



79

Int. Cl. ² C08G

P.- 52.678

D. 227-H

409472

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de UNION CARBIDE CANADA LIMITED

entidad canadiense

establecida en 123 Eglinton Avenue East, Toronto 12,
Ontario, Canadá

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UNA POLIAMIDA FOR-
MADORA DE FIBRAS" (Clase Internacional C08g)

27.11.72

- 1 -

409472



Este invento se refiere a un procedimiento para producir poliamidas formadoras de fibras que tienen una afinidad mejorada para colorantes básicos y para reducir la afinidad de éstas para colorantes ácidos. Más particularmente, se refiere a un procedimiento para producir poliamidas formadoras de fibras que tienen ciertas unidades de bencenosulfonato repetidas en el polímero con lo cual el polímero puede ser mezclado con poliamidas normales con el fin de mejorar la receptividad de éstas para colorantes básicos y reducir la receptividad de éstas para colorantes ácidos.

En la técnica anterior se ha descrito que pueden prepararse ciertas poliamidas que poseen unidades de bencenosulfonato; las cuales poseen una mejorada receptividad para colorantes básicos.

En la técnica anterior se ha descrito que pueden prepararse ciertas poliamidas que poseen unidades de bencenosulfonato que tienen receptividad mejorada para colorantes básicos. Por ejemplo, la patente de los Estados Unidos 3.039.990 de Huffman describe la preparación de ciertas interpoliamidas por reacción de una primera composición formadora de poliamida seleccionada de a) un ácido monoaminomonocarboxílico polimerizable y b) un ácido carboxílico divalente y una diamina, con una segunda composición formadora de poliamida consistente

409472



5 en un compuesto de ácido dicarboxílico aromático sulfonado y una diamina. Ejemplos de dichos compuestos aromáticos sulfonados son ácidos bencenodicarboxílico-sulfonatos sódicos. Se encontró que dichos interpolímeros tienen una mejorada receptividad para colorantes básicos. Sin embargo, de acuerdo con las enseñanzas de esta patente, era esencial el hecho de que para lograr las deseadas propiedades de tinción se había de constituir un nuevo interpolímero. De acuerdo con las enseñanzas de esta patente no era posible que una poliamida normal pudiera ser modificada con el fin de mejorar sus características de tinción con colorantes básicos.

10 De acuerdo con las enseñanzas de David en la Patente de los Estados Unidos 3.389.549 se obtiene una poliamida que tiene receptividad mejorada para colorantes básicos produciendo un polímero que tiene unidades repetidas de ciertos ácidos bencenodicarboxílico-sulfonatos en el polímero. David consideraba esencial, sin embargo, que el número de equivalentes-gramo de amina por 10⁶ gramos de polímero no excediese de 30 con el fin de evitar una coloración excesiva con colorantes ácidos. La firma solicitante ha encontrado que poliamidas formadoras de fibras que tienen de 20 a 100 equivalentes-gramo de sulfonato por 10⁶ gramos de poliamida total y de 35 a 80 equivalentes-gramo de amina por 10⁶ gramos

27.11.72

409472 =9



de poliamida total pueden dar resultados eficaces. Además de ello, la patente de David no enseña que una poliamida normal pueda ser modificada con el fin de mejorar su receptividad para colorantes básicos y reducir su receptividad para colorantes ácidos mediante mezclado en fusión con el nylon modificado de la referencia.

En la patente de los Estados Unidos 3,184.436 de Magat, se describe una poliamida formadora de fibras que tiene unidades repetidas de ciertos ácidos bencenodixcarboxílico-sulfonatos. La enseñanza de esta referencia es similar a la descrita en la referencia de Huffman arriba citada en el hecho de que sólo pueden obtenerse características mejoradas de tinción mediante producción de una poliamida modificada. En esta referencia no se describe el hecho de que una poliamida normal pueda ser modificada con el fin de alterar sus características de tinción mediante mezclado en fusión una vez se ha formado la poliamida.

Por lo tanto, un objeto de este invento es el de proporcionar un procedimiento para producir poliamidas formadoras de fibras que tengan receptividad mejorada para colorantes básicos y receptividad reducida para colorantes ácidos mediante mezclado y extrusión de ciertos compuestos intermedios de poliamida junto con poliamidas normales.

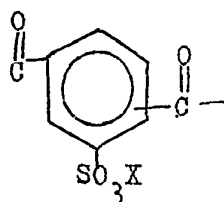
Otro objeto de este invento es el de producir



ciertas nuevas poliamidas formadoras de fibras que tengan receptividad mejorada para colorantes básicos y receptividad reducida para colorantes ácidos.

5 Los solicitantes han encontrado que producen do una nueva poliamida formadora de fibras consistente en una poliamida que tiene de 10% en moles a 50% en moles, basado en las unidades repetidas totales de la poliamida, de unidades repetidas de la estructura

10



(Fórmula I)

15

en donde X es Li, Na, K, o NH_4 y en donde los grupos $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ no están en posición orto unos con relación a los otros, mezcladas con una poliamida formadora de fibras normal en una cantidad suficiente para proporcionar una poliamida formadora de fibras que tiene de 20 a 100 equivalentes-gramo de sulfonato por 10^6 gramos de poliamida total, dicha nueva poliamida formadora de fibras tiene una mejorada receptividad para colorantes básicos y una reducida receptividad para colorantes ácidos.

20

25 La poliamida que tiene de 10 a 50% en moles de unidades repetidas de la estructura de fórmula I arri

409472



5 ba mencionada, que es denominada el compuesto interme-
dio de poliamida en esta solicitud, puede ser prepara-
da de diversas maneras. Un método consiste en polimeri-
zar en masa fundida (A) un compuesto tal como ácido 3,5-
-bencenodicarboxílico-sulfonato sódico con (B) ácido
isoftálico o ácido tereftálico o sus derivados formado-
res de poliamida en una cantidad de 1,0 moles a 9,0 mo-
les por mol de compuesto (A), y (C) una diamina que
10 tiene de 2 a 10 átomos de carbono tal como hexametilen-
diamina, en una cantidad igual al equivalente en moles
de compuesto (A) más compuesto (B).

15 Un método alternativo de preparar el compues-
to intermedio de poliamida consisten en polimerizar en
masa fundida (A) un compuesto tal como ácido 3,5-bence-
nodicarboxílico-sulfonato sódico con (D) ácido isoftálico o
ácido tereftálico o sus derivados formadores de poliamida y
(C) un compuesto seleccionado de ácido monoaminomonocarboxí-
lico, un ácido dicarboxílico alifático que tiene de 2 a 12
átomos de carbono o un derivado formador de poliamida
20 de dicho ácido dicarboxílico alifático, siendo la canti-
dad de compuesto (B) más compuesto (C) de 1,0 moles a
9,0 moles por mol de compuesto (A), siendo al menos 0,25
moles compuesto (B), y (D) una diamina que tiene de 2 a
12 átomos de carbono tal como hexametilendiamina en una
25 cantidad igual al equivalente en moles de compuesto (A)

409472



más compuesto (B) y más compuesto (C) cuando (C) es un ácido dicarboxílico alifático o uno de sus derivados formadores de poliamida.

5 Se ha encontrado que el ácido isoftálico o el ácido tereftálico o sus derivados formadores de poliamida son necesarios para producir un compuesto intermedio de poliamida que, cuando sea mezclado con poliamida normal, produzca una poliamida que tenga buenas propiedades de formación de fibras desde un punto de vista comercial. Si bien puede producirse un compuesto intermedio de poliamida de las composiciones arriba mencionadas sin ácido isoftálico o ácido tereftálico o sus derivados formadores de poliamida, que tenga algunas propiedades de formación de fibras, tales como la de ser capaz de producir "monofilamentos cristalinos" cuando una muestra fundida sea tocada con una varilla, dicho producto no es capaz de ser extruido en condiciones normales de procedimiento para dar un producto comercialmente deseable.

15 El compuesto intermedio de poliamida es luego mezclado y extruido con poliamida normal en una cantidad suficiente para producir una mezcla de poliamida total que tiene de 20 a 100 equivalentes-gramo de sulfonato por 10^6 gramos de poliamida total. El mezclado se puede llevar a cabo en un mezclador comercial normal tal como

27.11.72

409472



5 un Banbury y la mezcla fundida puede ser extruída subsi-
guientemente para formar las fibras. El compuesto inter-
medio de poliamida y la poliamida normal pueden ser mez-
cladas en el extrusor propiamente dicho inyectando el
10 compuesto intermedio fundido dentro del cuerpo del ex-
trusor en un lugar en el cual se está suministrando po-
liamida normal fundida a través del extrusor por el tor-
nillo sin fin. Mediante inyección en un lugar tal como
la etapa de transición de un extrusor de tornillo sin
15 fin, el compuesto intermedio y la poliamida normal pue-
den ser mezclados a fondo antes del lugar de extrusión.

Por el término "poliamida normal" se entiende
una poliamida no modificada que es conocida en la téc-
nica, por ejemplo nylon 6 (poliépsilon-caprolactama) o
15 nylon 6/6 (polihexametilen-adipamida).

Ejemplo 1.

226 g de epsilon-caprolactama y 116 g de hexa-
metilendiamina fueron fundidos en presencia de 25 g de
agua durante dos horas en un reactor de vidrio equipado
20 con un sistema de purga con nitrógeno, un agitador y un
condensador a reflujo. Luego se introdujo en el reactor
una cantidad de 258 g de ácido 3,5-bencenodicarboxílico-
sulfonato sódico y la mezcla fue calentada a reflujo du-
rante 5 horas mientras se continuaban la purga con ni-
25 trógeno y la agitación. La temperatura del reactor fue

409472



elevada gradualmente a 246°C con el fin de separar agua por destilación y la temperatura fue mantenida en 246°C durante 4 horas. Resultó un polímero viscoso. Después de enfriar, el polímero resultante fue desmenuzado en pequeños recortes.

5

6 partes de los recortes fueron mezcladas con 100 partes de recortes regulares de nylon 6 y la mezcla fue extruida en fusión en condiciones normales de extrusión de nylon 6 para formar hilos de 23 filamentos. Estos hilos tenían muchos botones y eran irregulares. Los hilos de nylon 6 no modificado eran lisos.

10

Ejemplo 2.

116 g de ácido isoftálico y 268 g de ácido 3,5-bencenodicarboxílico-sulfonato sódico fueron dispersados en 250 g de agua en el reactor del Ejemplo 1. 232 g de hexametildiamina en forma fundida fueron introducidos en el reactor y la mezcla fue agitada durante 30 minutos bajo purga con nitrógeno. Luego se introdujeron en el reactor 226 g de epsilon-caprolactama en forma fundida. La mezcla total fue calentada a reflujo durante 30 minutos. La temperatura del reactor fue elevada gradualmente a 268°C con el fin de separar agua y fue mantenida en este valor durante 5,5 horas. Resultó un polímero viscoso. Después de enfriar, el polímero resultante fue desmenuzado en pequeños recortes.

15

20

25

27.11.72

409472

-9



5 6 partes de estos recortes fueron mezcladas con 100 partes de recortes regulares de nylon 6 y la mezcla fue extruida en fusión en condiciones normales de extrusión de nylon 6 para formar hilos de 23 filamen
10 tos. Estos hilos eran muy lisos. Contenían 69 equivalentes-gramo de sulfonato por 10^6 g de polímero. Fueron teñidos durante 45 minutos a la temperatura de ebullición con 0,5 % en peso del colorante básico C.I. basic red 17 en solución acuosa tamponada a un pH de 6,5. Se
15 obtuvo sobre los hilos un color rojo muy intenso. Hilos de nylon 6 no modificado teñidos similarmente con el colorante básico alcanzaron sólo un matiz muy claro. Cuando los hilos modificados fueron teñidos durante 45 minutos a la temperatura de ebullición con 0,5% en peso
20 del colorante ácido C.I. acid blue 54 en solución acuosa tamponada a pH 6,5, se observó sólo una ligera coloración sobre el hilo. Cuando los hilos no modificados fueron teñidos similarmente con el colorante ácido, se observó una absorción mucho mayor de colorante.

El análisis químico de los hilos modificados y de los hilos no modificados mostró lo siguiente:

409472



Nº de grupos terminales
(eq. g./10⁶ g. de muestra)

Amino

	Modificado	47
5	No modificado	40

Incluso aunque había un aumento de grupos terminales amino en los hilos modificados, su tingibilidad con colorantes ácidos había disminuido.

Ejemplo 3.

- 10 116 g de ácido isoftálico y 268 g de ácido 3,5-bencenodicarboxílico-sulfonato sódico fueron dispersados en 250 g de agua en un reactor de presión de acero inoxidable, equipado con un agitador y un calentador. 232 g de hexametildiamina en forma fundida fueron introducidos en el reactor bajo una atmósfera protectora de nitrógeno. Después de agitar durante 30 minutos, se introdujeron en el reactor 226 g de épsilon-caprolactama. Después de cerrar herméticamente el reactor, la temperatura fue aumentada gradualmente y se mantuvo a 204°C
- 15 durante 2 horas. La presión en el reactor era de aproximadamente 3,5 kg/cm² manométricos a esta temperatura. Después de evacuar lentamente la presión, la temperatura fue elevada gradualmente a 268°C y fue mantenida en este valor durante 3 horas. El polímero resultante fue
- 20 enfriado y desmenuzado en pequeños recortes.
- 25

409472



Mezclas que contenían 2,5, 4,0, 5,0 y 8,0 partes, respectivamente, por 100 partes de recortes de nylon 6 fueron extruidas en fusión en condiciones normales de extrusión de nylon 6 para formar hilos. Se encontró que estos hilos eran muy lisos y eran teñidos a matices intensos con el colorante básico C.I. basic red 17, pero que cuando eran teñidos con el colorante ácido C.I. acid blue 54, estos hilos eran manchados sólo ligeramente. Contenían respectivamente 30, 46, 58 y 90 equivalentes-gramo de sulfonato por 10^6 gramos de polímero y contenían respectivamente 45, 48, 50 y 55 equivalentes-gramo de grupos amino por 10^6 g de polímero.

Ejemplo 4.

Reacciones que empleaban cantidades diferentes de ácido isoftálico se efectuaron igual que el en Ejemplo 3. Se obtuvieron hilos extruyendo en fusión 5 partes de los recortes de polímero y 100 partes de recortes de nylon 6 en condiciones normales de extrusión de nylon 6.

		Componentes (gramos)			
Caso	Acido 3,5-bencenodicarboxílico-sulfonato sódico	Acido isoftálico	Hexametilendiamina	Epsikín-caprolactama	
1	268	166	232	226	
2	268	124	185	180	
3	268	83	174	170	

27.11.72

409472



Todos ellos eran teñidos a un matiz intenso con el colorante básico C.I. basic red 17.

Ejemplo 5.

5 Se llevó a cabo una reacción similar a la del Ejemplo 3 utilizando los siguientes componentes:

	Componente	peso (gramos)
	Acido 3,5-bencenodicarboxílico-sulfonato sódico	402
	Acido tereftálico	249
10	Hexametilendiamina	348
	Epsilon-caprolactama	336

15 4,5 partes del polímero resultante y 100 partes de recortes de nylon 6 fueron extruidas en fusión en condiciones normales de extrusión de nylon 6 para formar hilos que eran teñidos a un matiz muy intenso con el colorante básico C.I. basic red 17 y se coloreaban sólo ligeramente con el colorante ácido C.I. acid blue 54. El polímero total contenía 53 equivalentes-gramo de sulfonato por 10^6 gramos de polímero y 49 equivalentes-gramo de grupos amino por 10^6 gramos de polímero.

20

Ejemplo 6.

25 4,5 partes de los recortes de polímero del Ejemplo 3 y 100 partes de recortes de nylon 6/6 fueron extruidas en fusión en condiciones normales de extrusión de nylon 6/6 para formar hilos de 23 filamentos. Estos

409472



hilos eran teñidos a un matiz intenso con el colorante básico C.I. basic red 17 y se coloreaban sólo ligeramente con el colorante ácido C.I. acid blue 54.

Ejemplo 7.

5 Una reacción similar a la del Ejemplo 3 se efectuó utilizando 40 veces la cantidad de componentes.

10 4,5 partes del polímero resultante y 100 partes de recortes de nylon 6 fueron extruidas en fusión en condiciones normales de extrusión de nylon 6 para formar hilos de 23 filamentos. Se encontró que estos hilos eran muy lisos y eran teñidos a un matiz intenso con el colorante básico C.I. basic red 17 y se coloreaban sólo ligeramente con el colorante ácido C.I. acid blue 54.

15 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Canadá, el 21 de Febrero de 1972, bajo el Nº 135.222, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

27.11.72



REIVINDICACIONES

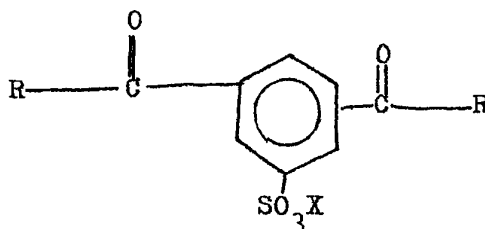
5

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

10

1.- Un procedimiento para producir una poliamida formadora de fibras que tiene receptividad mejorada para colorantes básicos y receptividad reducida para colorantes ácidos, el cual procedimiento comprende: (A) polimerizar en fusión (1) un compuesto de la fórmula

15



20

en donde R es OH, Cl, OCH₃ y OC₂H₅ y X es Li, Na, K ó NH₄ y en donde los grupos -C(=O)-R no están en posición orto unos con relación a los otros; con (2) componentes seleccionados del grupo que consiste en (a) y (b) en que los componentes (a) son (a) (i) un compuesto selec-

25



409472



5 cionado del grupo que consiste en ácido isoftálico y
ácido tereftálico y sus derivados formadores de poliami
da en una cantidad de 1,0 moles hasta 9,0 moles por mol
de compuesto (1), y (a) (ii) una diamina que tiene de
2 a 12 átomos de carbono en una cantidad igual al equi-
valente en moles de compuesto (1) más compuesto (a) (i);
y los componentes (b) son (b) (i) un compuesto seleccio
nado del grupo que consiste en ácido isoftálico y ácido
10 tereftálico y sus derivados formadores de poliamida, y
(b) (ii) un compuesto seleccionado del grupo que consis
te en un ácido monoaminomonocarboxílico que tiene de 2
a 12 átomos de carbono, una lactama de dicho ácido mo-
noaminomonocarboxílico, un ácido dicarboxílico alifático
15 que tiene de 2 a 12 átomos de carbono y un derivado
formador de poliamida de dicho ácido dicarboxílico ali-
fático; siendo la cantidad de compuesto (b) (i) más la
cantidad de compuesto (b) (ii) de 1,0 moles a 9,0 moles
por mol de compuesto (1) siendo al menos 0,25 moles de
compuesto (b) (i), y (b) (iii) una diamina que tiene de
20 2 a 12 átomos de carbono, en una cantidad igual al equi
valente en moles de compuesto (1) más compuesto (b) (i),
y más compuesto (b) (ii) cuando (b) (ii) es un ácido di
carboxílico alifático o su derivado formador de poliami
da para producir un compuesto intermedio de poliamida
25 que tiene de 10% en moles a 50% en moles de unidades sul



400472

16 MAYO 1975

fonato basado en las unidades repetidas del polímero,
y (B) mezclar y extruir en fusión dicho compuesto inter-
medio de poliamida con poliamida formadora de fibras
normal en una cantidad suficiente para proporcionar una
5 poliamida formadora de fibras que tiene de 20 a 100 equi-
valentes-gramo de sulfonato por 10^6 gramos de poliamida
total y de 35 a 80 equivalentes-gramo de amina por 10^6
gramos de poliamida total.

2.- Un procedimiento según la reivindicación
1, en el que R en la fórmula es OH y X es Na, K o Li.

3.- Un procedimiento según la reivindicación
1, en el que dicha poliamida formadora de fibras tiene de
30 a 80 equivalentes-gramo de sulfonato por 10^6 gramos
de poliamida total y de 35 a 70 equivalentes-gramo de ami-
na por 10^6 gramos de poliamida total.

4.- Un procedimiento según la reivindicación
1, en el que dicho compuesto de lactama es epsilon-capro-
lactama.

5.- Un procedimiento para producir una polia-
mida formadora de fibras.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-
tecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diecisiete hojas escri-
tas a máquina por una sola cara.

25

Madrid,

16 MAYO 1975

P.A.

Alberto de Alzaburu

Por Enter,



14.5.75.
AMC.

