

369.330

Fw 5771



NOV. 1969

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE <u>C08</u>	<u>D06</u>
SURCLASE <u>G</u>	<u>M</u>

PATENTE DE INVENCION

a favor de

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormalis Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt - (Main) (República Federal Alemana), por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIAMIDAS MODIFICADAS".

Memoria descriptiva

Para productos textiles de todas clases es la simplificación de los procesos de teñido un importante problema económico. Para su solución ofrecen las sustancias fibrosas - sintéticas posibilidades interesantes. Así, por ejemplo, se pueden variar ampliamente las afinidades para determinados -



10 grupos de colorantes mediante modificaciones químicas apropiadas de las materias primas para la hilatura. Con ello resulta posible teñir de manera distinta productos textiles con feccionados a partir de fibras o hilos correspondientemente diferentes, empleando para ello un sólo baño de tinción, si se emplean para las diversas clases de fibras los colorantes afines de cada caso. Ello es en extremo valioso y deseable - para la libertad en la coloración y la simplificación del almacenamiento, en especial de mercancías por piezas. Además -
15 se suprime el tener que volver a preparar frecuentemente las máquinas.

Procedimientos técnicos han sido dados a conocer sobre todo en el campo de las poliamidas. Así, por ejemplo, las fibras de poliamidas con distinta capacidad de fijación de los
20 ácidos proporcionan matices de color escalonados en su intensidad, al ser teñidas con colorantes ácidos. Ahora bien, efectos multicolores contrarios no pueden conseguirse en combinaciones de tales fibras. Para ello se precisan tipos especiales que, en contraposición a una poliamida normal, quedan
25 ampliamente inalterados al ser teñidos, por ejemplo, con colorantes ácidos, pero que pueden teñirse con colorantes básicos. De este modo se pueden conseguir, en combinación con fibras de poliamida normales, matices de color contrastantes en un mismo baño. Como, por lo tanto, se trata aquí de teñidos
30 selectivos con colorantes distintos, se puede variar cada color,



independientemente del otro, también en cuanto a la intensidad. A este particular desempeñan también un papel las condiciones del teñido, en especial el valor pH del baño.

35 La aptitud de teñido de las poliamidas mediante colorantes ácidos se basa, como es sabido, en la formación de sales con los grupos amino extremos. Para la obtención de poliamidas con una afinidad reducida frente a los colorantes - ácidos, se ha disminuido por lo tanto el número de grupos amino extremos, por ejemplo, mediante la reacción con ácidos carboxílicos o ésteres de ácidos carboxílicos agregados a la fusión. Si, por el contrario, se trató de aumentar la afinidad en sí pequeña de las poliamidas con respecto a colorantes básicos, entonces hay que introducir grupos fuertemente ácidos, por ejemplo, de naturaleza de sulfato.

40
45 Las poliamidas modificadas, cuya aptitud para el teñido mediante colorantes ácidos ha sido disminuida más o menos, pero que pueden ser teñidas mediante colorantes básicos, pueden obtenerse mediante la incorporación de ácidos sulfocarboxílicos aromáticos y aralifáticos, o bien de sus sulfonatos, por ejemplo, los de los metales alcalinos. En estos agentes -
50 modificantes se encuentra el grupo sulfo en el núcleo aromático o en una cadena alcoxi lateral.

55 Casi siempre se trata de compuestos con 2 grupos de ácido carboxílico o de ésteres de ácido carboxílico; se trata con ello de hacer posible una mejor incorporación en las cade



nas polímeras. Ahora bien, en realidad la acción interruptora de la cadena como consecuencia del exceso de grupos carboxílicos es muy considerable, de modo que frecuentemente no se alcanza el grado de policondensación necesario para fibras utilizables. Por otra parte los sulfonatos metálicos de los ácidos sulfomonocarboxílicos del grupo de los conocidos ácidos - sulfocarboxílicos aromáticos y aralifáticos más arriba citados son muchas veces insuficientemente solubles en la masa de la reacción. Ello tiene como consecuencia de que, o bien las cantidades aplicables de los mismos resulten demasiado pequeñas - para efectos suficientes, o bien que haya que contar con tiempos de policondensación demasiado largos, o bien con dificultades de hilatura.

En la búsqueda de un procedimiento mejorado para la obtención de poliamidas modificadas que sean teñidas poco por colorantes ácidos, pero en cambio bien por colorantes básicos, se ha descubierto ahora, ante la natural sorpresa, que se producen productos de calidad especial alta, si la policondensación de las materias de partida formadoras de poliamida se lleva a cabo en presencia de derivados de sulfoácidos orgánicos, en especial de sulfonatos y/o ésteres de sulfonatos de al menos un ácido sulfocarbóxico alifático ramificado o no ramificado, que contenga 2-18 átomos de carbono, 1 ó 2 grupos de ácido sulfónico y 1 ó 2 grupos carboxílicos, en una cantidad de 0,05-10 % en moles con relación a la unidad de monómero de la



poliamida no modificada en cuestión, estando los grupos carbo-
xílicos esterificados con un alcohol alifático inferior de 1 - 6
átomos de carbono, por ejemplo, con metanol, etanol, n e i-pro-
panol, n-butanol, n-pentanol y n-hexanol. En los grupos de sulfo-
nato son sobre todo los iones de litio, sodio y potasio los que
85 forman los cationes. Naturalmente pueden emplearse también mez-
clas de los sulfonatos con ésteres de sulfonatos.

El número indicado de átomos de carbono de los áci-
dos sulfocarboxílicos alifáticos, de 2 - 18, no significa nin-
90 guna limitación, sino exclusivamente el número preferente de
átomos de carbono, es decir, que pueden utilizarse naturalmen-
te también derivados de ácidos sulfocarboxílicos alifáticos -
con más de 18 átomos de carbono. No era de prever el que tam-
bién sulfonatos y ésteres de sulfonatos de ácidos sulfocarbo-
95 xílicos alifáticos fueran apropiados como agentes modificantes
en la obtención de poliamidas, puesto que la termoestabilidad
de estos compuestos es, como es sabido, inferior a la de los
derivados de los sulfoácidos aromáticos y aralifáticos, cono-
cidos ya como agentes modificantes de las poliamidas, y ya -
100 que los compuestos son sometidos en la policondensación a car-
gas térmicas considerables. Especialmente inesperado resultó
el hecho de que también los sulfonatos y ésteres de los áci-
dos α -sulfocarboxílicos, en los que, por lo tanto, se encuen-
tran dos grupos funcionales en el mismo átomo de carbono, sean
105 suficientemente estables para aguantar la carga térmica duran-



1969

110 te la policondensación. Precisamente estos compuestos han dado ahora resultados excelentes en la obtención de las deseadas poliamidas modificadas. A base de su sencilla estructura, se incorporan evidentemente de manera especialmente buena a la macromolécula.

115 De los agentes modificantes de las poliamidas a emplear conforme al invento pueden citarse, por ejemplo, los siguientes, si bien en honor a una mayor claridad se citan exclusivamente compuestos fundamentales, y no sus sulfonatos o ésteres de sulfonatos: Acido sulfoacético, ácido 2-sulfopropiónico, ácido 3-sulfopropiónico, ácido 4-sulfobutírico, ácido 2-sulfoisobutírico, ácido 2-sulfo-4-hidroxi-butírico, ácido 2-sulfopalmitico, ácido 2-sulfoesteárico, ácido -sulfofenilacético, ácido 2-sulfoadípico, ácido 2,5-disulfoadípico, 120 ácido 2-sulfo-vinilacético. Los compuestos de esta clase pueden contener naturalmente también sustituyentes indiferentes, tales como, por ejemplo, grupos alcohilo y alcoxi, o halógenos. Efectos colorantes especialmente buenos se obtienen empleando derivados de ácidos sulfocarboxílicos alifáticos que 125 contengan grupos hidroxilos. Los derivados de los compuestos citados se emplean, tal como ya se ha mencionado, bien sea individualmente, o bien mezclados entre sí.

130 Los sulfonatos y ésteres de sulfonatos de ácidos sulfocarboxílicos alifáticos son fáciles de obtener. Así, por ejemplo, se pueden hacer reaccionar ésteres de ácidos carboxí



1969

135 licos halogenados con sulfitos metálicos, o bien sulfurar áci-
dos carboxílicos y transformar en los sulfonatos o sus éste-
res los ácidos sulfocarboxílicos formados primariamente. Fre-
cuentemente los ésteres de sulfonatos son mejor accesibles por
vía sintética que los ácidos carboxílicos libres, por lo que
se emplean preferentemente para el procedimiento conforme al
invento.

140 Como sustancias de partida formadoras de poliamidas,
destinadas a la obtención de poliamidas modificadas conforme
al procedimiento del invento, son apropiados todos los forma-
dores de poliamidas conocidos, en especial las lactamas, áci-
dos aminocarboxílicos y sales neutras de ácidos dicarboxílicos
y diaminas, tales como, por ejemplo, la ϵ -caprolactama, al -
ácido ϵ -aminocaprónico y la sal neutra a base de hexametile
145 diamina y ácido adípico (hexametilendiamonioadipato, "sal AH").

150 La adición de los agentes modificantes tiene lugar -
por lo general en forma de las sustancias sólidas, finamente -
pulverizadas, o bien como solución acuosa. Convenientemente -
tiene ésto lugar al comienzo de la policondensación, que se lle-
va a cabo exactamente del mismo modo que sin sustancias modi-
ficantes. Ahora bien, del mismo modo se puede elegir también -
otro momento durante o después de la policondensación. Natural-
mente se pueden agregar también cantidades pequeñas de otras
sustancias, por ejemplo, agentes de mateado y agentes protec-
155 tores contra la luz.



L. 1984

160 En la policondensación de lactamas, por ejemplo, de ϵ -caprolactama, es interesante en atención a viscosidades -
165 finales altas de las fusiones, el llevar a cabo la reacción en presencia de agua, bajo presión o sin presión, agregando -
2 a 10 % en peso de sal AH o de ácido ϵ -aminocaprónico. A la vez que propiedades excelentes de teñido del material políme-
ro, se obtienen de este modo viscosidades relativas de 2.7 has-
ta 3.1, medidas en una solución de 0,2 g de polímero en 20 ml de H_2SO_4 al 95,5 %. Para la realización práctica de la policon-
165 densación son apropiados los aparatos generalmente usuales pa-
ra la obtención de poliamidas; son utilizables de manera espe-
cialmente ventajosa las calderas de agitación provistas de un tubo de destilación descendente.

170 Los productos obtenidos conforme al invento son in-
coloros, y sus puntos de fusión se diferencian tan sólo poco -
de los de las poliamidas no modificadas. Pueden moldearse fá-
cilmente por los métodos usuales, por ejemplo, hilarse en for-
ma de hilos estirables con ayuda de extrusores. La extracción
usual en agua caliente para la eliminación de las partes de ba-
175 jo peso molecular, puede llevarse a cabo, tanto antes, como -
también después del moldeo.

180 Las estructuras moldeadas a partir de las poliamidas
obtenidas conforme al invento, tales como películas, hilos o -
fibras, no se tiñen prácticamente por colorantes ácidos, mien-
tras que se tiñen intensamente con colorantes básicos. En el -



1969

teñido de un sólo baño de mezclas de éstos con fibras normales de poliamidas, se pueden producir por lo tanto, empleando al mismo tiempo colorantes básicos y ácidos, efectos multicolores contrarios de gran brillantez.

185

Ejemplo 19:

190

En una caldera con agitación se funden 40 kg de caprolactama bajo atmósfera de nitrógeno. A 160° C se agregan - 2,4 kg de sal AH, 60 g de dióxido de titanio en forma de dispersión acuosa al 15 %, 300 de sulfonato sódico del ácido sulfocacético, y 3,2 g de acetato de manganeso. En el transcurso - de 2 horas se eleva la temperatura hasta 260° C, con lo que - destila agua junto con algo de caprolactama. La fusión se man tiene a 260° C, hasta que la viscosidad de fusión, acusada - por el rendimiento del agitador, ya no varía nada más que po co. Se vierte entonces en agua fría, y se hacen recortes con la poliamida blanca solidificada. El granulado se extrae tres veces con la triple cantidad de agua destilada a 95° C, y se seca en alto vacío. La viscosidad relativa (medida en una solución de 0,2 g de poliamida en 20 ml de ácido sulfúrico al - 200 95,5 %) asciende a 2,89. Los recortes se hilan de la manera - usual a partir de la fusión, y el cable de hilatura obtenido se estira en la relación de 1 : 3,6; el hilo así obtenido es - teñido tan sólo poco por colorantes ácidos, mientras que es te ñido intensamente por colorantes básicos. Mezclado con fibras de poliamida no modificadas, se pueden conseguir mediante te-

205



1969

ñido en un baño único, con combinaciones de colorantes ácidos y básicos, excelentes efectos multicolores contrarios. Debido a la viscosidad relativamente alta, los hilos son muy apropiados para la fabricación de alfombras de pelo.

210 Con igual éxito se pueden emplear también 330 g de sulfonato potásico del ácido sulfoacético, en lugar del sulfonato sódico del mismo ácido.

Ejemplo 2º :

215 La policondensación se lleva a cabo de la manera - indicada en el ejemplo 1º. En lugar del sulfonato sódico del ácido sulfoacético se emplean en cambio 280 g del éster metílico del ácido sulfoacético. Se obtiene una poliamida con la viscosidad relativa de 2,92 (medida como en el ejemplo 1º), - que puede hilarse y estirarse muy bien. En cuanto a las buenas propiedades de tinción, el hilo es absolutamente igual al
220 descrito en el ejemplo 1º.

Ejemplo 3º:

225 Una mezcla a base de 550 g de caprolactama, 33 g de sal AH y 4,5 g de sulfonato sódico del ácido 2-sulfopropiónico, se funde bajo atmósfera de nitrógeno y, agitando, se calienta en el transcurso de 2 horas hasta 270º C. A continuación se procede de manera análoga al ejemplo 1º. La poliamida incolora obtenida tiene una viscosidad relativa de 3,03 (medida como en el ejemplo 1º) y posee en cuanto a tinción las propiedades indicadas en el ejemplo 1º.
230



Ejemplo 4º:

De manera correspondiente al ejemplo 3º se policon-
densan 550 g de caprolactama, 33 g de sal AH y 4,4 g de sul-
fonato sódico del ácido 4-sulfobutírico. Se produce una po-
235 liamida que posee una viscosidad relativa de 3,05 (medida co-
mo en el ejemplo 1º) y que, tal como ha sido descrito en el
ejemplo 1º, se pueden teñir muy bien en forma diferencial.

Ejemplo 5º:

4,7 g de sulfonato sódico del ácido 2-sulfobutí-
240 rico se policondensan de la manera descrita en el ejemplo 3º,
con las cantidades de caprolactama y de sal AH allí indicadas.
La poliamida obtenida tiene una viscosidad relativa de 3,10
(medida como en el ejemplo 1º) y, en cuanto a teñido, propor-
ciona el mismo resultado que la poliamida obtenida conforme al
245 ejemplo 1º.

Ejemplo 6º:

Se trabaja de la manera descrita en el ejemplo 3º,
pero se sustituye el sulfonato sódico del ácido 2-sulfopropió-
nico por 8,8 g de sulfonato sódico del ácido 2-sulfopalmitico.
250 Se produce una poliamida con la viscosidad relativa de 3,00
(medida como en el ejemplo 1º), que puede teñirse excelente-
mente de la manera indicada en el ejemplo 1º.

Ejemplo 7º:

550 g de caprolactama y 33 g de sal AH se policon-
255 densan en un recipiente con agitador, bajo atmósfera de nitró



1969

260 geno a 270° C., hasta que la fusión tiene una viscosidad rela-
tiva de 3,1 (medida como en el ejemplo 12). Se agregan enton-
ces 5,6 g de sulfonato sódico del éster metílico del ácido -
α-sulfofenilacético, y se sigue agitando durante media ho-
ra a 270° C. Después se vierte en agua fría y se obtiene el pro-
ducto de la manera indicada en el ejemplo 12. Se obtiene una -
poliamida modificada, cuya viscosidad asciende a 2,75 (medida
como en el ejemplo 12) y que, una vez hilada en mezcla con -
fibras de poliamida normales, tal como ha sido descrito en el
265 ejemplo 12, es apropiada para producir efectos multicolores.

Ejemplo 82:

270 De manera análoga al ejemplo 32 se policondensan -
550 g de caprolactama, 33 g de sal AH y 5 g de sulfonato só-
dico del ácido 2-sulfo-4-hidroxi-butírico. La poliamida obte-
nida tiene una viscosidad relativa de 2,77 (medida como en el
ejemplo 12), y puede ser teñida especialmente bien de la mane-
ra indicada en el ejemplo 12.

Ejemplo 92:

275 De la manera indicada en el ejemplo 32 se policon-
densan 550 g de caprolactama y 33 g de sal AH, agregando 6,1
g de sulfonato sódico del ácido 2-sulfoadípico. Se obtiene -
con ello una poliamida con la viscosidad relativa de 2,80 -
(medida como en el ejemplo 12), que puede teñirse de manera -
diferencial, tal como ha sido descrito en el ejemplo 12.

280 Esta solicitud que corresponde a la depositada en -



1969

Alemania el día 11 de julio de 1968 con el número P 17 70 - 863.3, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

285

REIVINDICACIONES
=====

290

295

1). Un procedimiento para la obtención de poliamidas con contenido de grupos de sulfoácidos, mediante la policondensación de las usuales sustancias de partida formadoras de poliamidas en presencia de derivados de sulfoácidos orgánicos, caracterizado porque como derivados de sulfoácidos orgánicos se emplean los sulfonatos y/o los ésteres de sulfonatos de al menos un sulfoácido alifático ramificado o sin ramificar, con un total de 2 - 18 átomos de carbono, 1 ó 2 grupos de ácido sulfónico y 1 ó 2 grupos carboxilo, en una cantidad de 0,05 - 10 % en moles con relación a las unidades de monómero de la poliamida no modificada en cuestión, estando los grupos carboxilo de los ésteres de los sulfonatos esterificados con un alcohol alifático inferior de 1 - 6 átomos de carbono.

300

2). Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque los sulfonatos y/o ésteres de sulfonatos contienen al menos un grupo hidroxilo en la molécula.

3). Un procedimiento para la obtención de una poliamida modificada, caracterizado porque ésta posee un conte-



1969

305 nido de 0,05 - 10 % en moles, con relación a la unidad de mo
número de la poliamida no modificada, de al menos un sulfona
to y/o un éster de sulfonato, ligado a las cadenas de las po
liamidas o incorporado a las cadenas de las poliamidas; de -
un ácido sulfocarboxílico alifático ramificado o sin ramifi-
car, que contiene 2 - 18 átomos de carbono, 1 ó 2 grupos de
310 ácido sulfónico y 1 ó 2 grupos carboxilo.

4). Un procedimiento para la obtención de una po-
liamida 6 modificada, caracterizado porque ésta posea un con-
tenido de 0,05 - 10 % en moles, con relación a la unidad de -
monómero de la poliamida no modificada, de al menos un sulfo-
nato y/o un éster de sulfonato, ligado a las cadenas de las -
315 poliamidas o incorporado a las cadenas de las poliamidas, de
un ácido sulfocarboxílico alifático ramificado o sin ramifi-
car, que contiene 2 - 18 átomos de carbono, 1 ó 2 grupos de -
ácido sulfónico y 1 ó 2 grupos carboxilo.

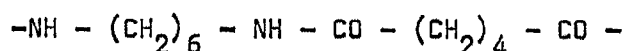
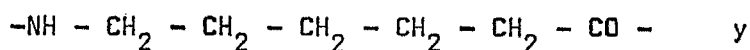
5). Un procedimiento para la obtención de una polia-
mida 66 modificada, caracterizado porque ésta posee un conte-
nido de 0,05 - 10 % en moles, con relación a la unidad de mo-
número de la poliamida no modificada, de al menos un sulfona-
to y/o un éster de sulfonato, ligado a las cadenas de las po-
325 liamidas o incorporado a las cadenas de las poliamidas, de un
ácido sulfocarboxílico alifático ramificado o sin ramificar,
que contiene 2 - 18 átomos de carbono, 1 ó 2 grupos de ácido
sulfónico y 1 ó 2 grupos carboxilo.



1969

330

6). Un procedimiento para la obtención de una poliamida mixta modificada, con las unidades repetidas



335

caracterizado porque ésta posee un contenido de 0,05 a 10 % en moles, con relación a la unidad de monómero de la poliamida no modificada, de al menos un sulfonato y/o un éster de sulfonato, ligado a las cadenas de poliamidas o incorporado a las cadenas de las poliamidas, de un ácido sulfocarboxílico alifático ramificado o sin ramificar, que contiene 2 - 18 átomos de carbono, 1 ó 2 grupos de ácido sulfónico y 1 ó 2 grupos carboxílicos.

340

7). "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIAMIDAS MODIFICADAS".

Esta memoria consta de quince hojas foliadas y mecanografiadas por un sólo lado de sus caras.

Madrid, 9 de julio de 1969