

406333



P.- 52.017

Case 21312

F.E. 3-5-75

Int. Cl.: C08C

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY

entidad norteamericana

establecida en Bartlesville, Oklahoma, Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE POLICARBONAMIDAS CON PROPIEDADES MEJORADAS DE RESISTENCIA A LOS TINTES ACIDOS Y DE SUSCEPTIBILIDAD DE TINCION POR LOS TINTES BASICOS"

(Clase Internacional C08g)

30.10.72

- 1 -

**POOR  
QUALITY**



406333

Esta invención se refiere a policarbonamidas sintéticas que tienen propiedades mejoradas de resistencia a los tintes ácidos y susceptibilidad de tinción por los tintes básicos.

5 El nylon sin modificar es susceptible de teñirse solamente en un color único, y se tiñe casi exclusivamente con tintes ácidos que son absorbidos por los grupos amino de las moléculas de nylon. La aplicación de tintes básicos que son absorbidos por los grupos  
10 carboxilo de las moléculas de nylon da como resultado un nylon coloreado que tiene propiedades inaceptables de resistencia al lavado y a la luz. No obstante, el nylon se ha modificado para mejorar su susceptibilidad de tinción mediante la formación del nylon en presencia de compuestos monosulfonados monofuncionales. Las  
15 moléculas modificadas desempeñan una doble función. En primer lugar, proporcionan grupos sulfonato que pueden activarse para absorber tintes básicos en condiciones ácidas sin activación de los grupos carboxilo, proporcionando de este modo un color de resistencia aceptable  
20 al lavado y a la luz; en segundo lugar, aquéllas imparten al nylon propiedades de resistencia a los tintes ácidos por formación de sales con grupos terminales amino de las moléculas sin modificar, haciendo de este  
25 modo que dichos grupos amino no estén ya disponibles



-3

406333

para absorber tintes ácidos.

Si bien el empleo de compuestos monosulfonados para la producción de policarbonamidas modificadas que tengan propiedades de resistencia a los tintes ácidos y susceptibilidad de tinción por los tintes básicos es ampliamente conocido en la técnica, no se sabe que hayan sido sugeridos en la técnica los sulfonatos específicos y las diversas etapas de manipulación empleadas en esta memoria para la producción de poliamidas modificadas con el fin de alcanzar resultados altamente deseables.

De acuerdo con esta invención, en la producción de una policarbonamida, a la que se hace referencia en esta memoria como poliamida, se incorpora un ácido aminoalcanosulfónico o una sal de metal alcalino del mismo en la fórmula de polimerización para mejorar la susceptibilidad de tinción de la poliamida con tintes básicos. Tal como se utiliza en esta memoria, debe entenderse que el término alcano incluye los cicloalcanos. Además, el término "poliamidas modificadas de sulfonato" incluye las poliamidas preparadas mediante el empleo de ácidos aminoalcanosulfónicos y/o las sales de metal alcalino de los mismos, y comprende grupos de ácido sulfónico libres y/o grupos mono-sulfonato de metal alcalino.

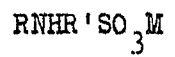


406333

Por consiguiente, es un objeto de la presente invención proporcionar poliamidas modificadas que tienen afinidad suficiente para los colorantes básicos con el fin de proporcionar un nylon modificado que posee todas las características esenciales para su aplicación en la fabricación de tejidos, artículos en hoja, películas, artículos moldeados, etcétera. Otros objetos resultarán evidentes a partir de la descripción que sigue.

Estos objetos se consiguen mediante las poliamidas de la presente invención que comprenden poliamidas modificadas que tienen propiedades mejoradas de resistencia a los tintes ácidos y susceptibilidad de tinción por los tintes básicos, donde dichas poliamidas contienen, como parte integral de la cadena del polímero, eslabones de amida repetidos periódicamente y grupos terminales de ácido sulfónico y/o de sulfonato de metal alcalino resultantes de los ácidos aminoalcanosulfónicos y/o sales de metal alcalino de los mismos.

Los ácidos aminoalcanosulfónicos adecuados y las sales de metal alcalino adecuadas de los mismos se pueden representar por la fórmula





-3

406333

donde M es hidrógeno o un metal alcalino, R es hidrógeno o un radical hidrocarbonado saturado monovalente que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y R' es un radical hidrocarbonado saturado divalente que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 6 átomos de carbono. Ejemplos de algunos ácidos aminoalcanosulfónicos aplicables y de sales de metal alcalino aplicables de los mismos incluyen aminometanosulfonato de litio, 2-aminoetanosulfonato de sodio (sal de sodio de la taurina), 2-(metilamino)etanosulfonato de sodio (sal de sodio de la n-metiltaurina), ácido 3-aminopropanosulfónico, 3-aminopropanosulfonato de sodio, ácido 4-(etilamino)-2-metilbutano-sulfónico, 6-(isobutilamino)-hexanosulfonato de potasio, 8-(ciclo-hexilamino)-2-etil octanosulfonato de rubidio, ácido 18-(dodecilamino)octadecanosulfónico, 12-(hexilamino)dodecanosulfonato de cesio, ácido 5-(3-metilciclopentilamino)pentano-sulfónico, 2-(ciclopentilmetil)amino etanosulfonato de litio, 4-aminociclohexanosulfonato de sodio, ácido 2-metil-3-aminociclopentanosulfónico, 4-(aminoetil)ciclohexilmetanosulfonato de potasio, 2-amino-2-ciclohexiletanosulfonato de sodio, etcétera, y mezclas de los mismos.

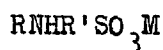
De acuerdo con la invención, una composición de policarbonamida que tiene propiedades mejoradas de resistencia a los tintes ácidos con susceptibilidad de



406333

3 NOV. 1972

tinción por los tintes básicos en la que eslabones de amida repetidos periódicamente y grupos sulfonato terminales con partes integrales de una cadena de polímero, está constituida por un producto de polimerización  
5 obtenido a partir de sustancias reaccionantes que comprenden composiciones formadoras de poliamida seleccionadas del grupo constituido por amino-ácidos, lactamas, ácidos dicarboxílicos y diaminas, y sales de ácidos dicarboxílicos y diaminas, y al menos uno de entre un  
10 ácido aminoalcanosulfónico y una sal de metal alcalino del mismo que tiene la fórmula



15 donde M es hidrógeno o un metal alcalino, R es hidrógeno o un radical hidrocarbonado saturado monovalente que tiene de 1 a 12 átomos de carbono por radical, y R' es un radical hidrocarbonado saturado divalente que tiene de 1 a 18 átomos de carbono por radical. La poli  
20 carbonamida se puede formar por polimerización, en presencia de ácidos aminoalcanosulfónicos o de sales de metales alcalinos de los mismos, por ejemplo, de una composición formadora de poliamida seleccionada del grupo constituido por (a) proporciones sustancialmente  
25 equimolares de un ácido dicarboxílico que tiene la fór



-3

406333

mula  $\text{HO}_2\text{CR}''\text{CO}_2\text{H}$  y una diamina que tiene la fórmula  $\text{H}_2\text{NR}''\text{NH}_2$ , en la que cada radical R'' tiene de aproximadamente 2 a aproximadamente 18 átomos de carbono por radical, y (b) un ácido aminocarboxílico que tiene la fórmula  $\text{H}_2\text{NR}''\text{CO}_2\text{H}$ , donde R'' es como se ha definido arriba.

La naturaleza de R'' en el ácido dicarboxílico, en la diamina, o en el amino-ácido no es crítica. Preferiblemente, es un radical hidrocarbonado divalente que contiene de aproximadamente 2 a 18 átomos de carbono. Ácidos dicarboxílicos típicos que pueden utilizarse incluyen ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido 2-metiladípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido tetradecanodioico, ácido octadecanodioico, ácido eicosanodioico, ácido p-fenilendiacético, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido hexahidrotereftálico, etcétera, y mezclas de los mismos. Diaminas típicas que pueden utilizarse incluyen etilendiamina, propilendiamina, tetrametilendiamina, pentametilendiamina, hexametilendiamina, octametilendiamina, nonametilendiamina, 5-metilnonametilendiamina, dexametilendiamina, dodecametilendiamina, octadecametilendiamina, p-fenilendiamina, p-xililendiamina, 1,4-ciclohexanodiamina, 1,4-bis(aminometil)ciclo



-3 NOV. 1972

406333

5 hexano, bis(4-aminociclohexil)-metano, etcétera, y mez  
clas de los mismos. Si se desea, la diamina se puede  
emplear en forma de una sal de ácido dicarboxílico,  
p.ej., la sal de nylon 6-6 a partir de la hexa-meti-  
10 lendiamina y el ácido adípico. Amino-ácidos típicos  
que pueden utilizarse incluyen ácido 3-aminopropiónico,  
ácido 6-aminocaproico, ácido 4-etil-6-aminohexanoico,  
ácido 9-aminononanoico, ácido 12-aminododecanoico, áci  
do 19-aminononadecanoico, ácido 4-amino-ciclohexanocar  
15 boxílico, ácido 4-(aminometil)ciclohexanocarboxílico,  
ácido 4-(aminometil)benzoico, etcétera, y mezclas de  
los mismos. Si se desea, se pueden utilizar derivados  
de estos monómeros que se sabe son útiles en la produc  
ción de poliamidas en lugar de los monómeros arriba in  
20 dicados. Como ejemplos, se puede utilizar un éster o  
haluro de ácido correspondiente en lugar de un ácido  
dibásico, y se puede emplear la lactama correspondiente  
en lugar de un amino-ácido.

20 En la producción de las poliamidas de esta  
invención, el monómero o los monómeros formadores de  
poliamida se polimerizan en presencia de al menos uno  
de los ácidos aminoalcanosulfónicos arriba descritos y  
de las sales de metal alcalino de los mismos, estando  
presente dicho ácido aminoalcanosulfónico o dicha sal  
25 de metal alcalino del mismo en una cantidad de 0,05 a

30.10.72



1972

406333

4, preferiblemente de 0,1 a 2, por ciento en moles, basada en los moles de unidades repetidas periódicamente en el producto de poliamida. Para fines de ilustración, cada mol de unidades repetidas periódicamente en el

5 producto polímero puede, por ejemplo, ser el resultado de un mol de un amino-ácido, de un mol de una lactama, de un mol de cada uno de un ácido dicarboxílico y una diamina, o de la sal procedente de un mol de un ácido dicarboxílico y un mol de una diamina. Cuando se utili-

10 zan un ácido dicarboxílico y una diamina, o cuando se utiliza la sal correspondiente, es preferible que esté presente un pequeño exceso del ácido dicarboxílico para mantener relativamente baja la concentración de grupos amina en el polímero y para proporcionar grupos

15 carboxilo en la cadena de polímero en crecimiento para la reacción con el ácido aminoalcanosulfónico o la sal de metal alcalino del mismo. Cuando se desea utilizar una sal de metal alcalino de un ácido aminoalcanosulfónico, la sal se puede emplear directamente como tal, o

20 bien puede producirse en el reactor de polimerización, p.ej., por reacción del ácido aminoalcanosulfónico libre con un hidróxido de metal alcalino.

Las poliamidas de esta invención se preparan mediante el empleo de procedimientos bien conocidos en

25 la técnica. Así, se calientan las sustancias reaccio-

-3 NOV 1972

406333

nantes a una temperatura comprendida entre aproximadamente 182 y 327°C, preferiblemente entre aproximadamente 204 y 316°C, hasta que el polímero resultante tiene un peso molecular suficientemente alto, p.ej., como lo indica una viscosidad intrínseca de al menos 0,4 si se desea que el polímero exhiba propiedades de formación de fibras. La reacción se puede llevar a cabo a presión superior a la atmosférica, a la presión atmosférica, o a presión inferior a la atmosférica. En muchos casos es deseable, especialmente en la última etapa de la polimerización, emplear condiciones, p.ej., presión reducida, que favorezcan la eliminación de los subproductos de la reacción. Si se desea, se puede llevar a cabo la polimerización en presencia de aditivos tales como pigmentos y estabilizadores a la luz.

Aunque las poliamidas modificadas de sulfonato de esta invención son particularmente útiles en la preparación de fibras, son valiosas también en la producción de materiales en hoja, películas, artículos moldeados, etcétera. Estas poliamidas modificadas de sulfonato pueden constituir sustancialmente la totalidad del polímero en composiciones utilizadas como tales, o bien pueden representar un componente de una mezcla de polímeros, tal como en una mezcla con polipropileno u otra poliolefina, u otro polímero que ten-

406333



ga afinidad insuficiente para los tintes básicos.

#### EJEMPLO I

Para preparar una poliamida modificada median  
te la utilización de la sal de sodio de la n-metiltaurina en una cantidad de 1,0% en moles basada en la sal  
5 de nylon 6-6 empleada, una mezcla de 1150 g de una solución acuosa constituida por 524 g (2,00 moles) de  
sal de nylon 6-6, 4,96 g (0,020 moles) de la sal de sodio de la n-metiltaurina en forma de una solución  
10 acuosa al 65% en peso, 2,920 g (0,020 moles) de ácido adípico, y 1 ml de composición Antifoam C de Dow Corning, se calentó en un autoclave a aproximadamente  
232-282°C durante aproximadamente 3 horas, durante cuyo tiempo se dejó salir a la atmósfera vapor de agua  
15 a una presión que disminuyó desde aproximadamente 23,9 kg/cm<sup>2</sup> manom. inicialmente hasta una presión final de  
aproximadamente 40 cm de Hg absolutos. La poliamida blanca resultante tenía una viscosidad inherente (a  
30°C en m-cresol, en concentración de 0,5% en peso) de  
20 0,85 y un contenido de azufre de 0,20% en peso, con 38 microequivalentes de grupos amina y 93 microequivalentes de grupos ácido por gramo de polímero.

#### EJEMPLO II

Para preparar una poliamida modificada median  
25 te el empleo de 3-aminopropanosulfonato de sodio en una cantidad de 1,5% en moles basada en la sal de nylon 6-6



-3 NOV. 1972

406333

empleada, una mezcla de 1115 g de una solución acuosa de 524 g (2,00 moles) de sal de nylon 6-6, 4,17 g (0,030 moles) de ácido 3-aminopropanosulfónico, 2,92 g (0,020 moles) de ácido adípico, 30 ml de hidróxido de sodio  
5 1,0 N (0,030 equivalentes), y 1 ml de composición Anti-foam C de Dow Corning, se calentó un autoclave a aproximadamente 232-282°C durante aproximadamente 3 horas, durante cuyo tiempo se dejó salir a la atmósfera vapor  
10 de agua a una presión que disminuyó desde aproximadamente 22,5 kg/cm<sup>2</sup> manom. inicialmente hasta una presión final de aproximadamente 42,5 cm de Hg absolutos. La poliamida blanca resultante tenía una viscosidad inherente (a 30°C en m-cresol, en concentración de 0,5% en peso) de 0,92 y un contenido de azufre de 0,20% en peso,  
15 con 38 microequivalentes de grupos amina y 80 microequivalentes de grupos ácido por gramo de polímero.

#### EJEMPLO III

Para preparar una poliamida modificada mediante el empleo de ácido 3-aminopropanosulfónico, como  
20 ácido libre, en una cantidad de 1,0% en moles basada en la sal de nylon 6-6 empleada, una mezcla de 1135 g de una solución acuosa constituida por 524 g (2,00 moles) de sal de nylon 6-6, 2,794 g (0,020 moles) de ácido 3-aminopropanosulfónico, 2,92 g (0,020 moles) de  
25 ácido adípico, 0,0214 g de lactato de manganeso como



406333

83 NOV. 1977

estabilizador a la luz, 0,452 g de dióxido de titanio,  
1 ml de composición Antifoam C de Dow Corning, y 10 ml  
de agua, se calentó en un autoclave a aproximadamente  
227-279°C durante aproximadamente 3 horas, durante cu-  
5 yo tiempo se dejó salir a la atmósfera vapor de agua  
a una presión que disminuyó desde aproximadamente 21,8  
kg/cm<sup>2</sup> manom. inicialmente hasta una presión final de  
aproximadamente 55 cm de mercurio absolutos. La polia-  
mida prácticamente blanca resultante tenía una viscosi-  
10 dad inherente (a 30°C en m-cresol, en concentración de  
0,5% en peso) de 0,88 y un contenido de azufre de 0,15%  
en peso, con menos de 6 microequivalentes de grupos  
amina y con 155 microequivalentes de grupos ácido por  
gramo de polímero.

15

EJEMPLO IV

En una operación de control en la que no se  
empleó ácido sulfónico alguno ni sal alguna del mismo,  
se preparó una poliamida modificada fuera del alcance  
de esta invención calentando una mezcla de 1235 g de  
20 una solución acuosa constituida por 524 g (2,00 moles)  
de sal de nylon 6-6, 2,920 g (0,020 moles) de ácido  
adípico, y 1 ml de composición Antifoam C de Dow Cor-  
ning, en un autoclave a aproximadamente 227-282°C du-  
rante aproximadamente 3,5 horas, durante cuyo tiempo  
25 se dejó salir a la atmósfera vapor de agua a una pre-



-3 NOV. 1972

406333

5 sión que disminuyó desde aproximadamente 23,9 kg/cm<sup>2</sup>  
manom. inicialmente hasta una presión final de aproxi-  
madamente 35 cm de Hg absolutos. La poliamida resultan-  
te tenía una viscosidad inherente (a 30°C en m-cresol,  
en concentración de 0,5% en peso) de 1,14, con 20 mi-  
croequivalentes de grupos amina y 114 microequivalen-  
tes de grupos ácido por gramo de polímero.

EJEMPLO V

10 En una operación de control en la que no se  
empleó ácido sulfónico alguno ni sal alguna del mismo,  
se preparó una poliamida modificada fuera del alcance  
de esta invención calentando una mezcla de 1151 g de  
una solución acuosa constituida por 524 g (2,00 moles)  
de sal de nylon 6-6, 1,20 g (0,020 moles) de ácido acé-  
15 tico, y 1 ml de composición antiespumante C de Dow Cor-  
ning, en un autoclave a aproximadamente 232-282°C du-  
rante aproximadamente 3 horas, durante cuyo tiempo se  
dejó salir vapor de agua a la atmósfera a una presión  
que disminuyó desde aproximadamente 23,9 kg/cm<sup>2</sup> manom.  
20 inicialmente hasta una presión final de aproximadamen-  
te 47,5 cm de Hg absolutos. La poliamida resultante te-  
nía una viscosidad inherente ( a 30°C en m-cresol, en  
concentración de 0,5% en peso), de 1,01, con 20 micro-  
equivalentes de grupos amina y 75 microequivalentes de  
25 grupos ácido por gramo de polímero.



406333

Se evaluaron los productos de poliamida modi-  
ficada de los ejemplos 1, 2, 4, y 5 por hilado y esti-  
rado en fibras que tenían un denier de aproximadamente  
180/12, seguido por la determinación de la susceptibi-  
5 lidad de tinción por los tintes básicos y la resisten-  
cia a un tinte ácido. Se determinó la retención de tin-  
te básico (R.T.B.) utilizando el colorante azul 2G de  
Sevron, y los resultados se expresaron como microequi-  
valentes de tinte absorbidos por gramo de fibra. El  
10 manchado por los tintes ácidos se determinó por una  
tinción competitiva con nylon de rodioacetato suscepti-  
ble de tinción por los tintes oscuros, utilizando es-  
carlata claro ácido GL por observación visual del gra-  
do de manchado. Los resultados se resumen en la tabla  
15 siguiente.



406333

1972

<u>Procedencia de la poliami- da modificada</u>	<u>R.T.B., microequiva- lentes de tinta per gramo de fibra</u>	<u>Manchado por el tinte áci- do</u>
Ejemplo 1	28,5	Nulo
Ejemplo 2	28,4	Nulo
Ejemplo 4	17,1	Nulo
Ejemplo 5	14,0	Manchada



406333

La tabla anterior muestra que los polímeros modificados de los ejemplos 1 y 2, comprendidos ambos dentro del alcance de la invención, poseían mayor susceptibilidad de tinción por el tinte básico que la poliamida modificada de los ejemplos 4 y 5, los cuales eran polímeros testigo fuera del alcance de la invención. Las poliamidas modificadas no fueron manchadas por el tinte ácido.

Dado que pueden hacerse muchas modificaciones de las realizaciones específicamente ilustradas que se describen en esta memoria, las cuales están comprendidas dentro del espíritu y alcance de la invención, debe considerarse que las únicas limitaciones son las que se establecen en las reivindicaciones que siguen.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 2 de Septiembre de 1971, bajo el número 177.427, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

14 MAR. 1975

406333

- REIVINDICACIONES -

5

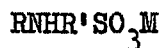
Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10

1ª.- Un procedimiento para la fabricación de policarbonamidas con propiedades mejoradas de resistencia a los tintes ácidos y de susceptibilidad de tinción por los tintes básicos, que comprende: polimerizar, en condiciones de polimerización a temperaturas elevadas comprendidas entre aproximadamente 182°C y aproximadamente 327°C, composiciones formadoras de poliamida seleccionadas del grupo constituido por amino-ácidos, lactamas, ácidos dicarboxílicos y diaminas, y sales de ácidos dicarboxílicos y diaminas, y al menos uno de entre un ácido aminoalcanosulfónico y una sal de metal alcalino del mismo que tiene la fórmula

15

20



25

en la que M es hidrógeno o un metal alcalino, R es hi-

10-3-75

*Bz*

406333

14

MAY



5 drógeno o un radical hidrocarbonado saturado monovalente que tiene de 1 a 12 átomos de carbono por radical, y R' es un radical hidrocarbonado saturado divalente que tiene de 1 a 18 átomos de carbono por radical, y estando presente al menos uno de entre el ácido aminoalcanosulfónico y la sal de metal alcalino del mismo en una cantidad comprendida entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 4% en moles basada en el número de moles de unidades de amida que se repiten periódicamente en la policarbonamida.

10 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que la composición formadora de poliamida se selecciona de entre el grupo constituido por (a) proporciones sustancialmente equimolares de un ácido dicarboxílico que tiene una fórmula  $\text{HO}_2\text{CR}''\text{CO}_2\text{H}$  y una diamina que tiene una fórmula  $\text{H}_2\text{NR}''\text{NH}_2$  y (b) un ácido aminocarboxílico que tiene una fórmula  $\text{H}_2\text{NR}''\text{CO}_2\text{H}$  en la que R'' es un radical hidrocarbonado divalente que tiene desde aproximadamente 2 a aproximadamente 18 átomos de carbono por radical, que se polimerizan en presencia de al menos uno de entre el ácido aminoalcanosulfónico y la mono-sal de metal alcalino del mismo que tiene la fórmula  $\text{RNE-R}'\text{-SO}_3\text{M}$ .

20 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en el que se continúa el pro-

14 MAR 1975

406333

ceso de polimerización hasta que la policarbonamida tiene una viscosidad intrínseca de al menos 0,4.

5 4ª.- Un procedimiento para la fabricación de policarbonamidas con propiedades mejoradas de resistencia a los tintes ácidos y de susceptibilidad de tinción por los tintes básicos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

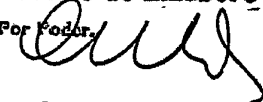
10 Esta Memoria consta de veinte hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

14 MAR. 1975

P.A.

Alberto de Eizaburu  
Por Poder.



10-3-75  
VGD.

