

7700-151SP

EX-USA

371445



13 SEP

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE C-08
SUBCLASE G

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

ALLIED CHEMICAL CORPORATION

entidad norteamericana, domiciliada en
40 Rector Street, New York, N.Y., U.S.A.
relativa a:

"METODO PARA LA PRODUCCION DE POLIAMIDAS
Y DERIVADOS DE LAS MISMAS"

=====

Inventores: Richard Eugene Mayer y Lamberto
Crescentini

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A.
n. 779.253 de fecha 26 noviem-
bre 1968



MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a la preparación de poliamidas, de dispersiones de poliéster en poliamidas y de los filamentos producidos con las mismas. Más particularmente, se

5. refiere a la preparación de dispersiones de poliéster en poliamidas, denominadas corrientemente polimezclas, donde los grupos finales de la poliamida están combinados con agentes de terminación con el doble propósito de eliminar la interacción del polímero y de aumentar la teñibilidad ácida de la

10. polimezcla resultante. - - - - -

Es conocido que generalmente se obtienen filamentos de baja calidad a partir de dispersiones de poliésteres en poliamidas si el número de grupos amino primarios finales supera aproximadamente al 40% de la concentración total de grupos

15. finales en la poliamida. Cuando la concentración de grupos amino primarios finales supera aproximadamente al 40%, se forma en la polimezcla una materia en partículas como resultado de las interacciones del copolímero que causan debilidad a la tensión o tracción en los filamentos hilados de la misma.

20. Un método para soslayar este problema se expone en la patente norteamericana 3.369.057 de Twilley, que indica el uso como "terminadores" de ácidos mono y dicarboxílicos no



nitrogenados para reducir la concentración de grupos amino primarios finales de la poliamida. Sin embargo, los filamentos hilados a partir de tales poliamidas terminadas con ácido o dispersiones de poliésteres en tales poliamidas según Twilley son relativamente poco receptivos de colorantes ácidos debido a la baja concentración de grupos amino finales. - - - - -

5. La debilidad a la tracción de los filamentos de poliamida o polimezcla que contengan concentraciones relativamente altas de grupos amino primarios finales es también causada por degradación de la estructura polimérica por exposición a la luz. Los hilos filamentosos y cuerdas preparados a base de poliamidas y polimezclas son extremadamente útiles como refuerzo fibroso en cubiertas elastoméricas, correas transportadoras, cinturones de seguridad, mangueras y similares. - - - - -

10. Sin embargo se requiere un material de alta resistencia. Por lo tanto es un propósito de la presente invención proporcionar poliamidas y polimezclas que resistan la degradación molecular cuando se expongan a la luz y presenten una gran receptividad respecto a colorantes ácidos. - - - - -

15. Otro propósito de la presente invención es proporcionar poliamidas "terminadas en la cadena" apropiadas para mezcla en fusión con poliésteres. - - - - -

20. Otro propósito de la presente invención es proporcionar poliamidas que contengan dispersiones de poliéster en las mismas y que puedan ser hiladas en filamentos sin una interacción adversa entre los copolímeros. - - - - -

25.



Estos y otros propósitos serán más aparentes al leer la siguiente exposición detallada. - - - - -

5. Se ha hallado ahora que pueden prepararse poliamidas que son miscibles en fusión con poliésteres sin que reaccionen químicamente con los mismos y que tienen características de tenacidad y resistencia a la hidrólisis no perjudicadas y a menudo mejoradas. Según un aspecto de la presente invención se obtienen poliamidas utilizando terminadores de la cadena de la poliamida que reaccionan exclusivamente con los grupos amino primarios finales de la poliamida y que contienen una agrupación o mitad no reactiva pero relativamente básica. - - - - -

15. Se pueden preparar poliamidas apropiadas para la práctica de esta invención calentando a la temperatura de reacción un ácido monoaminocarboxílico, tal como el ácido 6-aminocaproico, el ácido 7-aminohexanoico, el ácido 9-aminononanoico y el ácido 11-aminoundecanoico o su correspondiente lactama. Alternativamente se pueden preparar poliamidas apropiadas calentando a la temperatura de reacción proporciones sustancialmente equimoleculares de una diamina y un ácido dicarboxílico. Entre las muchas diaminas apropiadas que pueden escogerse se hallan la hexametildiamina, pentametildiamina, octametildiamina y la dexametildiamina; mientras que entre los ácidos dicarboxílicos apropiados se incluyen el ácido adípico, el ácido sebácico, el ácido subérico y el ácido undecanodicoico. - - - - -

25. Según los aspectos anteriores de esta invención, la concentración de grupos amino primarios finales se reduce eficazmente sin perjudicar y, de hecho, mejorando la receptividad



de la poliamida respecto a colorantes ácidos. - - - - -

Más específicamente, se obtienen según la presente invención poliamidas que son fácilmente teñibles en medio ácido y que pueden mezclarse con poliésteres en estado fundido y después hilarse en filamentos con una proporción sustancial de grupos de poliamida finales unidos a una agrupación de terminación de amino, es decir una agrupación que termina el amino final de la cadena de poliamida, agrupación de terminación que es químicamente inerte al poliéster y que contiene un grupo amino secundario o terciario. - - - - -

Los terminadores de cadena utilizados en la presente invención para terminar los grupos amino primarios finales de una poliamida incluyen cualquier compuesto que satisfaga los requisitos siguientes: capacidad de terminación, es decir, debe reaccionar con el amino final de una cadena de poliamida para bloquear una ulterior propagación de la cadena; substancial inercia química con respecto a los poliésteres, y la presencia de un grupo amino secundario o terciario. Entre las agrupaciones de terminación eficaces están las de fórmula



20. donde:

R es un grupo orgánico divalente que contenga hasta unos 20 átomos de carbono;

A se elige del grupo que consta de hidrógeno, substituyentes alifáticos, alicíclicos, aromáticos y heterocíclicos



que contengan hasta unos 20 átomos de carbono, conteniendo el mencionado sustituyente heterocíclico un heteroátomo elegido del grupo que consta de oxígeno, azufre y nitrógeno terciario;

5. B se elige del grupo que consta de sustituyentes alifáticos, alicíclicos, aromáticos y heterocíclicos que contengan hasta unos 20 átomos de carbono, conteniendo el mencionado sustituyente heterocíclico un heteroátomo elegido del grupo que consta de oxígeno, azufre y nitrógeno terciario; y - - - - -

10. A, B y N en la estructura I, tomados juntos, forman un heterociclo nitrogenado que contiene hasta 2 heteroátomos adicionales elegidos, cada uno de ellos, del grupo que consta de oxígeno, azufre y nitrógeno terciario. - - - - -

Ejemplos de agrupaciones de terminación de amino apropiadas de fórmula I incluyen las siguientes:

- 15. alfa-(N,N-dimetilamino)acetil-
beta-(N-ciclohexilamino)propionil-
alfa-(N-metil-N-fenilamino)acetil-
alfa-(N,N-dibencilamino)propionil-
beta-[N-(N'-metil-4'-aza-1'-ciclohexil)amino]propionil-
- 20. nil-
alfa-(N,N-dietilamino)acetil-
omega-(N-fenil-N-ciclohexilamino)caproil-
omega-[N-metil-N-(4'-tetrahidropiranyl)amino] aracoil-
p-(N,N-difenilamino)hexahidrobencil-
p-(N,N-diciclohexilamino)hexahidrobencil-
- 25. N-pirrolidilacetil-



alfa-(N-pirrolidil)propionil-
 alfa-(N-piperidil)propionil-
 alfa-(N-morfolinil)propionil-
 gamma-(N-morfolinil)valeril-

5.

N-(tetrahidro-1,4-tiazinil)acetil-
 N-(tetrahidro-1,4-tiazinil)caproil-
 N-(tetrahidro-1,2,5-oxatiazinil)acetil-
 omega-(N-tetrahidro-1,2,5-oxatiazinil)araquidil-

10.

N-(N'-carbetoximetilpiperazinil)acetil-
 N-(N'-metilpiperazinil)acetil-
 4-[N-(N'-metilpiperazinil)metil]ciclohexil-1-carboxil-
 N,N-(di-N'-tiamorfolinil)aminocloroacetil-

Las agrupaciones preferidas de terminación de amino

15. son las de fórmula I donde R es alqueno, A es hidrógeno o alquilo, B es alquilo o cicloalquilo; ó A, B y N, tomados juntos, forman un heterociclo nitrogenado que contiene hasta 2 heteroátomos adicionales elegidos del grupo que consta de oxígeno, azufre o nitrógeno terciario. Agrupaciones específicas preferidas

20. incluyen las siguientes: - - - - -

beta-(N,N-dimetilamino)propionil-
 alfa-(N,N-dietilamino)propionil-
 beta-(N-ciclohexilamino)propionil-
 N-pirrolidilacetil-
 N-morfolinilacetil-

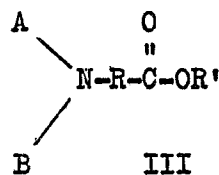
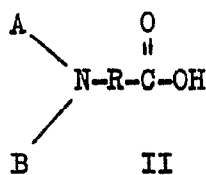
25.

alfa-(N-pirrolidil)propionil-



alfa-(N-piperidil)acetil-
 alfa-(N-morfolinil)acetil-
 alfa-(N'-metil-N-piperazil)acetil-

5. Las agrupaciones de terminación de amino pueden introducirse en la poliamida por medio de cualquier derivado apropiado que proporcione la agrupación deseada. Por ejemplo, las agrupaciones de fórmula I pueden introducirse en forma de aminoácidos de fórmula II o del correspondiente éster de fórmula III.



10. donde A, B y R son los sustituyentes antes mencionados y R' es alquilo. Se prefiere el uso de ésteres de alquilos de cadena corta de fórmula III a menos que la volatilización de los mismos durante la reacción de polimerización haga al ácido más apropiado. Otros derivados que forman amidas que pueden ser empleados incluyen anhídridos de ácido, haluros de ácido, etc. - - -

15.

Las agrupaciones de terminación de la presente invención pueden incorporarse a la poliamida durante la reacción de polimerización, es decir añadiendo el sistema terminador directamente al medio de reacción, o después que se haya completado la polimerización mezclando en seco el material con la poliamida antes de obtener el filamento. En el caso que hayan de dispersarse, en la poliamida, microfibras de poliéster, las agrupaciones de terminación deben incorporarse antes de formar la dispersión para evitar la interacción con el poliéster. - - - -

20.

25. Para obtener poliamidas que no formen partículas de gel con el poliéster dispersado, es necesario que una proporción sustancial de los grupos amino primarios finales estén

10



unidos a las agrupaciones de terminación. Específicamente, es deseable que no más de aproximadamente un 40% de grupos finales de la poliamida sean grupos amino primarios no combinados. En tanto que la viscosidad mínima reducida de las poliamidas empleadas en las dispersiones de poliamida-poliéster sea de aproximadamente 0,9 que corresponde a un peso molecular promedio de aproximadamente 15000, estos poliésteres tendrán una concentración total de grupos finales de aproximadamente 135 miliequivalentes por kilogramo de poliamida. Así, el máximo de aproximadamente 40% de grupos amino primarios no combinados en la presente invención corresponde a aproximadamente 55 meq/kg. Preferentemente, la concentración de grupos amino primarios en el producto será inferior a unos 40 miliequivalentes por kilogramo de poliamida y más preferentemente inferior a unos 20 meq/kg. La más preferible será una concentración de grupos amino finales menor de unos 10 meq/kg. - - - - -

La mejora de la presente invención se emplea muy ventajosamente en conjunción con dispersiones de poliepsilon caproamida y poliéster en las que el poliéster tiene uniones éster periódicas y estructura cíclica periódica en la cadena principal de poliéster, por ejemplo de tereftalato de polietileno. Otros poliésteres apropiados incluyen el 2,6-naftalendicarboxilato de polietileno, el 2,7-naftalendicarboxilato de polietileno, el isoftalato de polietileno y el 5-t-butilisoftalato de polietileno. La poliamida se obtiene por procedimientos bien conocidos en la práctica, por ejemplo, por el procedimiento de cargar un reactor con caprolactama, después calentar para fundirla y añadir subsiguientemente ácido aminocaproico al producto fundido. La agrupación de terminación de amino se introduce ya sea durante o después



de la polimerización. La dispersión de poliéster y los filamentos preparados de la misma se obtienen también según procedimientos generales bien conocidos en la práctica. Por ejemplo la patente norteamericana antes mencionada 3.369.057 describe con gran detalle un método para obtener dispersiones de poliamida-poliéster y filamentos preparados de las mismas. Pueden incorporarse varios ingredientes a los componentes del polímero ya sea antes o durante la operación de mezcla, incluyendo dichos ingredientes: agentes estabilizadores tales como compuestos de cobre y fenoles impedidos que protegen al polímero contra los efectos adversos del calor, envejecimiento, oxidación y luz ultravioleta; partículas reforzantes tales como sílice y negro de carbón; agentes promotores de la adhesión; materiales fluorescentes; agentes deslustrantes tales como dióxido de titanio y agentes dispersantes para facilitar y mantener la dispersión de las partículas del poliéster. - - - - -

Los filamentos obtenidos a partir de las presentes dispersiones terminadas de tereftalato de poliepsilon-caproamida-poliétileno según los métodos expuestos en la mencionada patente norteamericana 3.369.057 exhibían una excelente receptividad para con los colorantes ácidos tales como Naranja III, Azul de Alizarina R y similares, adquiriendo por lo tanto una utilidad mayor que las dispersiones de poliamida-poliéster disponibles hasta la fecha. - - - - -

Los siguientes ejemplos se dan para ilustrar más completamente la presente invención. Se dan solamente con fines ilustrativos y no han de interpretarse como limitativos de la invención que está definida por las reivindicaciones adjuntas. -

Ejemplo I



Una mezcla de 1520 g de epsilon-caprolactama, 80 g de ácido epsilon-aminocaproico y 15 g de alfa-(N-pirrolidil) propionato de etilo se polimerizó durante 16 horas a 260°C. La poliamida resultante fué entonces extruída, transformada en pastillas, lavada con agua caliente y secada. La viscosidad relativa de una disolución de esta poliamida en ácido fórmico al 10% era 44; análisis de grupos carboxilio finales: 55 meq./kg; análisis de grupos amino finales: 55 meq./kg. - - - -

Esta poliamida se mezcló con pastillas de tereftalato de polietileno con una viscosidad reducida en o-clorofenol (disolución 0,5%) de 0,73, para obtener una mezcla 70/30 de viscosidad estable que entonces se hiló como un multifilamento. Similarmente se preparó un multifilamento de control de polimezcla en que la poliamida estaba terminada con ácido sebáico, en vez de alfa-(N-pirrolidil)propionato de etilo, y que tenía una viscosidad en ácido fórmico de 55. Se tiñeron juntas mezclas de las dos fibras en un baño tamponado a pH 7,2 que contenía 0,5% en peso (basado en las fibras) de Azul Acido de Sulfonina R (Índice de Color Azul Acido 92). Se añadió el agente dispersante Triton X-100 (Rohm & Haas) en la cantidad de 1% basado en el peso de fibra. En un periodo de 45 minutos, la temperatura del baño se elevó desde 100°F hasta 205°F (aproximadamente, de 38°C a 95°C) a la que se mantuvo durante otra hora. La fibra derivada de la poliamida terminada con pirrolidil mostraba un color azul muy intenso (unos 3 en la escala del gris neutro de Munsell) mientras que el control aparecía casi blanco (unos 8 en la escala del gris neutro de Munsell). - - - - -



Ejemplo II

El procedimiento del Ejemplo I se repitió sustituyendo el mencionado alfa-(N-pirrolidil) propionato de etilo por los siguientes terminadores. Las fibras se tiñeron con Azul de Alizarina R y exhibieron el comportamiento indicado frente al colorante en una escala de 1-5 (1: color muy intenso; 5: color muy ténue.) Las fibras de control obtenidas a partir de poliamidas terminadas con ácido acético y ácido sebácico mostraron cada una de ellas un comportamiento frente al colorante de 5 en la misma escala. - - - - -

<u>Terminador</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Viscosidad FA</u>	<u>Analisis gru- pos carboxilo finales (meq/kg)</u>	<u>Analisis gru- pos amino fi- nales (meq/kg)</u>	<u>Comportamiento fren- te al colorante</u>
N-pirrolidilacetato de etilo	19,5	69,1	46,3	42,3	2
N-piperidilacetato de etilo	10,3	58,2	48,0	44,0	2
ácido beta-(N-ciclo- hexilamino) propiónico	12,5	29,6	45,2	30,0	1





Puesto que pueden hacerse realizaciones diferentes de esta invención sin desviarse de la idea y del campo de aplicación de la misma, ha de entenderse que aquélla no se limita a las realizaciones específicas de la misma sino en lo que definen las reivindicaciones adjuntas. - - - - -

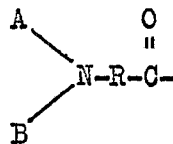
N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

10. 1.- Método para la producción de poliamidas y derivados de las mismas, con teñibilidad al ácido mejorada, mezclables por fusión con poliésteres sin reaccionar químicamente con ellos, caracterizado por hacer reaccionar la poliamida con un sistema terminador de la cadena poliámidica, que reacciona con los grupos finales amino primarios de la poliamida, el cual sistema contiene una agrupación que es inerte con respecto a los poliésteres y que presenta un grupo amino secundario o terciario. - - - - -

20. 2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la agrupación de terminación mencionada de amino es de fórmula



donde: - - - - -

R es un grupo orgánico divalente que contiene hasta unos 20 átomos de carbono; - - - - -



5. A se elige del grupo que consta de hidrógeno, sustituyentes alifáticos, alicíclicos, aromáticos y heterocíclicos que contienen hasta unos 20 átomos de carbono, conteniendo el mencionado sustituyente heterocíclico un heteroátomo elegido del grupo que consta de oxígeno, azufre y nitrógeno terciario; - - - - -

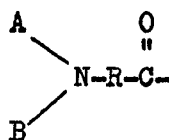
10. B se elige del grupo que consta de sustituyentes alifáticos, alicíclicos aromáticos y heterocíclicos que contienen hasta unos 20 átomos de carbono, conteniendo el mencionado sustituyente heterocíclico un heteroátomo elegido del grupo que consta de oxígeno, azufre y nitrógeno terciario; y -

15. A, B, y N, tomados juntos forman un heterociclo nitrogenado que contiene hasta 2 heteroátomos adicionales cada uno de ellos elegido del grupo que consta de oxígeno, azufre y nitrógeno terciario. - - - - -

3.- Método según la reivindicación 2, caracterizado porque la poliamida es poli-epsilon-caproamida. - - - - -

20. 4.- Método según la reivindicación 3, caracterizado porque no más del 40% aproximadamente de grupos finales de la poliamida son grupos amino finales no sustituidos. - - - - -

5.- Método según la reivindicación 4, caracterizado porque una proporción substancial de los grupos amino primarios finales está cada uno de ellos unido a un sustituyente de la fórmula

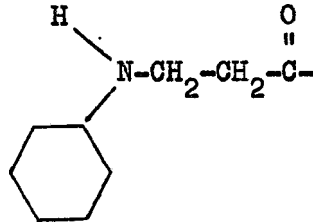


1319

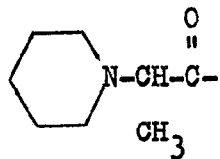


donde R es alquileo y A y B son cada uno de ellos alquilo que contiene hasta unos 20 átomos de carbono, - - - - -

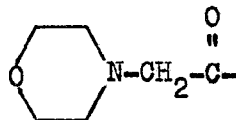
5. 6.- Método según la reivindicación 4, caracterizado porque una proporción sustancial de los grupos amino primarios finales está cada uno de ellos unido a un sustituyente de la fórmula



10. 7.- Método según la reivindicación 4, caracterizado porque una proporción sustancial de los grupos amino primarios finales está cada uno de ellos unido a un sustituyente de la fórmula



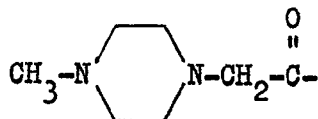
15. 8.- Método según la reivindicación 4, caracterizado porque una proporción sustancial de grupos amino primarios finales está cada uno de ellos unido a un sustituyente de la fórmula



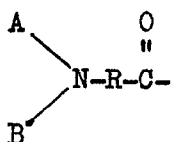
9.- Método según la reivindicación 4, caracterizado porque una proporción sustancial de grupos amino primarios finales está cada uno de ellos unido a un sustituyente de la



formula

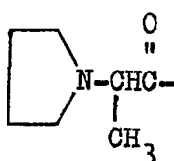


10.- Método según la reivindicación 4, caracterizado porque dicha agrupación de terminación de amino es de la fórmula

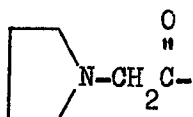


5. donde R tiene el significado mencionado anteriormente y A, B, y N, tomados juntos, forman un heterociclo nitrogenado que contiene hasta 2 heteroátomos adicionales cada uno de ellos elegido del grupo que consta de oxígeno, azufre y nitrógeno terciario.

11.- Método según la reivindicación 10, caracterizado porque dicha agrupación de terminación de amino es de la fórmula



12.- Método según la reivindicación 10, caracterizado porque dicha agrupación de terminación de amino es de la fórmula



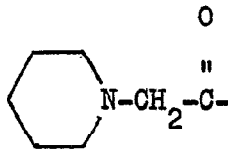
13.- Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por dispersar en la poliamida alrededor



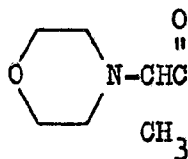
dor de 10-50% en peso de microfibras de poliéster, hilándose la dispersión para producir un filamento. - - - - -

5. 14.- Método según la reivindicación 13, caracterizado porque dicha poliamida es poli-epsilon-caproamida y dicho poliester es tereftalato de polietileno.

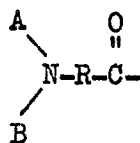
15.- Método según la reivindicación 2, caracterizado porque dicha agrupación de terminación de amino es de la fórmula



10. 16.- Método según la reivindicación 2, caracterizado porque dicha agrupación de terminación de amino es de la fórmula



15. 17.- Método para la producción de poliamidas y derivados de las mismas, y más particularmente de poliamidas que contienen una dispersión de tereftalato de polietileno, con teñibilidad al ácido mejoradas, caracterizado porque comprende combinar poli-epsilon-caproamida y tereftalato de polietileno, teniendo la mencionada poli-epsilon-caproamida, unido a los grupos amino terminales, un sustituyente de la fórmula





donde: - - - - -

R es un grupo orgánico divalente que contiene hasta unos 20 átomos de carbono; - - - - -

5. A se elige del grupo que consta de hidrógeno, sustituyentes alifáticos, alicíclicos, aromáticos y heterocíclicos que contienen hasta unos 20 átomos de carbono, conteniendo el mencionado sustituyente heterocíclico un heteroátomo elegido del grupo que consta de oxígeno, azufre y nitrógeno terciario;-

10. B se elige del grupo que consta de sustituyentes alifáticos, alicíclicos, aromáticos y heterocíclicos que contienen hasta unos 20 átomos de carbono, conteniendo el mencionado sustituyente heterocíclico un heteroátomo elegido del grupo que consta de oxígeno, azufre y nitrógeno terciario; y - - - - -

15. A,B y N, tomados juntos, forman un heterociclo nitrogenado que contiene hasta 2 heteroátomos adicionales cada uno de ellos elegido del grupo que consta de oxígeno, azufre y nitrógeno terciario; siendo las proporciones de dicha poliamida y de dicho poliéster de unas 70 partes en peso de poliamida y unas 30 partes en peso de poliéster del total de poliamida y poliéster, y conteniendo la mencionada poliamida no más de 20. aproximadamente 40% de grupos amino primarios finales. - - - - -

18.- "METODO PARA LA PRODUCCION DE POLIAMIDAS Y DERIVADOS DE LAS MISMAS" - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la pre-



sente memoria que consta de veinte hojas, foliadas y grafiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 3 SET. 1969

P. A. M. CURELL SUÑOL

mcp.