

U.S. Serial 286.629  
P.D. File No. 7700-646 Sp.  
EX-US

18536



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  
1411 Broadway, New York, New York 10018,  
U.S.A., relativa a:

"METODO PARA PREPARAR POLIAMIDAS"

=====

Inventor: Robert Alden Lofquist

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A. nº  
286.629 de fecha 6 septiembre 1972.



MEMORIA DESCRIPTIVA

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a la preparación de una poliamida sintética que forma fibras, polimerizada a partir

5. de ácidos omega-aminocarboxílicos o sus lactamas, que contienen grupos de ácido sulfónico enlazados a la cadena poli

mérica con un grupo alquilo en C<sub>2</sub> ó en C<sub>4</sub> a C<sub>6</sub>, que contienen también grupos de ácido sulfónico enlazados por un núcleo de benceno y que tienen afinidad para los tintes (ca-

10. tiónicos). - - - - -

El nylon 6 teñible con tintes catiónicos se prepara frecuentemente por adición de 50 a 125 kilogramos-moles de la sal sódica de ácido 5-sulfoisoftálico por 10<sup>6</sup> kilogramos-moles de polímero a la lactama, es decir aproximadamente,

15. 0,5 a 1,5 mol por ciento del compuesto de azufre. Para permitir la polimerización a alta viscosidad, deben añadirse de 0,3 a 1,5 mol por ciento de una diamina. Esta dilución de caprolactama por medio de aditivos hace bajar el punto de fusión del polímero. Esta poliamida teñible por ca

20. tiónicos se revela en la patente norteamericana 3.184.436 de Magat y la patente norteamericana 3.389.549 de David. Otro método propuesto es el de la patente norteamericana 3.454.535 de Bodesheim. Bodesheim revela un aditivo enlaza-



do con el esqueleto de la cadena polimérica por un grupo alquilo en C<sub>4</sub> a C<sub>6</sub>. Debe añadirse un ácido dicarboxílico para permitir la polimerización, a fin de obtener poliamidas de alto peso molecular. En la patente norteamericana 3.296.204

- 5. de Caldwell, se utilizan otros ácidos o sales sulfónicos aromáticos como aditivos teñibles por los tintes catiónicos. Sin embargo, en este caso, debe incluirse también un ácido dicarboxílico en los ingredientes de polimerización. El uso del ácido sulfónico o de la sal enlazados con grupos alquilo en C<sub>2</sub> al esqueleto del polímero en la fibra de poliamida se revela en otra solicitud de patente del mismo solicitante. Así, la técnica anterior requiere que se añada o bien un diácido o una diamina para producir un polímero de alto peso molecular. - - - - -

15. RESUMEN DE LA INVENCION

Es un objetivo de esta invención proporcionar la preparación de una poliamida nueva y útil. - - - - -

- 20. Otro objetivo es proporcionar la preparación de una fibra, filamento, película u otro artículo configurado que tenga afinidad para los tintes básicos. - - - - -

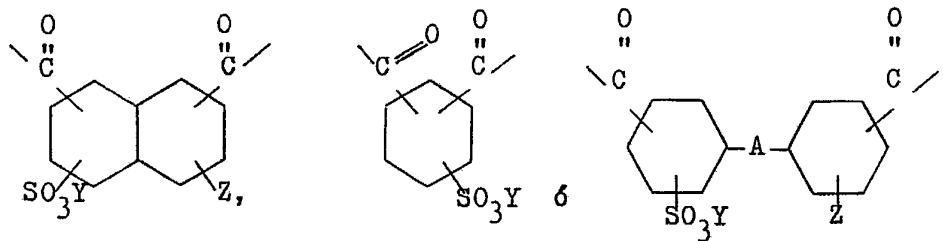
- 25. Otro objetivo de esta invención es proporcionar una poliamida polimerizada a partir de ácidos omega-aminocarboxílicos o sus lactamas con afinidad para los tintes básicos, que tenga un punto de fusión más alto que las poliamidas teñibles por tintes básicos previamente conocidas y ob-



tenidas de caprolactama. - - - - -

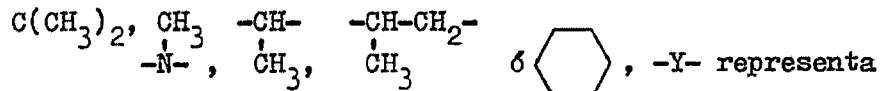
La presente invención proporciona la preparación de una nueva polycarbonamida sintética y lineal que tiene grupos repetitivos amida polimerizados a partir de ácidos omega-aminocarboxílicos o sus lactamas y como parte integrante de la cadena polimérica por lo menos 0,30 y preferentemente de 0,30 a 0,85 mol por ciento (basado en el peso de la polycarbonamida) de unidades de la estructura: - - - - -

5.



en que A es un enlace directo, S, SO<sub>2</sub>, O, CH<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O,

10.



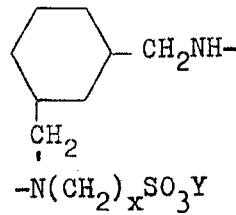
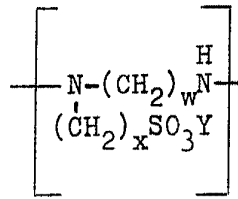
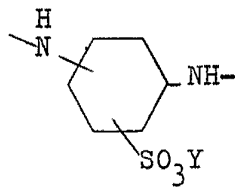
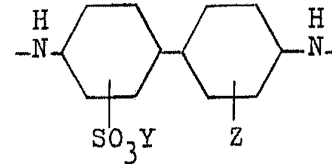
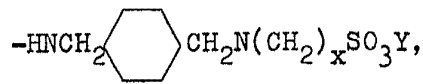
NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ó un miembro de la clase compuesta por un metal del grupo primero o segundo de la tabla periódica, Z representa H ó SO<sub>3</sub>Y, siempre que los dos substituyentes carboxílicos

15.

no estén lo suficientemente próximos para que puedan formarse imidas, tal como sucede con compuestos 1,8-dicarboxinaftaleno, o ácido ortoftálico sulfonado; y por lo menos 0,10 y preferentemente de 0,10 a 0,65 mol por ciento de unidades elegidas del grupo compuesto por unidades de la estructura:

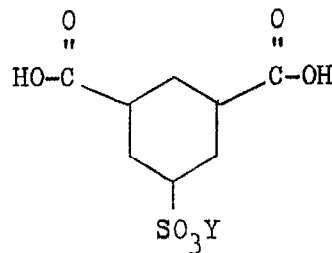
20.

ra: - - - - -



en que  $\underline{x}$  es 2, 4, 5 ó 6, preferentemente 2, y  $\underline{w}$  es de 2 a 12, preferentemente 6 e Y es como se ha definido anteriormente. - - - - -

5. En una preparación típica, el polímero se obtiene por polimerización de los ácidos omega-aminocarboxílicos o de sus lactamas en presencia de una de las estructuras de ácido dicarboxílico indicadas anteriormente, preferentemente

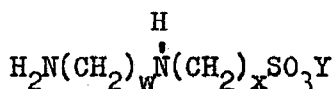


en donde Y es como se ha definido anteriormente, preferente



mente sodio o potasio, y un compuesto diamina indicado anteriormente, preferentemente un compuesto elegido del grupo formado por la sal sódica de N-(2-sulfoetil)-m-xilendiamina o la sal sódica de N-(2-sulfoetil)-p-xililendiamina o de la fórmula: - - - - -

5.



en donde Y, x y w son los definidos anteriormente y x es preferentemente 2, mientras w es preferentemente 6. - - - -

10.

La composición de polimerización puede también contener ácido omega-aminocarboxílico adicional tal como ácido 6-aminohexanoico. - - - - -

Pueden añadirse estabilizantes a la luz y al calor, así como deslustrantes tales como TiO<sub>2</sub>. Las sales de cobre no deben utilizarse como estabilizantes a la luz debido a que decoloran el polímero. - - - - -

15.

La polimerización se realiza por polimerización en fusión, preferentemente a una temperatura de 30-50 grados por encima del punto de fusión de la poliamida. - - - - -

20.

Las cantidades relativas del ácido dicarboxílico y de la diamina deben ajustarse de modo tal que en el polímero extraído y secado la concentración final de amina sea del orden de 12 a 35 y preferentemente de 20-25 equivalentes gramo por 10<sup>6</sup> gramos de polímero. El polímero debe tener



una viscosidad relativa en ácido fórmico de 30-70, un contenido de azufre, en forma de grupos sulfo, de 1600 a 4000 ppm y un exceso de grupos carboxilo sobre grupos amina del orden de 0 a 80 equivalentes gramo por 10<sup>6</sup> gramos de polímero. - - - - -

5.

La polimerización en fusión debe realizarse bajo condiciones libres de oxígeno y debe hacerse pasar una corriente de un gas inerte tal como nitrógeno a través o sobre el material fundido. - - - - -

10. Cuando el polímero ha alcanzado la viscosidad deseada en fusión, se extruye del recipiente de reacción formando una cinta o cabo, se enfría en agua y se corta en grageas. - - - - -

15. Se elimina el monómero no reaccionado del polímero por medio de tres a cinco extracciones con suficiente agua para cubrir las grageas de polímero a una temperatura del orden de 90 a 110°C. - - - - -

20. Se elimina algo de sulfonato durante este proceso de lavado, dependiendo la cantidad del número de lavados y de la temperatura del lavado. - - - - -

El polímero lavado se seca entonces durante 16-24 horas para reducir el contenido de humedad aproximadamente a 0,5-0,9 por ciento en peso. - - - - -

El polímero secado puede entonces configurarse en



filamentos por medio de técnicas convencionales de hilatura. -----

5. Los hilados fabricados con los productos obtenidos según esta invención pueden utilizarse para las aplicaciones textiles usuales tales como, por ejemplo, géneros tricotados y tejidos y alfombras de pelo. -----

10. Sus propiedades físicas se aproximan mucho a las poliamidas que no tienen grupos sulfónicos pendientes. Sin embargo, tienen una notoria afinidad para con los tintes básicos. -----

Son ejemplos de tintes básicos que pueden utilizarse para colorear fibras formadas según la presente invención: -----

- 15. Safranine T C.I. Basic Red 2
- Nabor Blue B C.I. Basic Blue 21
- Astrazon Red BBL C.I. Basic Red 23
- Astrazon Orange 3RL C.I. Basic Orange 27
- Astrazon Blue 5GL C.I. Basic Blue 45

DESCRIPCION DE REALIZACIONES PREFERIDAS

20. Ejemplo 1

Se prepara ácido N-(6-aminohexil)-2-aminoetansulfónico por medio del método descrito en la mencionada solicitud de patente. -----



El ácido diaminosulfónico de este ejemplo se tituló con HCl y se halló que el peso equivalente era 238, comparado con un teórico de 224. El contenido de azufre resultó ser de 13,3%. - - - - -

5. 10,2 gramos del anterior ácido diaminosulfónico se disolvieron en una mezcla de 1520 gramos de caprolactama, 80 gramos de ácido omega-aminocaproico, 0,1644 gramos de una solución acuosa al 50 por ciento de ácido hipofosforoso y 0,0576 gramos de tetrahidrato de cloruro manganoso a 90°C.
10. Se añadió una solución de 4,5 gramos de carbonato sódico en 50 cc de agua destilada y entonces se añadieron también 19,55 gramos de sal sódica de ácido sulfoisoftálico. - - -

15. Esta mezcla se cargó entonces a un reactor agitado de 3 litros. La mezcla se calentó a 255°C durante un período de una hora mientras se mantenía una atmósfera de nitrógeno por encima del líquido. El líquido se agitó durante 3,5 horas adicionales a 255°C. El polímero se extruyó entonces del fondo del reactor, se cortó en grageas cilíndricas de un diámetro de aproximadamente 0,1 pulgadas (aprox., 2,5 mm) y de una longitud de aproximadamente 0,1 pulgadas. El monómero no reaccionado se eliminó del polímero por lixiviación durante 4 veces a 100°C con suficiente agua para cubrir escasamente las grageas. El polímero se secó entonces durante 16 horas a 100-105°C. - - - - -

25. El producto era un polímero incoloro, opaco, de una viscosidad relativa en ácido fórmico de 40,7. El conte-



nido de azufre era de 2450 ppm basado en el peso del polímero. - - - - -

5. El anterior polímero se hiló, se dobló y se estiró a una relación de estiraje de 3,2 en un hilado de 140 filamentos/denier 2100. Los filamentos tenían una sección transversal en Y con una relación de modificación de 3,2. El hilado se tricotó para formar un manguito y se secó por inmersión del mismo durante una hora a una temperatura de 205°F (aprox., 96°C) en un baño tintóreo que tenía la siguiente composición: - - - - -

10.

Uno por ciento (1%) de Hypochem CDL-60 (fabricado por Highpoint Chemical Co., Highpoint, N.C.), - - - - -

Dos por ciento (2%) de Hypochem FND-11 (fabricado por Highpoint Chemical Co., Highpoint, N.C.), - - - - -

15. Medio por ciento (0,5%) de Sevron Blue GCN (C.I. Basic Blue 97) y suficiente fosfato monosódico o fosfato disódico para ajustar el pH a  $7,0 \pm 0,2$ . - - - - -

Los porcentajes de los componentes del baño tintóreo se basan en el peso del género teñido. - - - - -

20. La relación de agua a productos era de 40 a 1. -

La muestra se descrudó entonces a 160°F (aprox., 71°C) en un baño que contenía 1 por ciento de ácido acético y 1 por ciento de Hypochem CDL 60 durante 30 minutos. El



- 6

manguito se tiñó con un azul profundo. Un hilado de control de polycaprolactama, sin ácido sulfoisoftálico ni ácido N-(6-aminohexil)-2-aminoetansulfónico, se tiñe sólo con un tono azul muy claro bajo las mismas condiciones. El punto de fusión del polímero preparado con ambos aditivos como se determina por medio del Differential Thermal Analysis (DTA) fue de 217°C, en comparación con 220°C para el control sin aditivos. - - - - -

Ejemplo 2

10. (Comparativo, Sólo Acido Dicarboxilsulfónico)

32,5 gramos de sal sódica de ácido sulfoisoftálico, 12,2 gramos de metaxililendiamina, 0,1644 gramos de una solución al 50% de ácido hipofosforoso, 0,0576 gramos de tetrahidrato de cloruro de manganeso y 80 gramos de ácido omega-aminocaproico se disolvieron en 1520 gramos de caprolactama a 90°C. La mezcla se cargó en un reactor, se polimerizó, se lixivió y se secó e hiló en un hilado de sección transversal en Y de la manera descrita en el Ejemplo 1. El hilado tenía una viscosidad relativa en ácido fórmico de 58,2. El contenido de azufre fue de 2590 ppm. El punto de fusión DTA fue de 214°C. - - - - -

El hilado se tricotó para formar un manguito y el manguito se tiñó en un baño competitivamente con un trozo del manguito descrito en el Ejemplo 1, de igual peso. La composición del baño tintóreo, las condiciones de teñido y



el descrudado fueron como se ha descrito en el Ejemplo 1. -

Los dos manguitos se tiñeron aproximadamente a la misma profundidad de tono. - - - - -

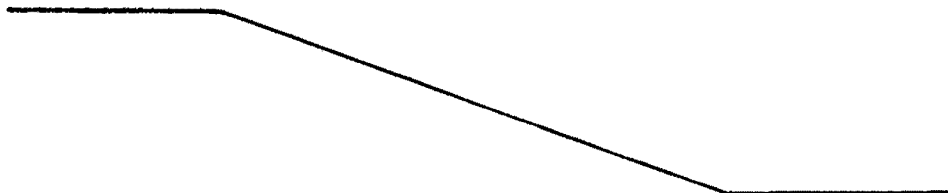
Ejemplo 3

5. Se preparó una segunda carga de ácido N-(6-aminohexil)-2-aminoetansulfónico por medio del método descrito en la mencionada solicitud de patente. - - - - -

El material tenía un peso equivalente de 235 y contenía 13,0% de azufre. - - - - -

10. Este material se utilizó para preparar hilados teñibles con tintes catiónicos según el método descrito en el Ejemplo 1. - - - - -

15. Se prepararon polímeros utilizando las mismas cantidades de caprolactama, ácido omega-aminocaproico, ácido hipofosforoso y tetrahidrato de cloruro manganoso pero diferentes cantidades de ácido N-(6-aminohexil)-2-aminoetansulfónico, sal sódica de ácido 5-sulfoisoftálico y bicarbonato sódico. Las viscosidades relativas en ácido fórmico, con lixiviación y secado, los contenidos de azufre y las distintas cantidades de sulfonatos se indican a continuación: - -





	<u>Acido N-(6-amino hexil)-2-amino- etansulfónico</u>	<u>Sal sódica de ácido 5-sulfo isoftálico</u>	<u>NaHCO<sub>3</sub></u>	<u>FAV*</u>	<u>ppm Azufre</u>	<u>P.F.</u>
	10,4	20,87	3,71	56,1	2630	217 <sup>o</sup>
5.	11,5	22,20	4,12	50,7	2431	217 <sup>o</sup>
	14,0	25,00	5,02	49,9	3111	216 <sup>o</sup>
	17,1	28,60	6,13	43,8	3394	216 <sup>o</sup>

\* viscosidad en ácido fórmico

\*\* punto de fusión.

10. Estos polímeros se hilaron, se doblaron y se estiraron como se ha descrito en el Ejemplo 1. Los hilados se tricotaron en manguitos y se tiñeron competitivamente en un baño tintóreo que tenía la misma composición que la descrita en el Ejemplo 1. Todos los hilados se tiñeron aproximadamente con la misma profundidad de tono pero los dos últimos lo hicieron de forma algo más oscura que los dos primeros.
- 15.

#### Ejemplo 4

20. Se preparó una muestra de ácido N-(6-aminohexil)-2-aminoetansulfónico y se observó que tenía un peso equivalente de 221,6 y un contenido de azufre de 14,4 por ciento.

25. 12,33 gramos del ácido diaminosulfónico anterior, 24,02 gramos de ácido 5-sulfoisoftálico y 4,0 gramos de bicarbonato potásico se añadieron a una mezcla de 80 gramos de ácido omega-aminocaproico, 0,0576 gramos de tetrahidrato de cloruro manganoso y 0,1644 gramos de ácido hipofosforoso



acuoso al 50 por ciento en 1520 gramos de caprolactama a 90°C. La mezcla se polimerizó como se ha descrito en el Ejemplo 1. - - - - -

5. El polímero resultante, después de la extracción de monómero y del teñido, tenía una viscosidad relativa en ácido fórmico de 46,8, un punto de fusión de 216° y un contenido de azufre de 3000 ppm. - - - - -

El polímero era incoloro y opaco. - - - - -

Ejemplo 5

10. (Comparativo, Solamente Aditivo de Acido Diaminosulfónico)

15. 33,35 gramos de ácido N-(6-aminohexil)-2-aminoetan sulfónico que tenía un peso equivalente de 238 por titulación con HCl, 31,15 gramos de ácido acelaico, 14 gramos de bicarbonato sódico y 50 cc de agua se añadieron a una mezcla de 80 gramos de ácido omega-aminocaproico, 0,0576 gramos de tetrahidrato de cloruro manganoso y 0,1644 gramos de ácido hipofosforoso acuoso al 50 por ciento en 1520 gramos de caprolactama a 90°C. La mezcla se polimerizó como en el Ejemplo 1. - - - - -

20. El polímero resultante, después de extracción de monómeros y de teñido, tenía una viscosidad relativa en ácido fórmico de 46,3 y un contenido de azufre de 2353 ppm de azufre. El punto de fusión DTA, obtenido por el mismo proceso que en los Ejemplos 1, 2, 3 y 4, fue de 214°C. - - - - -



DISCUSION

La combinación de aditivos de esta invención proporciona por lo menos tres beneficios: - - - - -

5. 1. No es preciso añadir ni ácido dicarboxílico ni diamina para fomentar una alta formación de polímero. -

10. 2. El punto de fusión del polímero es suficientemente alto para permitir el tratamiento a altas temperaturas del hilado como sucede a través de un chorro de vapor para rizarlo a altas velocidades, lo que no puede alcanzarse con ninguno de los aditivos por sí mismo. Compárense los Ejemplos 2 y 5 con los Ejemplos 1, 3 y 4, con respecto a los puntos de fusión. - - - - -

15. 3. El coste de los materiales, cuando se utiliza la combinación de aditivos, es inferior que cuando se utilizan solos para lograr el mismo nivel de puntos de tinte debido a que se elimina un compuesto tal como hexametilendiamina (usada con el aditivo de ácido dicarboxílico-sulfonato) o el ácido acelaico (utilizado con el aditivo de diamina-sulfonato). - - - - -

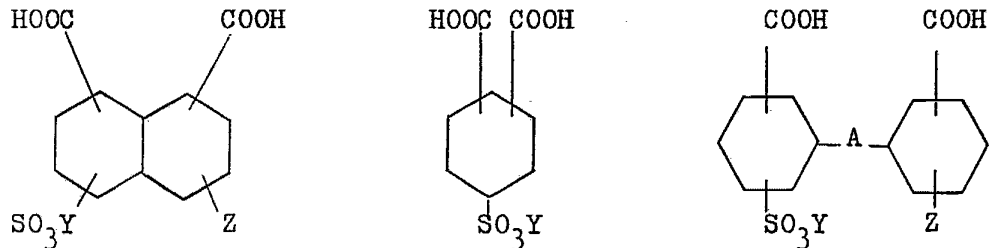
20. N O T A


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

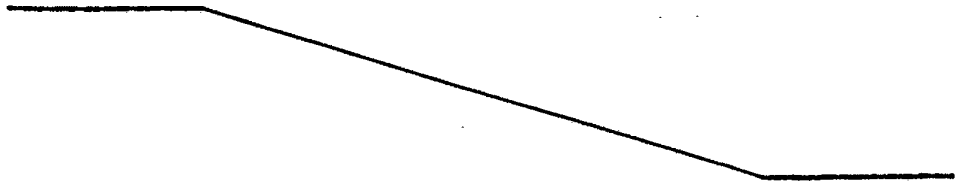


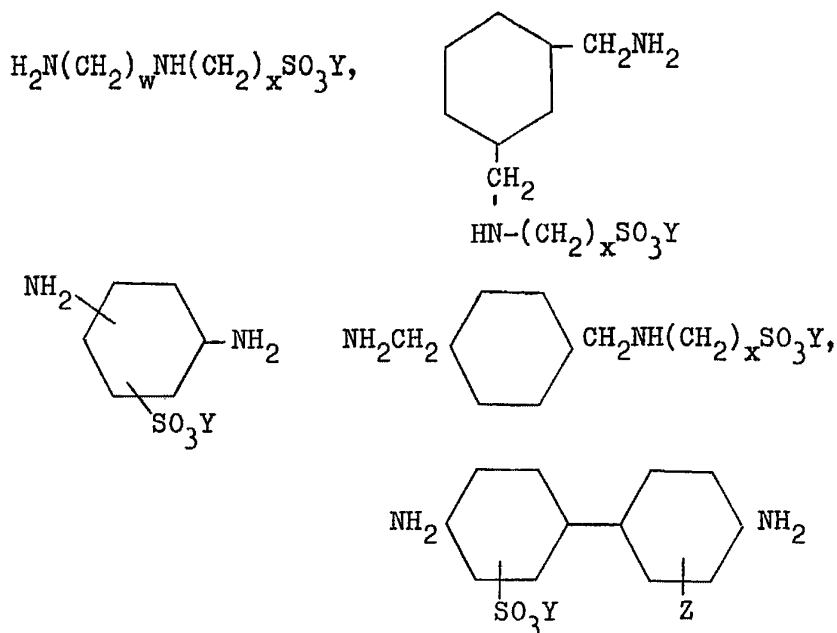
REIVINDICACIONES

- 1.- Método para preparar poliamidas, particularmente para preparar una policarbonamida sintética y lineal teñible por tintes catiónicos, caracterizado por polimerizarla a partir de ácidos omega-aminocarboxílicos o sus lactamas por adición a dicha policarbonamida, antes de su polimerización, de aproximadamente 0,30 a aproximadamente 0,85 mol por ciento, basado en el peso de la policarbonamida, de un compuesto elegido del grupo formado por: - - - - -
- 5.



10. en que Y es  $\text{NH}_4^+$  ó un metal del grupo primero o segundo de la tabla periódica, A es un enlace directo, O,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{OCH}_2\text{CHO}$ ,  $\text{SO}_2$ , S,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\begin{matrix} \text{-N-} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ ,  $\begin{matrix} \text{-CH-} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ ,  $\begin{matrix} \text{-CHCH}_2\text{-} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$  ó , Z es  $\text{SO}_3\text{Y}$  ó H, siempre que los dos substituyentes carboxílicos no estén lo suficientemente próximos para que puedan formar imidas y de aproximadamente 0,10 a aproximadamente 0,65 moles por ciento de un compuesto de la estructura - - - - -
- 15.





en que w es 2 a 12 y x es 2, 4, 5 ó 6 y luego polimerizar dicha policarbonamida bajo condiciones normales. - - - - -

5. 2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho polímero se hila además en filamentos para formar un hilado teñible por tintes catiónicos. - - - - -

3.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque x es 2 y w es 6. - - - - -

4.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha policarbonamida es policaprolactama. - - -

10. 5.- Método para preparar poliamidas, particularmente una policaprolactama teñible por tintes catiónicos, caracterizado por añadir, antes de la polimerización, peque



5. fias cantidades, de aproximadamente 0,30 a aproximadamente 0,85 moles por ciento basado en el peso de policaprolactama, de sal de ácido sulfoisoftálico y de aproximadamente 0,10 a aproximadamente 0,65 moles por ciento de sal de ácido N-(6-aminohexil)-2-aminoetansulfónico y una cantidad principal de caprolactama, polimerizar entonces dicha caprolactama y dichas pequeñas cantidades, siendo dicha sal una sal amónica o de metal del primero o del segundo grupos de la tabla periódica. - - - - -

10. 6.- Método según la reivindicación 5, caracterizado porque dichas sales metálicas son sales sódicas. - - -

15. 7.- Método según la reivindicación 5, caracterizado porque por lo menos una de dichas sales se forma in situ por adición a la caprolactama de un compuesto elegido del grupo formado por un carbonato, bicarbonato o hidróxido de amonio, sodio, potasio, litio o calcio. - - - - -

8.- Método según la reivindicación 7, caracterizado porque dicha caprolactama se hila además en filamentos para formar hilo teñible por tintes catiónicos. - - - - -

20. 9.- "METODO PARA PREPARAR POLIAMIDAS". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de diecinueve hojas, foliadas y



mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID, 6 SET. 1973

P. A. M. CURELL SUÑOL

maf.