

377010

27 FEB 1958



377010

REGISTRACION P.C.  
CLASE C08  
SUBCLASE F

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

## PATENTE DE INTRODUCCION

SOLICITANTE: LA SEDA DE BARCELONA, S.A.

RESIDENCIA: Pº de Gracia, 111.- BARCELONA (8)

ENUNCIADO: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE  
COPOLIAMIDAS SINTETICAS LINEALES DE  
MAYOR AFINIDAD AL TINTE".

Prioridad: Patente ..... n.º ..... del .....



377010

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

El Estatuto vigente sobre Propiedad Industrial, de 26 de Julio de 1929, en su texto refundido publicado el 30 de Abril de 1930, establece los caracteres de patentabilidad de las invenciones de tipo industrial que tienen por objeto obtener ventajas sobre lo ya conocido, admitiendo por consiguiente como patentables, las nuevas máquinas, aparatos, instrumentos, procesos de fabricación, etc. La amplitud de conceptos previstos como patentables, ha llevado al legislador a aclarar (Artº. 46) que la enumeración contenida en dicho cuerpo legal es puramente enunciativa y no limitativa, haciéndola extensiva incluso a los descubrimientos de tipo científico (Artº. 47).

El Decreto de 26 de Diciembre de 1947, recogiendo la Orden de 18 de Noviembre de 1935, confirma el criterio legal de que también serán patentables los instrumentos, objetos, o partes de los mismos, que aporten a la función a que son destinados, un beneficio o efecto nuevo, y en definitiva que constituyan una mejora sustancial sobre lo anteriormente conocido.

Pues bien, a tenor de lo expuesto, y en base al articulado que recoge los conceptos expresados, debe considerarse, que la invención a que se refiere la presente memoria, constituye una novedad industrial, con características y ventajas que la hacen merecedora del privilegio de explotación exclusiva que por ella se solicita, premiando así los méritos de quien aporta a la industria del país una mejora efectiva y precisamente comprendida entre las enunciadas por la Ley como patentables. (Arts. 46 y 47 en relación con el 171, en su nueva redacción afectada por la Orden de 18 de Noviembre de 1935).



1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para la preparación de copoliamidas sintéticas lineales de mayor afinidad al tinte, especialmente de copoliamidas hilables obtenidas a partir del ácido 11-aminoundecanoico y del ácido 6-aminocaproico, o de sus derivados formadores de amida.

Hasta ahora se han preparado fibras a partir de homopolímeros del ácido 11-aminoundecanoico monómero (nylon 11), así como del ácido 6-aminocaproico monómero (nylon 6). Generalmente las fibras producidas a partir de estos polímeros tienen satisfactorias propiedades físicas de importancia en usos textiles, sin embargo poseen una afinidad limitada para los colorantes. Ello supone una deficiencia seria especialmente en el caso del nylon 11 cuya afinidad para el tinte es despreciable.

El objeto principal del procedimiento de la presente patente es el empleo conjunto de los ácidos 11-aminoundecanoico y 6-aminocaproico monómeros para producir una nueva composición polimérica que no solo tiene unas características físicas aceptables para los usos textiles finales, sino también una afinidad al tinte totalmente adecuada.

Otros fines y ventajas del procedimiento de la presente patente aparecerán en el curso de la siguiente descripción detallada.

Ahora se ha encontrado que pueden obtenerse nuevas copoliamidas lineales sintéticas de buenas características físicas para usos textiles y con una afinidad sustancial para los colorantes ácidos, por copolimerización de los ácidos 11-aminoundecanoico y 6-aminocaproico, o de sus de-

- 4 -  
377010 27 FEB



1 rivados formadores de amidas.

Los derivados formadores de amidas de dichos ácidos engloban el éster, el anhídrido, la amida, la lactama, el haluro ácido, el derivado N-formílico, el carbamato y en presencia de agua, el nitrilo. Los monómeros pueden emplearse en una amplia gama de proporciones. Es decir, copolímeros con las propiedades antedichas pueden contener de 1 a 99 % en peso de ácido 11-aminoundecanoico monómero y de 99 a 1 % en peso de ácido 6-aminocaproico monómero.

10 Los copolímeros descritos se preparan, según el procedimiento de la presente patente, por calentamiento de la mezcla de los monómeros de partida, en la proporción deseada, a una temperatura de 180° a 300°C., preferiblemente de 200° a 295°C., hasta que el producto tiene un peso molecular suficientemente elevado para poder ser hilado. Esta condición se alcanza cuando la copoliamida obtenida tiene una viscosidad intrínseca de al menos 0'4. La viscosidad intrínseca queda definida por la ecuación:

$$C \xrightarrow{\text{lim}} 0 (\log_e N_r / C)$$

20 en la que  $N_r$  es la viscosidad relativa de una solución diluida del polímero en m-cresol en las mismas unidades y a la misma temperatura y C es la concentración en gramos de polímero por 100 cc de solución. La reacción puede efectuarse a presión superatmosférica o subatmosférica. Frecuentemente es deseable, especialmente en la última parte de la reacción, emplear una presión reducida, que ayude a la separación de los subproductos de la reacción. Preferiblemente la reacción se lleva a cabo en ausencia de oxígeno, p.e. en una atmósfera de nitrógeno. Los aminoácidos o sus derivados formadores de amidas, que forman el material copoliamídico,

25

30



1 pueden añadirse al autoclave de polimerización junta o sepa  
radamente el uno después del otro, ya sea antes o después -  
de empezar la polimerización. En la preparación de las co-  
poliamidas de la presente invención, juntamente con los -  
5 reactivos antedichos pueden añadirse mateantes, antioxidan-  
tes, plastificantes, estabilizadores de la viscosidad y -  
otros agentes modificadores parecidos. Las copoliamidas sin  
téticas obtenidas según el procedimiento de esta patente -  
pueden configurarse en fibras empleando las conocidas condi-  
10 ciones de hilatura y estiraje convencionales para poliami--  
das.

Al objeto de aclarar mejor el procedimiento de la -  
presente invención y las ventajas del mismo, a continuación  
se dan unos ejemplos ilustrativos no limitativos. Las par--  
15 tes y porcentajes se dan en peso, si no se especifica otra  
cosa.

EJEMPLO I

Este ejemplo ilustra la preparación de filamentos  
a partir de poli-omega-undecano-amida (nylon 11), ya conoci-  
20 da, que servirá como patrón de comparación con las copolia-  
midas de esta invención.

Una solución de 75 partes de ácido 11-aminoundeca-  
noico disueltas en 20 partes de agua, se cargó en un auto-  
clave a alta presión, de acero inoxidable que, previamente;  
25 se había purgado de aire mediante nitrógeno purificado.

La temperatura y presión en el autoclave se eleva-  
ron lentamente hasta alcanzar 220°C. y 250 p.s.i.g. (17,6  
kg/cm<sup>2</sup> manométricos) respectivamente. Luego se aumentó la  
temperatura a 243°C., manteniéndose la presión a 250 p.s.i.  
30 g. (17,6 kg/cm<sup>2</sup> manométricos), mediante la separación del

27 FEB 1971

377010

1 vapor condensado. Durante este tiempo se agitó la mezcla -  
mediante una cuchilla rascadora dispuesta en el interior -  
del autoclave. A continuación se redujo gradualmente la pre-  
5 sión hasta alcanzar la atmosférica en un periodo de 25 mi-  
nutos y se dejó el polímero fundido durante 30 min. a 278<sup>o</sup>  
C, para que alcanzara el equilibrio. Una vez completada la  
reacción, el polímero fundido se extruyó directamente desde  
el autoclave a través de los 14 orificios de una hilera, -  
produciéndose un hilo multifilamento blanco. Este hilo una  
10 vez estirado presentaba buenas propiedades textiles.

EJEMPLO II

Este ejemplo y los siguientes ilustran la prepara-  
ción de filamentos a partir de las copoliamidas de esta in-  
vención.

15 Se preparó como sigue una copoliamida con una rela-  
ción en peso de 99:1 de poli omega-undecanamida y poli-epsi-  
lon-caproamida, respectivamente; ciento ocho partes de áci-  
do 11-aminoundecanoico, 1 parte de epsilon-caprolactama y  
33 partes de agua se cargaron en un autoclave de alta pre-  
20 sión de acero inoxidable que, previamente, había sido purga-  
do de aire mediante nitrógeno purificado. La temperatura y  
la presión se aumentaron lentamente hasta alcanzar valores  
de 220<sup>o</sup>C y 250 p.s.i.g. (17,6 kg/cm<sup>2</sup> manométricos), respec-  
tivamente. Posteriormente se aumentó la temperatura hasta  
25 243<sup>o</sup>C. manteniéndose la presión a 250 p.s.i.g (17,6 kg./  
cm<sup>2</sup> manométricos) por separación continua del vapor conden-  
sado. Mientras se elevaba la temperatura, la mezcla se agi-  
tó lenta y continuamente. Seguidamente se redujo gradualmen-  
te la presión a la atmósferica en un periodo de tiempo de  
30 25 minutos y se dejó que el polímero fundido alcanzara el -

377010

27 FEB 1970



1

equilibrio durante 30 minutos a 278°C. La copoliámidá fundida final se hiló directamente por fusión, obteniéndose un hilo blanco multifilamento. Este hilo una vez estirado presentaba buenas propiedades textiles.

5

EJEMPLO III

Se prepararon filamentos de copoliámidá constituida de poli-ómega-undeconámidá y poli-épsilon-caproámidá en una relación de peso de 9:1, respectivamente, tal como se describe a continuación.

10

Noventa y nueve partes de ácido 11-aminoundecanoico, 10 partes de épsilon-caprolactama y 20 partes de agua, se cargaron en un autoclave de alta presión de acero inoxidable, que previamente había sido purgado de aire mediante nítrógeno purificado. Luego se polimerizó esta mezcla y se hiló por fusión de la manera descrita en el EJEMPLO II, para obtener un hilo multifilamento blanco de buenas propiedades textiles.

15

EJEMPLO IV

20

En este ejemplo se prepararon filamentos a partir de una copoliámidá constituida por poli-ómega-undeconámidá y poli-épsilon-caproámidá en una relación en peso de 1:1 respectivamente.

25

Para ello, en un autoclave de alta presión de acero inoxidable, previamente purgado de aire mediante nítrógeno, se cargaron 50 partes de épsilon-caprolactama, 55 partes de ácido 11-aminoundecanoico y 20 partes de agua. La solución se sometió a la reacción de polimerización por condensación según el EJEMPLO II, obteniéndose un hilo multifilamento blanco. Una vez estirado este hilo, presentaba unas buenas propiedades textiles.

30



1

EJEMPLO V

5

10

15

20

25

30

En este ejemplo se prepararon filamentos a partir de una copoliámida constituida por poli-omega-undecanamida y poli-epsilon-caproamida en una relación en peso de 1:9, respectivamente. Una solución de 11 partes de ácido 11-aminoun decanoico y 90 partes de epsilon-caprolactama en 33 partes de agua, se introdujo en un autoclave de alta presión de acero inoxidable que previamente se purgó de aire mediante nitrógeno purificado. La copoliámida se preparó según el procedimiento descrito en el EJEMPLO II. El polímero obtenido se hiló por fusión directamente desde el fondo del autoclave, a través de los 14 orificios de una hilera, obteniéndose un hilo multifilamento blanco. El hilo presentaba buenas características textiles.

EJEMPLO VI

Este ejemplo ilustra la preparación de filamentos a partir de otra poliamida ya conocida, la poli-epsilon-caproamida (nylon 6), y de utilización como otro patrón de comparación con los filamentos preparados a partir de las copoliámidas de este invento. Una solución de 100 partes de epsilon-caprolactama en 20 partes de agua, se cargó en un autoclave de alta presión de acero inoxidable, previamente purgado de aire mediante nitrógeno purificado. Luego se calentó y presurizó la solución lentamente, hasta alcanzar unos valores de 220°C. y 250. p.s.i.g. (17,6 kg/cm<sup>2</sup> manométricos). Seguidamente se aumentó la temperatura hasta 243°C manteniéndose la presión a 250 p.s.i.g. (17,6 kg/cm<sup>2</sup> manométricos), por separación del vapor condensado. Durante el período de calentamiento, la mezcla se agitó continuamente mediante una cuchilla rascadora. Luego se disminuyó gradual-

377010

27 FEB 1978



1 mente la presión hasta la atmosférica en un periodo de 25  
minutos y se dejó que el polímero fundido alcanzara el -  
equilibrio durante 30 minutos a 278°C. Una vez completada  
la reacción, el polímero acabado se hiló por fusión direc-  
5 tamente desde el autoclave, a través de los 14 orificios -  
de una hilera, obteniéndose un hilo multifilamento blanco.  
Este hilo poseía buenas características textiles y podía -  
ser estirado.

Al objeto de demostrar la utilidad práctica de las  
10 copoliámidas obtenidas según el procedimiento de la presen-  
te invención, se efectuaron ensayos comparativos con los -  
hilos obtenidos en los ejemplos precedentes, para determi-  
nar su receptividad relativa para los colorantes ácidos. -  
Muestras de hilos de cada uno de los ejemplos se tiñeron -  
15 con concentraciones comparables (3,0 % basado en el peso -  
del hilo) del colorante comercial Escarlata 4RA Conc. CF  
(C.I. Rojo Acido 18). El teñido se efectuó en un baño cuya  
relación líquido:fibra era de 40:1, a un pH de 3,1, ajusta-  
do con ácido fórmico. La temperatura del baño se mantuvo -  
20 en 100°C. y el periodo de teñido fué de 2 horas. Los valo-  
res de absorción de colorante se determinaron midiendo es-  
pectrofotométricamente los cambios de concentración en el  
baño, es decir, la diferencia entre la concentración de co-  
lorante original y la concentración de colorante después -  
25 de alcanzadas las condiciones de equilibrio (saturación).  
Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

---

377010

27



Composición de la copoliámidá

1

<u>Ejemplo</u>	<u>% e.p. de ep- silon-capro- lactama</u>	<u>% e.p. de áci- do ll-aminoun- decanoico</u>	<u>Valor de la absor- ción del colorante ácido en condiciones de equilibrio, %</u>
5 I	0	100	0,14
II	1	99	1,75
III	10	90	2,15
IV	50	50	2,34
V	90	10	2,70
10 VI	100	0	2,30

De los resultados de estos ensayos se deduce claramen-  
te que los copolímeros obtenidos según el procedimiento de  
esta patente poseen una afinidad al tinte mejorada en to--  
das las variantes ensayadas respecto al homopolímero obte-  
nido a partir del ácido ll-aminoundecanoico, y algunas de  
15 estas variantes presentan una mejora de la receptividad del  
tinte respecto a los homopolímeros obtenidos a partir de -  
la epsilon-caprolactama.

Evidentemente, es posible introducir numerosas varia-  
20 ciones y modificaciones en la presente invención. Por lo -  
tanto, debe entenderse que, dentro de los límites de las -  
reivindicaciones, la invención puede ser puesta en práctica  
de forma distinta a la aquí descrita.

N O T A

25

1. Procedimiento para la preparación de copoliámidas  
sintéticas lineales formadoras de fibra, de mayor afinidad -  
al tinte, caracterizado por polimerizar una mezcla consti--  
tuida por (A) un compuesto seleccionado del grupo consti--  
tuido por el ácido ll-aminoundecanoico y los derivados de  
30 dicho ácido formadores de amida, y (B) un compuesto selec-

377010 FEB 1954



1 cionado del grupo constituido por el ácido 6-aminocaproico  
y los derivados de dicho ácido formadores de amida.

5 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que los compuestos constituyentes de la mezcla están presentes en una relación en peso (A):(B) de 99:1 a 1:99, respectivamente.

10 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que los compuestos constituyentes de la mezcla están presentes en una relación en peso de (A):(B) comprendida entre 1:1 y 1:9.

4. Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que la mezcla se calienta a una temperatura de 180°C. a 300°C., hasta que el copolímero obtenido tiene una viscosidad intrínseca de al menos 0,4.

15 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado en que la mezcla se calienta a una temperatura comprendida entre 200° y 295°C.

6. Procedimiento para la preparación de copoliámidas sintéticas lineales de mayor afinidad al tinte.

20 7. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Introducción que se solicita "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COPOLIAMIDAS SINTETICAS LINEALES DE MAYOR AFINIDAD AL TINTE".

25

30



377010

1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de doce páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 27 Febrero 1970

BERNARDO UNGRIA

p.p.

10

15

20

25

30