

369081

PATENTE DE INVENCION

Folio A/13920.

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION P. C.	
CLASE	D.01 / D.06
CLASE	F. / P.



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR FILAMENTOS DE CAPACIDAD DE
TINCION MEJORADA PARA TINTES BASICOS.-

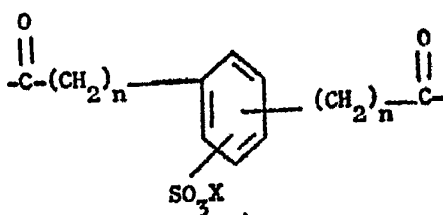
Solicitante: ALLIED CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana,
residente en 61, Broadway, New York 6, New York,
EE.UU. de A.

Este invento proporciona mezclas polimeras de poliéster en dispersión en una matriz de polímero sintético formador de filamentos que tienen una receptividad perfeccionada a los tintes básicos.

5. Más especialmente, este invento proporciona



- mezclas de un copolímero de poliéster en dispersión en una matriz de polímero sintético formador de filamentos, en donde el copolímero de poliéster contiene por lo menos de 0,3 moles % hasta alrededor de 3,3 moles % y, con preferencia, de 0,5 a 1,7 moles % sobre la base de los moles combinados de materiales de partida de que se prepara, de unidades de la estructura:
- 5.



- en la que n es 0 o un entero de 1 a 6, X es hidrógeno, amonio, un metal alcalino (litio, sodio, potasio, rubidio o cesio) o un metal alcalinotérreo (berilio, magnesio, calcio, estroncio o bario) y los dos radicales $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-C-}$ están en posiciones meta ó para uno con respecto a otro, y filamentos obtenidos hilando en fundido dichas mezclas.
- 10.

- Los filamentos que comprenden una mezcla polímera de un poliéster y una poliamida, tal como se describe en la Patente norteamericana nº 3.369.057, tienen a veces una pobre receptividad para los tintes básicos, a consecuencia del modo de obtención. La modificación de un polímero o mezcla polímera para mejorar la receptividad para los tintes, da origen a menudo a un sacrificio en las propiedades físicas. Es por tanto conveniente mejorar la receptividad de la mezcla polímera para los tintes básicos, sin sacrificar apreciablemente las propiedades físicas de la mezcla polímera, por ejemplo, obteniendo una
- 15.
- 20.
- 25.
- mezcla de este tipo que tenga un polímero amorfo de matriz



de bajo punto de fusión y pobres propiedades de hilatura en fundido. En la Patente norteamericana citada, por ejemplo, el poliéster se dispersa en toda la poliamida que forma una fase continua o matriz. Es, sin embargo, conveniente modificar el poliéster dispersado, con preferencia a la matriz de poliamida, a fin de mejorar la receptividad de la mezcla polímera para los tintes básicos, sin afectar apreciablemente las propiedades físicas y de hilatura en fundido de la matriz de poliamida. Además, la elevada relación de superficie a volumen del poliéster dispersado modificado mejora también la receptividad del filamento para los tintes básicos.

En las mezclas polímeras de este invento, la matriz de polímero sintético formador de filamentos, puede ser una poliolefina, polisulfona, óxido de polifenilo, policarbonato, poliacetal o poliamida. En una modalidad preferida de este invento, la mezcla comprende una matriz de poliamida que tenga un copolímero de poliéster dispersado en ella, similar a la descrita en la Patente norteamericana nº 3.369.057.

Los filamentos obtenidos de acuerdo con este invento, pueden prepararse a partir de mezclas de copolímero de poliéster y poliamida, de modo análogo a los filamentos producto de mezclas de poliéster y poliamida que se describen en la Patente norteamericana últimamente citada. Son además satisfactorios en este invento los filamentos de dos constituyentes hilados de otras mezclas de poliéster y poliamida, incluyendo los que se describen en las Patentes norteamericanas 3.378.055, 3.378.056, 3.378.602 y 3.382.305, las Patentes británica nº 1.097.068, belga nº 702.813 y ho-



landesas nº 66/06838 y 66/12628.

En los filamentos de acuerdo con la modalidad preferida de este invento, el copolímero de poliéster se dispersa, en forma de microfibras separadas, a través de la poliamida, que forma una fase continua o matriz. Las microfibras de copolímero de poliéster tienen un diámetro medio no superior a 1 micra y, con preferencia, no superior a 0,5 micras. En longitud, las microfibras varían en alto grado, pero prácticamente todas son alargadas. Por término medio, su longitud es como mínimo 5 veces y corrientemente por lo menos 20 veces el diámetro medio y, clásicamente, su longitud media es de unas 250 veces su diámetro medio. En los filamentos, las microfibras están predominantemente en la dirección del eje del filamento. La dispersión de las microfibras en el filamento es prácticamente uniforme en los sentidos longitudinal y transversal de cada filamento. Típicamente, por lo menos 100 microfibras atraviesan cada sección transversal de cada filamento. Las microfibras, en general, tendrán esencialmente una sección transversal circular, aunque su diámetro puede variar a lo largo de su longitud y pueden adelgazarse hacia sus extremos, como resultado de los esfuerzos cortantes desarrollados durante el estirado.

Los filamentos obtenidos de acuerdo con la modalidad preferida del invento, comprenden, por 100 partes en peso de poliamida total (u otro polímero sintético formador de filamentos) y copolímero de poliéster, de 50 a 90 partes de la poliamida (u otro polímero) con matriz y dispersadas en ella de 50 a 10 partes de copolímero de poliéster.



Las poliamidas adecuadas para usarse en este invento, incluyen, por ejemplo, las preparadas por condensación de hexametilendiamina y ácido adípico, denominada polihexametilenadipamida ó nylon-6,6, o por polimerización de

5. ϵ -caprolactama, conocida como policaproamida o nylon-6.

Los poliésteres útiles en este invento, pueden prepararse en general por reacciones de condensación entre ácidos dicarboxílicos o sus derivados y compuestos que contengan dos grupos hidroxilo, o materiales que tengan a la

10. vez un grupo alcohol y un grupo ácido carboxílico o derivado del mismo; o por la policondensación de lactonas. Los derivados de ácidos dicarboxílicos susceptibles de emplearse, incluyen ésteres, sales, anhídridos y haluros de ácidos. Las especies monómeras empleadas en la preparación de los poliésteres, con preferencia, no son de funcionalidad superior a 2

15. en su reactividad, para dar origen a estructuras esencialmente lineales, no a estructuras polímeras reticuladas.

Los poliésteres apropiados para usarse en este invento, incluyen aquellos polímeros en los que una de las

20. unidades recurrentes de la cadena de poliéster, es el radical diacilaromático del ácido tereftálico, isoftálico ó 5-t-butilisoftálico, un ácido naftaleno dicarboxílico tal como ácidos naftaleno 2,6 y 2,7 dicarboxílicos, un ácido difenildicarboxílico, un ácido difenil éter dicarboxílico, un ácido

25. difenil alquileno dicarboxílico, un ácido difenil sulfona dicarboxílico, un ácido azo-dibenzoico, un ácido piridina dicarboxílico, un ácido quinolina dicarboxílico, y especies aromáticas análogas incluyendo los análogos del ácido sulfónico; radicales diacílicos que contengan anillos ciclopentano

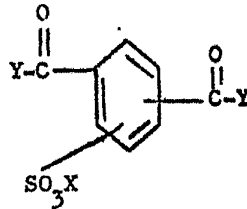
30. o ciclohexano entre los grupos acilo; y dichos radicales sus-



tituidos en el anillo, por ejemplo, por sustituyentes halo o alquilo.

- Los radicales dioxi que representan la otra unidad principal recurrente en la cadena de poliéster, pueden ser
5. una unidad alifática de cadena abierta, derivada de un dihidroxi-compuesto tal como glicol etilénico o éter del mismo, por ejemplo el diéter, o pueden contener anillos tales como los que forman parte de los radicales diacilo antes citados. Los miembros de cadena carboxi y/o oxi, pueden
10. acoplarse directamente a un anillo o estar separados del mismo por uno o más carbonos, como en el radical 1,4-dioxi-metil-ciclohexano.

En una preparación típica, el copolímero de poliéster se prepara polimerizando un compuesto de la fórmula:



15. en la que Y es hidroxilo, -OR (en donde R es alquilo inferior), cloro o bromo, y X es un metal alcalino y los radicales -C-Y se hallan en las posiciones meta ó para uno con respecto a otro; con ácidos dicarboxílicos o sus derivados y compuestos que contengan dos grupos hidroxilo tales como
20. un alquilenglicol que contenga de 2 a 10 átomos de carbono, aproximadamente, o cualquiera de los distintos fenoles dihidricos, por ejemplo fenoles mononucleares tales como resorcinol, catecol o hidroquinona, o fenoles polinucleares tales como bis-(4-hidroxifenil)-2,2-propano (bisfenol), 4,4'-dihidroxi benzofenona, bis-(4-hidroxifenil)-1,1-etano, bis-
- 25.



- (4-hidroxifenil)-1,1-isobutano, bis-(4-hidroxifenil)-2,2-butano, o bis-(4-hidroxi-2-metilfenil)-2,2-propano, o con materiales que posean, a la vez, un grupo alcohol y un grupo ácido carboxílico o un derivado del mismo; o con la policondensación de lactonas como antes se describió.
- 5.

- El ácido dibásico o éster empleado en la formación del copolímero de poliéster, puede prepararse por técnicas convencionales sulfonando ácido tereftálico o isoftálico y graduando luego el pH con una sal de metal alcalino, para formar la sal de metal alcalino del ácido sulfónico, o sulfonando meta ó para-xileno, seguido por la oxidación de los grupos metilo y el ajuste del pH con una sal de metal alcalino, para obtener la sal de metal alcalino del ácido sulfónico.
- 10.

15. Los Ejemplos siguientes aclaran este invento.

- EJEMPLO 1 - Un reactor de vidrio se cargó con una mezcla de 620 g (10 moles) de etilenglicol, 950,6 g (4,9 moles) de tereftalato de dimetilo, 29,6 g (0,1 moles) de dimetilsulfoisotato sódico (0,67 moles %, sobre la base del número total de moles del material de partida) y 0,55 g de acetato de zinc. La mezcla se inundó con nitrógeno y se calentó a 200°C durante un período de 5 horas a la presión atmosférica, para producir una reacción de intercambio de éster, durante la cual destiló continuamente metanol y la destilación se completó prácticamente cuando la temperatura llegó a 200°C. La masa de reacción se enfrió luego a temperatura ambiente y el reactor se abrió, añadiendo a dicha masa 2,28 g de trisulato de antimonio y 3,25 g de fosfito de trinonilfenilo. El reactor se cerró y la masa de reacción se inundó nuevamente con nitrógeno y se calentó a continuación a 280°C durante un período
- 20.
- 25.
- 30.



de 1 hora para producir una reacción de polimerización. Se continuó la calefacción a 280°C durante un período de 1 hora para producir una reacción de polimerización. Se continuó la calefacción a 280°C durante otras 4 horas a un vacío creciente hasta un vacío total de 0,04 mm de Hg que se alcanzó al cabo del período de 4 horas. A continuación se admitió nitrógeno en el reactor de vidrio y se mantuvo una pequeña presión hasta que el copolímero de poliéster se extruyó del reactor de vidrio en forma de cinta polímera, que sucesivamente se enfrió y globulizó utilizando un molino Wiley. El copolímero de poliéster era un sólido claro de una viscosidad reducida de alrededor de 0,73 en ortoclorofenol y un punto de fusión de unos 203°C. La viscosidad reducida se calculó usando la fórmula siguiente:

$$n_{red} = (n_r - 1)/C$$

siendo: n_{red} = viscosidad reducida
 C = concentración de polímero disuelto en gramos/100 cc
 n_r = viscosidad relativa = t/t (tiempo de fluencia de la solución polímera/tiempo de fluencia del disolvente)

EJEMPLO 2 - En las mismas condiciones descritas en el Ejemplo 1, se transesterificó una mezcla de 620 g (10 moles) de etilenglicol, 921,5 g (4,75 moles) de tereftalato de dimetilo, 74 g (0,25 moles) de dimetilsulfoisofthalato sódico (1,67 moles %, sobre la base del número total de moles de los materiales de partida), junto con 0,55 g de acetato de zinc. Luego se añadieron 2,28 g trisulfato de antimonio y 3,25 g de fosfito de trinonilfenilo a la masa de reacción, que se polimerizó en las mismas condiciones del Ejemplo 1.



El copolímero de poliéster tenía una viscosidad reducida de 0,5 aproximadamente, como se definió en el Ejemplo 1, y un punto de fusión de 219°C aproximadamente.

- EJEMPLO 3 - Un reactor de vidrio se cargó con una mezcla
5. de 1,520 g de ϵ -caprolactama, 18,45 g de ácido esteárico (estabilizador de viscosidad), 17,48 g de octadecilamina (estabilizador de viscosidad) y 80 g de ácido aminocaproico. La mezcla se inundó con nitrógeno y se calentó a 255°C durante un período de una hora a la presión atmosférica, para producir una reacción de polimerización. El calentamiento se
10. continuó a la presión atmosférica, bajo un barrido con nitrógeno, durante un período de 14 horas para completar la polimerización. Se admitió nitrógeno en el reactor de vidrio y se conservó una pequeña presión mientras se extruía el polímero del reactor en forma de una cinta polí-
15. mera que luego se enfrió y nodulizó usando un molino Wiley. El polímero era un sólido blanco de una viscosidad relativa de aproximadamente 43,7, determinada a una concentración de 11 g de polímero en 100 cc de ácido fórmico al 90% a
20. 25°C (por ASTM D-789-62T).

- EJEMPLO 4 - Se produjo hilo sintético de multifilamentos, de acuerdo con un procedimiento análogo al empleado en el Ejemplo 1 de la Patente norteamericana nº 3.369.057. Durante 1 hora se mezclaron, en un mezclador de cople cono,
25. 30 partes en peso del copolímero de poliéster granular del Ejemplo 1 y 70 partes en peso del polímero poliamídico granular del Ejemplo 3. La mezcla granular así obtenida se secó hasta su contenido en humedad no superior a 0,01%. La mezcla granular se fundió a unos 285°C y se sometió a extrusión a una presión de 134 kg/cm² a través de una hilera
- 30.



de 20 orificios de 0,457 mm cada uno, para obtener un hilo de 395 deniers. Para proteger la mezcla contra la absorción de humedad, se utilizó una atmósfera de nitrógeno seco, durante la fusión y la extrusión.

5. La mezcla fundida extruída tenía una viscosidad en fundido de unos 2000 poises a 285°C. El copolímero de poliéster estaba uniformemente dispersado en toda la mezcla y tenía un diámetro medio de partícula de unas 2 micras, observado enfriando y solidificando una mezcla del fundido, eliminando el componente poliamida con ácido fórmico, y examinando el material de poliésterico modificado residual.

10. El hilo se recogió a unos 213 m/minuto y estirando unas 3,6 veces su longitud de extrusión para producir un hilo de 110 deniers que tenía una viscosidad reducida de 0,83 y una tenacidad de 3,8 g/denier.

15. Una muestra de manga trenzada preparada mediante este hilo se sumergió durante 1 hora a una temperatura de 58°C, en un baño acuoso que contenía:

20. 1,0% Azul Nabor BB (C.I. Basic Blue 21)
1,0% Alcanol C.N⁺
2,0% fosfato monosódico
2,8% fosfato disódico

* Un surfactante anfótero soluble en agua suministrado por E.I. du Pont de Nemours & Co., Inc.

25. Los porcentajes están basados en el peso del tejido y la relación en peso de baño de tinción a tejido se conservó a 40:1. La temperatura se elevó a 96-98°C a razón de un grado por minuto y se conservó a 96-98°C durante una hora. La manga trenzada se aclaró luego en agua caliente y se secó. La manga trenzada se tiñó de azul oscuro. Una muestra
- 30.



- comparable de manga trenzada obtenida de hilo comercialmente asequible, obtenido de una mezcla de poliéster en poliamida de acuerdo con la Patente norteamericana nº 3.369.057, se tiñó en un azul muy pálido en las mismas condiciones. Una mezcla comparable de manga trenzada de hilo de policaproamida comercialmente asequible, se tiñó en azul pálido en iguales condiciones. Una muestra de manga de punto de polihexametilenadipamida disponible comercialmente, susceptible de teñirse por tintes básicos, se tiñó en un azul medio en las mismas condiciones. Análogos resultados se obtuvieron con los mismos hilos citados con Rojo Brillante B Sevron (C.I. Basic 15) y Amarillo Sevron MF.
5. condiciones. Una mezcla comparable de manga trenzada de hilo de policaproamida comercialmente asequible, se tiñó en azul pálido en iguales condiciones. Una muestra de manga de punto de polihexametilenadipamida disponible comercialmente, susceptible de teñirse por tintes básicos, se tiñó en un azul medio en las mismas condiciones. Análogos resultados se obtuvieron con los mismos hilos citados con Rojo Brillante B Sevron (C.I. Basic 15) y Amarillo Sevron MF.
10. EJEMPLO 5 - Se obtuvo hilo sintético de multifilamentos, de acuerdo con un procedimiento análogo al usado en el Ejemplo 1 de la Patente norteamericana nº 3.369.057 y el Ejemplo 4 anterior, 30 partes en peso del copolímero de poliéster granular del Ejemplo 2 y 70 partes en peso del polímero poliamídico granular del Ejemplo 3, se mezclaron y sometieron a extrusión en fundido de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 4, exceptuando que la presión de extrusión fué de 123 kg/cm² y el hilo producido tenía 406 deniers. El hilo se recogía a unos 213 m/minuto y se estiraba unas 4 veces su longitud de extrusión, para conseguir un hilo de 101 deniers. El hilo tenía una viscosidad reducida de 0,74 y una tenacidad de 3,9 g/denier.

15. Una muestra de manga trenzada preparada con el hilo anterior se sumergió durante 1 hora a una temperatura de 38°C en un baño acuoso de tinción que contenía:
- 1,0 % Azul Nabor BB (C.I. Basic Blue 21)
20. 1,0 % Alcanol C.N.*
25. .

30. .



2,0 % fosfato monosódico
2,8 % fosfato disódico

- Los porcentajes se basan en el peso del tejido y la relación en peso de baño de tinción a tejido se conservó a
5. 40:1. La temperatura se elevó a 96-98°C a razón un grado por minuto y se conservó a 96-98°C durante 1 hora. La manga trenzada se aclaró en agua caliente y se secó. La manga trenzada se tiñó en un azul muy oscuro. Una muestra comparable de manga trenzada de hilo comercialmente asequible obtenido de una
10. mezcla de poliéster en poliamida de acuerdo con la Patente norteamericana nº 3.369.057, se tiñó en un azul muy pálido en las mismas condiciones. Una muestra comparable de punto de policaproamida, comercialmente asequible, se tiñó en azul pálido en iguales condiciones. Una muestra comparable de manga trenzada
15. de polihexametilenadipamida disponible comercialmente, susceptible de teñirse por tintes básicos, se tiñó en azul medio en las mismas condiciones. Se obtuvieron resultados análogos con los mismos hilos citados, con Rojo Brillante B Sevron (C.I. Basic 15) y Amarillo Sevron MF.

20.

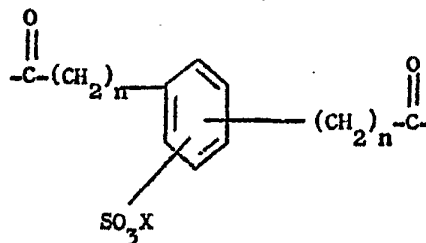
N O T A

- 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 corresponde a una solicitud de Patente presentada en Norteamérica con fecha y número siguientes: 15 de agosto de 1968, nº 752.766; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor. Siendo lo que
25. constituye la esencia del referido invento y por lo que se
- 30.



solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre:
Procedimiento para producir filamentos de capacidad de tinción mejorada para tintes básicos; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1.- Procedimiento para producir filamentos de capacidad de tinción mejorada para tintes básicos, caracterizado porque comprende extruir a través de una hilera una mezcla de un copolímero de poliéster dispersado en una matriz de polímero sintético formadora de filamentos, en la que el copolímero de poliéster contiene, como mínimo 0,3 moles, %, sobre la base de los moles combinados de los materiales de partida de que se forma, de unidades de la estructura:
- 10.



- en la que n es 0 o un entero de 1 a 6, X es hidrógeno, amonio, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo y los dos radicales $-(CH_2)_n-\overset{O}{\parallel}C-$ están en las posiciones meta y para uno con respecto a otro.
- 15.

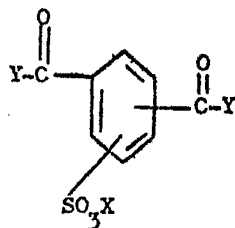
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la matriz de polímero sintético formadora de filamentos se elige entre una poliolefina, una polisulfona, un óxido de polifenilo, un policarbonato, un poliacetato y una poliamida.
- 20.

- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la matriz de polímero sintético formadora de filamentos es poliacroamida.
- 25.



4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la policaproamida se termina con un ácido monocarboxílico, dicarboxílico u otro ácido orgánico, o con una amina.

5. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el copolímero de poliéster se forma por copolimerización de un ácido dicarboxílico, un alquilenglicol que contenga de 2 a 10 átomos de carbono y por lo menos 0,3 moles %, sobre la base de los moles combinados de dichos materiales de partida, de un compuesto de la fórmula:



en la que Y es hidroxilo, cloro, bromo y $-\text{OR}$, en donde R es alquilo inferior, y X es un metal alcalino, siendo preferentemente X sodio e Y metoxi.

15. 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque dicho ácido dicarboxílico es ácido tereftálico y el alquilenglicol citado es etilenglicol.

20. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la mezcla polimérica comprende, por 100 partes en peso total de matriz de polímero sintético y copolímero de poliéster, de 50 a 90 partes de matriz de polímero sintético con 50 a 10 partes de copolímero de poliéster en ella dispersadas.

8.- Procedimiento para producir filamentos de



3 JUL

capacidad de tinción mejorada para tintes básicos;
tal y como queda descrito sustancialmente en la pre-
sente Memoria.

5. Esta Memoria consta de quince hojas escri-
tas a máquina por una sola cara.

Madrid,

13 JUL. 1969

ALLIED CHEMICAL CORPORATION

SOMEZ ACEBO Y MORA
Firmado: F. Hernández Ruiz