 55 %. En su extremo inferior, el haz libremente suspendido (de 50 cm de longitud) es cargado con 1,362 Kg durante 0,5 horas. Después de que se ha medido la longitud (a), se disminuye la carga en 0,980 Kg, de manera que quedan 0,454 Kg. Los filamentos son sometidos a esta carga reducida durante 2 horas.

Subsidiuntamente, se aumenta de nuevo la carga hasta 1,362 Kg y después de 12 segundos se mide la longitud (b)

La diferencia de longitud entre (a) y (b) es denominada el índice de partes planas, y es expresada en mm.

20 El valor del índice de partes planas tiene importancia si la poliamida ha de ser utilizada para la fabricación de telas para cubiertas de neumáticos, por ejemplo cubiertas de neumáticos para vehículos. Para este tipo de aplicación, el índice de partes planas debe ser lo más bajo posible.



A partir de los valores mencionados en el Ejemplo IX resulta que se ha logrado una reducción del índice de partes planas, mientras que, además, se ha mejorado el módulo de elasticidad.



+ N O T A +

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1. Procedimiento para la preparación de poliamidas con propiedades especiales, caracterizado porque al menos un compuesto representativo del grupo que incluye lisina, alfa-amino-épsilon-caprolactama, épsilon-N-R-lisina (en la cual R indica un radical hidrocarburo bivalente), alfa-N-R-alfa-amino-épsilon-caprolactama (en la cual R indica un radical hidrocarburo bivalente), N,N'-bis(hexahidro-azepin-2-oxo-3-il)-R (en la cual R indica una diamina o una diamida) y 1 N, 3 N, 5 N-tri(hexahidro-azepin-2-oxo-3-il)-triazina-1,3,5, es distribuido en



una poliamida o en un compuesto que forma poliamida,
antes o durante su polimerización.

2ª.- Procedimiento para la preparación de
poliamidas con propiedades especiales.

5

Tal y como se ha descrito en la memoria que
antecede y para los fines que se han especificado.

La presente memoria consta de diez hojas es
critas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

Alberto de Echebur
Por Poder