



9 JUN. 1976

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION	C
CLASE	E 08 D 01
SUBCLASE	G F

380577

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INTRODUCCION

SOLICITANTE: LA SEDA DE BARCELONA, S.A.

RESIDENCIA: BARCELONA.- Pº de Gracia nº 111

ENUNCIADO: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE POLI
CARBOXILAMIDAS LINEALES SINTETICAS HI
LABILES"

Prioridad: Patente n.º del

- 2 -
380577



1 Esta invención se refiere a materias polímeras
sintéticas y mas particularmente a nuevas polycarboxilamidas
lineales sintéticas poseedoras de una afinidad para los co-
lorantes básicos.

5 Estos polímeros son polycarboxilamidas sinté-
ticas, de peso molecular elevado y formadoras de fibras,
caracterizadas por la presencia de grupos carboxilamida en
la cadena polímera, separados por al menos 2 átomos de car-
10 bono. Además se distinguen por un punto de fusión elevado,
una cristalinidad acentuada y una insolubilidad en la mayor
parte de los disolventes salvo los ácidos minerales, el áci-
do fórmico y los énoles. Por hidrólisis con los ácidos mine-
rales fuertes, los polímeros se descomponen en los reactivos
a partir de los cuales se han formado.

15 Las poliamidas simples de este tipo se prepa-
ran generalmente por homopolimerización de un ácido mono-
amino-mono-carboxílico o por calentamiento de proporciones
sensiblemente equimoleculares de una diamina y de un ácido
dicarboxílico hasta que el producto se haya polimerizado a
20 un grado correspondiente a la formación de fibras. General-
mente este grado no se alcanza hasta que la poliamida tiene
una viscosidad intrínseca de al menos 0,4. La viscosidad -
intrínseca se define por la fórmula:

25
$$\frac{\log_e N_r}{C}$$

30 en la que N_r es la viscosidad relativa de una solución di-
luída del polímero en metacresol con las mismas unidades y
a la misma temperatura, y C es la concentración en gramos
del polímero en 100 cm³ de la solución. Los polímeros así

380577



1 obtenidos tienen puntos de fusión elevados y pueden esti-
rarse en frío para formar fibras resistentes y fuertemente
orientadas.

5 Los aminoácidos, los ácidos dicarboxílicos,
las diaminas y sus derivados que pueden utilizarse como -
reactivos para obtener las poliamidas simples formadoras
de fibras, son bien conocidos. Así los aminoácidos que -
pueden polimerizarse para dar lugar a estos polímeros, se
representan por la fórmula general $R-NH-R'-COOH$, en la que
10 R es un radical orgánico monovalente o hidrógeno y R' es -
un radical hidrocarbonado divalente cuya cadena contiene
al menos 5 átomos de carbono. Como ejemplo de estos amino-
ácidos pueden citarse: el ácido 8-aminocaproico, el ácido
9-aminononanoico, el ácido 11-aminoundecanoico y el ácido
15 17-aminheptadecanoico.

Las diaminas que pueden condensarse con propor-
ciones equimoleculares de un ácido dicarboxílico apropiado
para obtener poliamidas hilables pueden representarse por
la fórmula general $NH_2 [CH_2]_n NH_2$ en la que n es un número
20 entero igual o superior a 2, comprendido preferiblemente -
entre 2 y 8. Como ejemplos de aminas apropiadas pueden ci-
tarse la etilendiamina, la propilendiamina, la tetrametil-
endiamina, la pentametilendiamina, la hexametilendiamina,
la octometilendiamina y la decametilendiamina.

25 Los ácidos dicarboxílicos apropiados están re-
presentados por la fórmula general $HOOCRCOOH$, en la que R
es un radical hidrocarbonado divalente cuya cadena contie-
ne al menos 2 átomos de carbono. Como ejemplos de estas -
sustancias pueden citarse: el ácido sebácico, el ácido oc-
30 tadecanodioico, el ácido adípico, el ácido subérico, el -

380577

9 JU



1 ácido azelaico, el ácido undecanodioico, el ácido glutárico, el ácido pimélico, el ácido brasílico y el ácido tetradecanodioico.

5 En lugar de los aminoácidos, los ácidos dicarboxílicos y la diaminas mencionados anteriormente, para preparar los polímeros hilables pueden utilizarse los derivados de estos compuestos formadores de amidas. Los derivados de los aminoácidos que conducen a las aminas, comprenden el éter, el anhídrido, la amida, la lactama, el halogenuro de ácido, el derivado N-formilado, el carbamato y, en presencia de agua, el nitrilo. Los derivados de las diaminas que conducen a las amidas comprenden el carbamato y el derivado N-formulado. Los derivados de ácidos dicarboxílicos que forman amidas comprenden el mono-éster y el di-éster, el anhídrido, la mono-amida y la di-amida y el halogenuro de ácido.

15 Si bien las fibras textiles obtenidas a partir de las poliamidas de este tipo tienen propiedades muy interesantes, en cambio están desprovistas de propiedades tintóreas ya que prácticamente no presentan afinidad alguna para los colorantes básicos. Ello representa un inconveniente, ya que a menudo se piden tejidos con coloridos vivos, y estos coloridos solo pueden obtenerse con colorantes básicos. En general, los colorantes básicos se caracterizan por la brillantez de las coloraciones que imparten a las fibras textiles y por su gran poder tintóreo, por lo que, a menudo, es posible obtener coloraciones con solo un 1% de colorante básico.

20
25
30 Ya se ha propuesto cierto número de métodos para aumentar la afinidad de las fibras de poliamida para los colorantes básicos, pero generalmente no se han acreditado co-

380577



1 mo satisfactorios en la práctica. Así, se ha propuesto au-
mentar la acidez del polímero con ayuda de estabilizadores
de la viscosidad provistos de agrupaciones ácidas. Este in-
tento particular no ha dado buen resultado a causa de un -
5 efecto contrario sobre las propiedades que dan lugar a que
estos polímeros sean interesantes en la preparación de fi-
bras textiles, por ejemplo: una disminución excesiva del -
punto de fusión y un deterioro de su comportamiento durante
la hilatura.

10 La presente invención tiene pues por objeto -
una nueva serie de poliamidas, mas especialmente de inter-
poliamidas, que poseen una receptividad elevada para los -
colorantes básicos, así como propiedades satisfactorias en
la formación de fibras, y su preparación.

15 Este objeto se lleva a cabo por interpolimeri-
zación de una primera composición formadora de poliamida -
que comprende:

- 20 a) Un ácido monoamino-monocarboxílico o uno de sus deriva-
dos, o bien
- 25 b) Proporciones sensiblemente equimoleculares de un ácido -
dicarboxílico y de una diamina o de sus derivados forma-
dores de amidas, y una segunda composición formadora de
poliamida constituida por 0,2 a 5,0 % en moles, preferi-
blemente de 0,3 a 2,5 % en moles, con respecto a dicha
30 primera composición formadora de poliamida, de un com-
puesto aromático sulfonado que comprende dos grupos fun-
cionales formadores de amidas, y por un equivalente mo-
lar de dicho compuesto aromático difuncional, de una dia-
mina o de ácido dicarboxílico. Es decir que los grupos
complementarios para formar la amida, son suministrados

380577



1

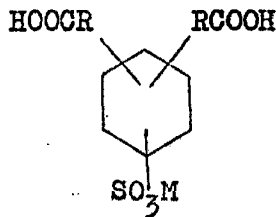
por el empleo de una cantidad sensiblemente equimolecu-
lar de una diamina cuando los grupos funcionales del com-
puesto aromático sulfonado son complementarios de esta -
diamina, o de un ácido dicarboxílico cuando los radica-
les funcionales del compuesto aromático sulfonado con--
tienen grupos amino.

5

10

Como ya se ha indicado, los agentes aromáticos
utilizables en la presente invención se caracterizan por la
presencia de dos radicales de formación de amidas y de un -
grupo sulfonato fijado sobre el núcleo. Como ejemplos de -
estos agentes se pueden citar los compuestos dicarboxi-arí-
licos de fórmula general:

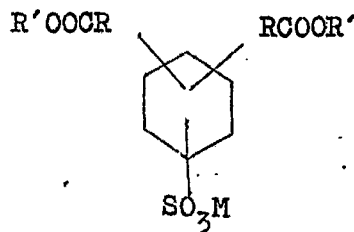
15



20

en la que R es un radical alcohileno que contiene de 0 a 5
átomos de carbono y M es un metal alcalino, como p.e. 2,5 y
3,5-dicarboxibenzo sulfonatos de sodio y de potasio; los -
2,5- y 3,5-dicarboxidimetilbenzosulfonatos de sodio y de po-
tasio; los 2,5- y 3,5-dicarboxidipropilbenzosulfonatos de -
sodio y de potasio y los 2,5- y 3,5-dicarboxidibutilbenzo-
sulfonatos de sodio y de potasio. Otros ejemplos de estos -
agentes comprenden los compuestos dicarboalcoxiarílicos de
fórmula general:

25



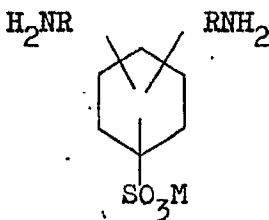
30

380577



1 en la que R es un radical alcohileno de 0 a 5 átomos de -
 carbono y R' un radical alcohilo de 1 a 5 átomos de carbono
 como los 2,5- y 3,5-dicarbometoxibenzosulfonatos de sodio
 y de potasio, los 2,5- y 3,5-dicarbobotoxidimetilbenzosulfo
 5 natos de sodio y de potasio y los 2,5- y 3,5-dicarbometoxi-
 dibutilbenzosulfonatos de sodio y de potasio. Entre los com
 puestos aromáticos que pueden utilizarse ventajosamente, se
 encuentran también los compuestos diamino-arílicos de fór-
 mula general:

10



15 en la que R es un radical alcohileno de 1 a 5 átomos de -
 carbono y M un metal alcalino, como los 2,5- y 3,5-diamino-
 dimetilbenzosulfonatos de sodio y de potasio, los 2,5 y -
 3,5-diaminodietilbenzosulfonatos de sodio y de potasio y -
 los 2,5- y 3,5-diaminodiamilbenzosulfonatos de sodio y de
 potasio.

20

Las diaminas y los ácidos que pueden emplearse
 con los agentes aromáticos sulfonatos que conducen a las -
 amidas descritas mas arriba, a título de grupos complemen-
 25 tarios de formación de amidas, pueden ser cualesquiera de
 las diaminas y ácidos dicarboxílicos utilizados en la pre-
 paración de poliamidas simples, y de las que se han dado -
 ejemplos mas arriba.

25

Dicho de otra manera, las diaminas apropiadas
 pueden representarse por la fórmula general $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{NH}_2$ -
 30 en la que n es un número entero igual o superior a 2, pre-
 feriblemente comprendido entre 2 y 8 y los ácidos dicarboxí

30



38057 JUN. 1970

1 licos tienen la fórmula general HOOCRCOOH , en la que R es
un radical hidrocarbonado divalente cuya cadena tiene una
longitud de al menos 2 átomos de carbono y preferiblemente
de 2 a 8 átomos de carbono. Se entiende, evidentemente, -
5 que pueden utilizarse los derivados de estos compuestos -
formadores de amidas.

Se preparan las interpoliamidas de la presente
invención según procedimientos en sí conocidos. Es decir,
que los reactivos se calientan a una temperatura de 180° a
10 300°C ., preferiblemente de 200° a 293°C ., hasta que el pro-
ducto tiene un peso molecular suficientemente elevado para
presentar propiedades de formación de fibras. Esta condi-
ción se alcanza cuando la poliamida tiene una viscosidad -
intrínseca de al menos 0,4, según la definición de viscosi-
15 dad intrínseca dada anteriormente. La reacción puede efec-
tuarse a una presión superior, igual o inferior a la presión
atmosférica. A menudo es conveniente, particularmente en la
última fase de la reacción, operar en las condiciones que fa-
ciliten la eliminación de los subproductos de la reacción,
20 por ejemplo bajo presión reducida. Preferiblemente la ope-
ración se efectúa en ausencia de oxígeno, por ejemplo bajo
atmósfera de nitrógeno.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención
y sus ventajas sin limitar en modo alguno su alcance. Las
25 partes se dan en peso, salvo indicación en contrario.

Ejemplo 1.- Este ejemplo ilustra la preparación de una po-
liamida simple hilable que servirá de testigo para la com-
paración con las interpoliamidas de la presente invención.

30 Se carga una mezcla de 223g de adipato de he-
xametildiamonio, 2.48g de ácido adípico como estabiliza-

380577 9 JUN. 1976

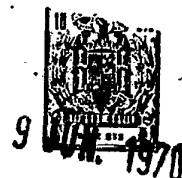


1 dor de la viscosidad y 90 cm³ de agua en un autoclave de -
acero inoxidable. Se expulsa el aire de la carga y del apa-
rato, evacuando y llenando alternativamente el autoclave va-
rias veces con nitrógeno. Se eleva entonces la presión y la
5 temperatura hasta los valores respectivos de 17.5 Kg/cm² y
295°, después de lo cual el agua se elimina bajo forma de
condensado hasta que la temperatura del polímero fundido -
sea de unos 240°C. En este momento se reduce la presión del
autoclave a la velocidad de 0,35 Kg/cm³ por minuto hasta al-
10 canzar la presión atmosférica. Se termina la polimerización
calentando bajo presión atmosférica durante 30 minutos. La
temperatura final de la reacción es de unos 280°C.

Se hila el polímero fundido a su salida del -
autoclave en forma de fibras no estiradas de un solo fila-
15 mento. Seguidamente se estiran mecánicamente las fibras re-
cién hiladas en una proporción de 4.6.

Ejemplo 2.- Se carga en un autoclave de acero inoxidable -
una mezcla de 223g de adipato de hexametildiamonio, -
2,567g de 3,5-dicarboxibenzosulfato de potasio, 0,986g de
20 hexametildiamina disuelta en 30 cm³ de agua, 3 cm³ de -
ácido acético 1N como estabilizador de la viscosidad, y -
60 cm³ de agua. Se expulsa el aire de la carga y del siste-
ma mediante nitrógeno. Se calienta seguidamente la carga a
una temperatura de unos 295°C mientras se mantiene la pre-
25 sión de 17,5 Kg/cm² y se elimina el agua bajo forma de un
condensado hasta que la temperatura del polímero sea de -
unos 240°C. En este momento se reduce la presión del auto-
clave a la velocidad de 0,35 Kg/cm² por minuto hasta alcan-
zar la presión atmosférica. Se termina la polimerización -
30 calentando bajo presión atmosférica durante 30 minutos. La

380577



1 temperatura final de la reacción es de unos 280°C.

Se hila el polímero en estado fundido a la salida del autoclave bajo forma de fibras no estiradas de filamento único y este polímero presenta características excelentes de hilatura en estado fundido. A continuación las fibras hiladas en estado fundido se estiran mecánicamente en una proporción de 4,5.

5 Ejemplo 3.- Se carga en un autoclave de acero inoxidable - una mezcla de 223g de adipato de hexametildiamonio, 3,85g de 3,5-dicarboxibenzosulfonato de potasio, 1,48g de hexametildiamina disuelta en 30 cm³ de agua, 4 cm³ de ácido acético 1N como estabilizador de la viscosidad y 60 cm³ de agua. Se expulsa el aire de la carga y del sistema mediante nitrógeno. Se calienta seguidamente la carga a una temperatura de unos 295°C, bajo una presión de 17,5 Kg/cm² y se elimina el agua bajo forma de condensado hasta que la temperatura del polímero fundido sea de unos 240°C. En este momento la presión del autoclave se reduce a una velocidad de 0,35 Kg/cm² por minuto hasta alcanzar la presión atmosférica. Se termina la polimerización por calentamiento bajo presión atmosférica durante treinta minutos. La temperatura final de la reacción es de unos 280°C.

15 Se hila en estado fundido el polímero a su salida del autoclave bajo forma de fibras no estiradas de filamento único y este polímero presenta excelentes características de hilatura en estado fundido. A continuación, las fibras hiladas en estado fundido se estiran mecánicamente en una proporción de 4,5.

20 Con objeto de demostrar la utilidad práctica de las poliamidas preparadas según la presente invención,

380577

3 JUN.



1
5
10
15
20
25
30

se comparan las afinidades para los colorantes básicos de las composiciones de poliamidas estabilizadas con los compuestos sulfonados de la invención de una parte y de las poliamidas estabilizadas por los medios habituales de otra parte. Se efectúan teñidos con concentraciones comparables del colorante básico del comercio azul de Sèvres B, CI 4285. Para realizar estos ensayos, las muestras se tiñen en un baño manteniendo a un pH de 5,3-5,4 y a una temperatura de 99-100°C. La duración del teñido es en todos los casos de unas dos horas.

Los resultados de los ensayos se dan en la tabla siguiente:

<u>Ejemplos nº</u>	<u>Concentración inicial de colorante básico en % (con respecto al peso de las fibras)</u>	<u>% de colorante básico absorbido (con respecto al peso de las fibras)</u>
1 (testigo)	10	0,8
2	10	3,0
3	10	9,4

A fin de ilustrar mejor los principios y la práctica de la presente invención, se dan los ejemplos en los que se utiliza un derivado del ácido 6-aminocaproico, es decir una caprolactama, en lugar del adipato de hexametilendiamonio para preparar los polímeros.

Ejemplo 4.- Se prepara una poliamida simple hilable como testigo para la comparación con una interpoliamida preparada según la presente invención.

Se carga una mezcla de 60g de caprolactama y de 26 cm³ de agua en un pequeño autoclave de acero inoxidable. Después de eliminar el aire del aparato purgándolo con nitrógeno, se eleva en 50 minutos la presión y la tempera-

-12-
380577

9 JUN. 1976



1 tura hasta los valores respectivos de 17,5 Kg/cm² y de -
250°C. En este momento se reduce la presión en el autoclave
a la velocidad de 1,75 Kg/cm² cada 9 minutos hasta que se al-
5 canza la presión atmosférica, mientras se elimina el agua -
en forma de condensado. Seguidamente se reduce nuevamente
la presión, en unos 35 minutos, hasta un valor de 100 mm de
mercurio, presión que se mantiene durante unos 18 minutos.

La polimerización se termina elevando la presi-
sión hasta la presión atmosférica.

10 Ejemplo 5.- Se carga en un autoclave de acero inoxidable -
una mezcla de 60g de caprolactama, 4,66g de 3,5-dicarboxi-
bencenosulfonato de potasio, 2,52g de solución acuosa de
hexametildiamina al 75% y 26 cm³ de agua. Después de pur-
15 gar el aire del sistema con nitrógeno, se calienta la carga
desde la temperatura ordinaria hasta unos 240°C en 45 minu-
tos mientras se mantiene una presión de 17,5 Kg/cm². En es-
te momento la presión del autoclave se disminuye a la velo-
20 cidad de 1,75 Kg/cm² cada ocho minutos hasta que se alcan-
za la presión atmosférica; durante este tiempo se ha elimi-
nado el agua del polímero bajo la forma de condensado. Se es-
tablece seguidamente un vacío de 100 mm. de mercurio sobre
la masa reaccionante durante un período de 18 minutos, des-
pués de lo cual se eleva nuevamente la presión progresiva-
25 mente hasta la presión atmosférica para terminar la polime-
rización.

El polímero se hila en estado fundido a la sa-
lida del autoclave bajo la forma de fibras no estiradas de
filamento único y el polímero presenta excelentes carac-
terísticas de hilatura en estado fundido. A continuación,
30 las fibras hiladas en estado fundido son estiradas mecánica



380577

9 JUN. 1970

1 mente en una proporción de 4,5.

5 La siguiente tabla da los resultados comparativos de los ejemplos 4 y 5 en lo que se refiere a la receptividad para los colorantes básicos, determinada según el mismo procedimiento que se utiliza en los ejemplos 1, 2 y 3.

Ejemplo nº.	Concentración inicial de colorante básico % (con respecto al peso de las fibras)	% de colorante básico absorbido (con respecto al peso de las fibras)
10 4 (testigo)	16	despreciable
5	16	15,8

15 De los ejemplos precedentes y sus resultados, se deduce que las interpoliamidas de la presente invención tienen una afinidad para los colorantes básicos muy mejorada en relación con las poliamidas conocidas hasta ahora.

20 Como ejemplos de colorantes básicos que pueden emplearse ventajosamente con los productos elaborados a partir de las poliamidas de la invención, pueden citarse: el Azul de Sèvres B, CI 4285, el Amarillo de Tertrofenol O, CI 49005, el Amarillo de Sèvres R, CI 48055, el Verde Victoria S, CI 42000, el Verde Brillante B, CI 42040, el Rojo Brillante Basolan, CI 45170 y el Rojo de Sèvres Brillante, CI 48015.

25 Las nuevas poliamidas mejoradas de la presente invención son principalmente interesantes en la preparación de hilos y tejidos. No obstante, también pueden utilizarse en otras aplicaciones de las poliamidas sintéticas lineales, por ejemplo en la obtención de películas y otros artículos análogos. Son particularmente interesantes cuando 30 se desea una receptividad aumentada para con los colorantes



1

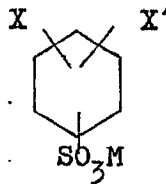
REIVINDICACIONES

5

1.- Un procedimiento de preparación de polycarboxilamidas lineales sintéticas hilables que presentan una mejor receptividad para con los colorantes básicos, en las que la cadena polimérica principal contiene grupos amida separados por al menos dos átomos de carbono, cuyo procedimiento está caracterizado por interpolimerizar una primera composición formadora de poliamida, que comprende un ácido mono-amino-monocarboxílico polimerizable o proporciones sensiblemente equimoleculares de un ácido dicarboxílico y de una diamina y una segunda composición de formación de poliamida constituida por 0,2 a 5,0 en moles de la primera composición de formación de poliamida, un compuesto aromático difuncional de fórmula general

10

15

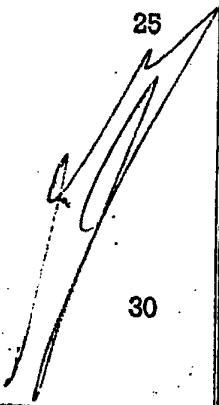


20

en la que M es un metal alcalino y X y X' son radicales que tienen grupos funcionales idénticos, siendo radicales COOH, RCOOH donde R es un radical alcohileno de 1 a 5 átomos de carbono, COOR donde R es un radical acohilo de 1 a 5 átomos de carbono, RCOOR' donde R es un radical alcohileno de 1 a 5 átomos de carbono y R' un radical alcoholo que contiene de 1 a 5 átomos de carbono, o bien RNH₂ donde R es un radical alcohileno de 1 a 5 átomos de carbono, y por un equivalente molar respecto a dicho compuesto aromático difuncional de una diamina cuando X y X' contienen grupos carbonilos o de un ácido dicarboxilo cuando X y X' contienen grupos amino.

25

30



380577



1

2.- Procedimiento según la reivindicación precedente caracterizado porque la primera composición de formación de poliamida es ácido 6-aminocaproico.

5

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque dicha composición está constituida por proporciones sensiblemente equimoleculares de ácido adípico de hexametilendiamina.

10

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque dicho compuesto aromático difuncional es el 3,5-dicarboxibenzosulfonato de potasio, el 2,5-dicarboxibenzosulfonato de potasio, el 3,5-dicarboxibenzosulfonato de sodio; el 2,5 diamino-dimetilbenzosulfonato de potasio o el 3,5-dicarbometoxibenzosulfonato de potasio.

15

5.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Introducción que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE POLICARBOXILAMIDAS LINEALES SINTETICAS HILABLES".

20

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

Madrid, 9 junio 1.970

BERNARDO UNGRIA
P.p.

25

30