

S-71-310  
EX-US-II

Int. Cl.<sup>2</sup> C08G; 001F

nº 431.926

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:

**CONCEDIDA**  
SUN VENTURES, INC.

entidad norteamericana, domiciliada en

-9 DIC. 1976

240 Radnor-Chester Road, St. Davids, Pen-  
silvania 19087, U.S.A., relativa a:

"MEJORAS EN LOS PROCEDIMIENTOS RELATIVOS  
A COPOLIMEROS DE BLOQUES"

=====

Inventor: Robert M. Thompson

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A., nº  
418.524 de fecha 14 noviembre 1973.

MEMORIA DESCRIPTIVA

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Es conocido que ciertas poliamidas importantes comercialmente, tales como el nylon-6, tienen excelentes propiedades físicas en muchos aspectos. Sin embargo, para ciertos géneros de aplicación textil y productos similares preparados de tales nylons son algo deficientes por lo que se refiere a la absorción de humedad. Esta característica es importante debido a que según la Encyclopedia of Polymer Science & Technology, Vol. 10, sección "Polyamide Fibers", la absorción de humedad determina el rápido secado, los factores de comodidad, la facilidad y el coste del teñido y la "mano" o "tacto" del género. Para superar esta deficiencia de absorción de humedad se han hecho muchos intentos pero, hasta la fecha, ninguno ha sido comercialmente afortunado. -----

Se revela aquí la preparación y uso de un nuevo copolímero de bloques que puede convertirse en una fibra que tiene propiedades de absorción de humedad similares a las del algodón, que constituye la presente norma comercial de comparación. Este nuevo copolímero de bloques está compuesto por cierta poliamida y por cierta poli(dioxa-amida).

5. Sorprendentemente, la incorporación de cierta poli(dioxa-  
-amida) en cierta poliamida no afecta adversamente las muy  
deseables propiedades, para constituir fibras, de la polia  
mida y mejora además substancialmente su propiedad de ab-  
sorción de humedad. Además, el copolímero puede dotarse de  
la forma deseada por extrusión, moldeo de inyección y otros  
métodos bien conocidos de conformación de los termoplásti-  
cos. - - - - -

10. De manera general, los copolímeros que tienen la  
función amida, es decir  $\begin{matrix} \text{H} & \text{O} \\ | & || \\ -\text{N}- & \text{C}- \end{matrix}$ , pueden formarse por fusión  
de dos poliamidas. Así, cuando se mezclan dos poliamidas  
diferentes y se calientan por encima de sus puntos de fu-  
sión, forman copolímeros. Este proceso es también conocido  
como "mezclado con fusión". Sin embargo, el tiempo en que  
15. los polímeros se mantienen a una temperatura superior a sus  
puntos de fusión tiene un profundo efecto sobre la estruc-  
tura resultante. Cuando empieza el mezclado a elevada tem-  
peratura, la masa es una mezcla física de dos compuestos  
diferentes pero, gradualmente, a medida que sigue el calen-  
tamiento, la mezcla se convierte en un copolímero caracte-  
20. rizado como copolímero "de bloques". Sin embargo, si prosi-  
gue el mezclado y el calentamiento, disminuye la longitud  
de los "bloques" y aparecen secuencias "alternantes". Si  
el mezclado y el calentamiento tienen lugar durante un tiem-  
25. po suficiente, desaparecen todos los "bloques" y sólo exis-  
ten secuencias "alternantes". Actualmente no se conoce for-  
ma directa alguna de determinar las secuencias de cadena

de tal polímero, pero existen métodos indirectos que se revelan en detalle a continuación. La descomposición controlada de tal copolímero proporcionará todos los componentes identificables que constituyen el copolímero pero no indicará las secuencias. - - - - -

5.

Como se infiere de la exposición anterior, las expresiones "de bloques" y "alternantes" pueden aplicarse erróneamente con facilidad. - - - - -

10.

Sin embargo, facilita la caracterización de un polímero y/o copolímero el considerar sus materiales de partida y los métodos utilizados para preparar los polímeros. Así, por ejemplo, si se trata adecuadamente caprolactama

$\left[ \text{CO}(\text{CH}_2)_5\text{NH} \right]$  el polímero resultante es  $\text{HO} \left[ \text{CO}(\text{CH}_2)_5\text{NH} \right]_n \text{H}$  ó, alternativamente, nylon-6. El último puede denominarse ho-

15.

homopolímero. Así, el último es una molécula en forma de cadena compuesta por unidades repetitivas (monoméricas). Por analogía, un copolímero está compuesto por dos unidades monoméricas, es decir que cada unidad monomérica podría por sí misma formar un homopolímero. Así, por ejemplo, un copo-

20.

límero de butadieno-estireno está compuesto por butadieno, que podría formar un homopolímero de butadieno, y por estireno, que podría formar un homopolímero de estireno, y el copolímero de butadieno(a)-estireno(b) podría tener una se-

25.

cuencia alternante. La secuencia podría ser una estructura "-abababab-". Esta última tiene una disposición alternante regularmente. Otras posibles disposiciones de copolímeros

- alternantes son "aleatorias", es decir -cdcdcdccccddcdcdcc-, y de "secuencia corta", es decir -eefffeefffeefffee-. Son ejemplos de tales copolímeros alternantes los siguientes:
- El Chemical Abstract 88764f, Vol. 70, 1969 (patente japonesa 28.837/68) revela un copolímero alternante que tiene propiedades de retención de humedad, preparado a partir de la combinación de (a) sal de bis(alfa-aminopropoxi)etano (denominado también 30203) y ácido adípico y (b) la caprolactama monómero. La patente británica 1.169.276 revela un copolímero alternante que tiene mejores propiedades hidrófilas, preparado a partir de la combinación de (a) sal (I) de  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{-O-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-O-(CH}_2)_3\text{NH}_2$  y ácido adípico y (b) la caprolactama monómero; también revela un copolímero alternante de la mencionada sal (I) y de adipato de hexametildiamonio  $\text{[H}_3^+\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{COO]}^-$ , denominado también "sal de nylon-6,6". El Chemical Abstract 4514h, vol. 49, 1955, revela un copolímero alternante preparado de (a) sal (II) de  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{-O-(CH}_2)_4\text{-O-(CH}_2)_3\text{-NH}_2$  y ácido adípico y (b) sal de nylon-6,6. La sal (II), al calentarse, forma un material de color crema; tal coloración perjudica su utilidad cuando se requiere claridad. La patente U.S. 3.522.329 revela un copolímero alternante preparado de (a) sal de diamina de óxido de polietileno  $\text{[HOCH}_2\text{CH}_2(\text{O-CH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH]}$  y ácido adípico y (b) épsilon-caprolactama (denominada también "caprolactama"). La patente U.S. 3.514.498 revela un copolímero alternante preparado de (a) sal de diamina de óxido de polietileno y ácido adípico y (b) épsilon-caprolactama. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- Puede originarse un copolímero de bloques cuando se trata adecuadamente una mezcla de polímero "A" y de polímero "B", ambos de los cuales contienen amidas. Así, el copolímero resultante de bloques contiene cadenas relativamente largas de una composición química particular, estando separadas las cadenas por un polímero de composición química diferente; lo que se indica esquemáticamente así: 

A	B	A
---	---	---

.
- Un copolímero de bloques puede también contener cadenas relativamente largas de una composición química particular pero en este tipo las cadenas están separadas por un "grupo de acoplamiento" de bajo peso molecular, lo que se indica esquemáticamente así: 

A	B	A
---	---	---

. Dentro de cada una de las mencionadas cadenas poliméricas, es decir A y/o B, puede existir un homopolímero o un copolímero alternante. Son ejemplos de algunos de estos polímeros los siguientes: La patente U.S. 3.514.498, mencionada previamente, revela también un copolímero (alternante) de bloques, preparado a partir de dos polímeros, (a) un polímero que resulta de la sal de diamina de óxido de polietileno y ácido adípico y épsilon-caprolactama y (b) poli-épsilon-capramida (nylon-6). La patente U.S. 3.549.724 revela también un copolímero (alternante) de bloques preparado a partir de (a) polímero preparado a partir de adipato diamónico de óxido de polietileno y épsilon-caprolactama y (b) nylon-6,6. La patente U.S. 3.160.677 revela un copolímero de bloques preparado de (a) un polímero preparado de oxalato de dibutilo  $\left[ \text{COOC}_4\text{H}_9 \right]_2$  y una diamina y (b) policaprolactama. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

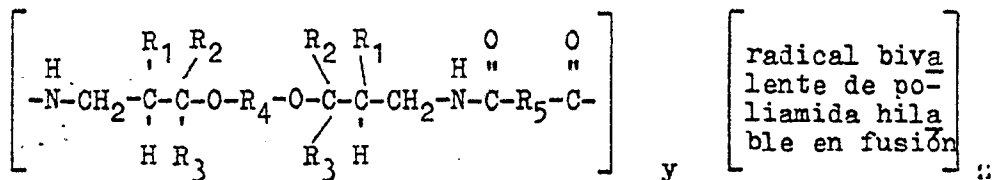
Contrariamente a las previsiones basadas en la técnica anteriormente expuesta, se ha hallado ahora que es posible preparar una composición que comprende un copolímero de bloques de poliamida y poli(dioxa-amida) que tiene una absorción de humedad equivalente a la del algodón. Además, las fibras del copolímero tienen propiedades generales substancialmente equivalentes a las de los nylons tales como el nylon-6. -----

Resumen de la invención

10. La presente invención reside en la preparación y uso de una nueva composición. Esta nueva composición tiene utilidad como fibra y como otros artículos. La composición es un copolímero de bloques de cierta poliamida y de cierta poli(dioxa-amida). La porción poliamida de la molécula es un radical bivalente de una poliamida hilable en fusión.

15. La porción poli(dioxa-amida) de esta molécula contiene un doble enlace oxígeno, es decir -R-O-R-O-R-, y un enlace amida, es decir  $\begin{matrix} \text{H} & \text{O} \\ | & || \\ -\text{N} & -\text{C}- \end{matrix}$ . La siguiente fórmula estructural repetitiva representa la composición preparada y utilizada según esta invención: -----

20.



en la cual -----

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> se eligen del grupo compuesto por H, alquilos con C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> e isoalquilos con C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, - - - - -

5. R<sub>4</sub> se elige del grupo compuesto por alquilenos con C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> e isoalquilenos con C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, - -

R<sub>5</sub> se elige del grupo compuesto por alquilenos con C<sub>0</sub>-C<sub>10</sub> e isoalquilenos con C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, - -

e - - - - -

10. y = 2-100  
z = 2-150

El peso molecular del copolímero es de unos 5.000-100.000.-

Descripción

15. Como se ha indicado anteriormente, una porción de la nueva composición es un polímero hilable en fusión. La expresión "hilable en fusión" se refiere a un proceso en el cual el polímero, una poliamida, se calienta por encima de su temperatura de fusión y, mientras está fundido, se fuerza a través de una tobera de hilar o hilera. Esta última es una placa que contiene de uno a muchos millares de orificios, a través de los cuales se fuerza el polímero fundido bajo presión. El polímero fundido es un filamento continuo y, según el número de los orificios, pueden formarse muchos filamentos al mismo tiempo. Los filamentos fundidos.

20.

se enfrían, se solidifican, se hacen converger y finalmente se recogen en una bobina. Esta técnica se describe con mayor detalle en la Encyclopedia of Polymer Science & Technology, Vol. 8, "Man-Made Fibers Manufacture". - - - - -

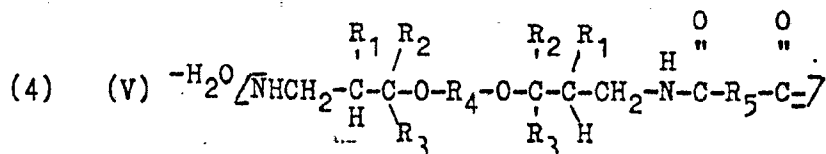
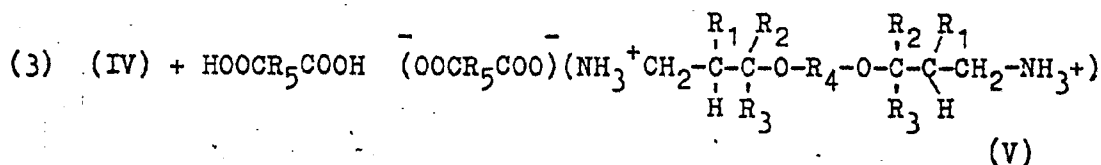
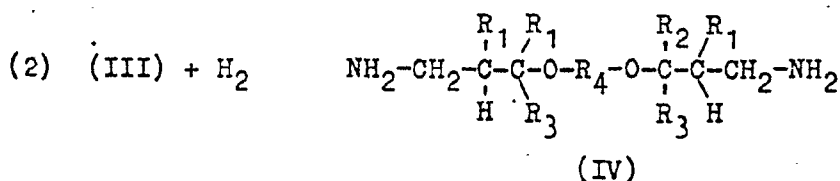
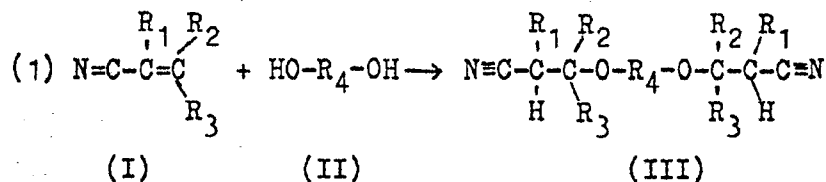
5. Si se extruye una sola fibra, como en el caso en que se destina al tricotado de calcetería, el producto se denomina "monofilamento". Cuando el producto debe convertirse en género por tricotado o por tejido, el número de monofilamentos es del orden de 10-100. Tal producto se conoce como "hilo multifilamento". Los hilados o hilos para la aplicación industrial, tales como para la fabricación de cuerdas para neumáticos, contienen usualmente desde varios centenares a un millar o más de filamentos. Cuando las fibras se utilizan para constituir un hilo retorcido, es decir un hilo formado por retorcido conjunto de cortas longitudes de fibras, como sucede en la técnica del algodón, el número de orificios puede ascender a decenas de millares. El material extruido se corta a trozos de una longitud del orden de 1-5 pulgadas (aprox., 25 a 125 mm) para producir fibra "cortada". Esta fibra cortada se convierte en hilo retorcido de la misma manera que el algodón. El polímero preparado y utilizado según la presente invención puede serlo en las formas mencionadas por medio de los varios métodos que se revelan en la presente. - - - - -
- 10.
- 15.
- 20.

25. Además, los polímeros preparados y utilizados según la presente invención pueden emplearse para preparar géneros no tejidos. Los "géneros no tejidos" designan un material

utilizado como género fabricado sin tejer y, en particular, que tiene fibras textiles aglomeradas o estratificadas conjuntamente por resina, caucho o plástico adhesivos o afieltradas conjuntamente bajo presión. Se describen con detalle muchos de tales métodos en Manual of Nonwovens, Prof. Dipl-Ing y Dr. Radko Krema, Textile Trade Press, Manchester, Inglaterra. -----

Las poliamidas que son cristalizables y que tienen por lo menos una diferencia de 30°C entre el punto de fusión y la temperatura a la que el polímero fundido sufre descomposición pueden hilarse en fusión. Son ejemplos de poliamidas hilables en fusión los siguientes: nylon-6,10 [Poli(hexametilensebacamida)]; nylon-6 [Poli(pentametilen-carbonamida)]; nylon-6,6 (hexametilenadipamida); nylon-11 [Poli(decametilencarbonamida)]; MXD-6 [Poli(metaxilenadipamida)]; PACM-9 [Bis(para-aminociclohexil)metanacelamida]; PACM-10 [Bis(para-aminociclohexil)metansebacamida] y PACM-12 [Bis(para-aminociclohexil)metandodecanoamida]. Otras poliamidas se indican en la Encyclopedia of Polymer Science & Technology, Vol. 10, sección "Polyamide Fibers", tabla 12. Los métodos para preparar estas poliamidas son bien conocidos y se hallan descritos en numerosas patentes y revistas.

La porción poli(dioxa-amida) de la composición puede prepararse por medio del siguiente esquema generalizado: -----



- La reacción (1) se denomina frecuentemente "cianoetilación", particularmente cuando  $R_1=R_2=R_3=H$ ; estas R pueden también ser alquilos con  $C_1-C_{10}$  o isoalquilos con  $C_3-C_{10}$ .  $R_4$  puede ser uno de los siguientes: alquileno con  $C_1-C_{10}$  e isoalquileno con  $C_3-C_{10}$ . La reacción (2) es una hidrogenación. La reacción (3) es la reacción entre un diácido y una diamina que origina una sal.  $R_5$  puede ser uno de los siguientes: alquileno con  $C_0-C_{10}$  e isoalquileno con  $C_3-C_{10}$ . La reacción (4) se denomina frecuentemente "polimerización de condensación". En este caso, la unidad repetitiva contiene unos pocos átomos menos que el monómero y, necesariamente, el peso molecular del polímero formado es inferior que la suma de los pesos moleculares de todas las

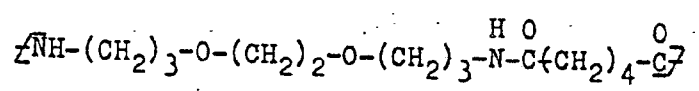
5. unidades monoméricas originales que se combinaron en la reacción para formar la cadena polimérica. Son ejemplos de alquilos con C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> el metilo, el propilo, el butilo, el pentilo, etc.; son ejemplos de los isocalquilos con C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> el isopropilo, el isobutilo, el isopentilo y similares. Son ejemplos de los alquilenos con C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> los siguientes: el metileno, el dimetileno, el trimetileno y similares; son ejemplos de isocalquilenos con C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> los siguientes: el metiltrimetileno, el 2-metiltetrametileno y similares. - - -

10. Una variante de las reacciones (1) y (2) de preparación se revela también en el Chemical Abstracts 3935K, Vol. 71 (1969), patente sudafricana 6.704.646. - - - - -

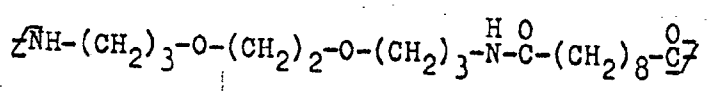
Los ejemplos de HO-R<sub>4</sub>OH de la reacción (1) son como sigue: etilenglicol, propilenglicol y trimetilenglicol.

15. Los ejemplos de HOOC-R<sub>5</sub>COOH de la reacción (3) son como sigue: oxálico, malónico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, acelaico, sebácico, undecanodioico, alfa, beta-dietilsuccínico y alfa-metil-alfa-etilsubérico. - - -

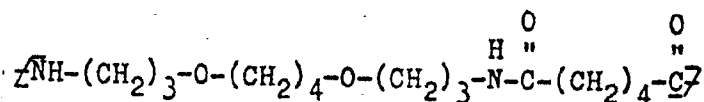
20. Los ejemplos de polímero de poli(dioxa-amida) que pueden prepararse en el esquema generalizado anteriormente mencionado son los siguientes: - - - - -



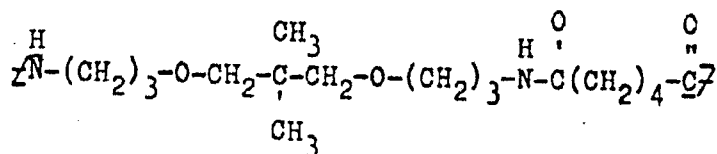
poli(4,7-dioxadecametilenadipamida), también 30203-6 - - -



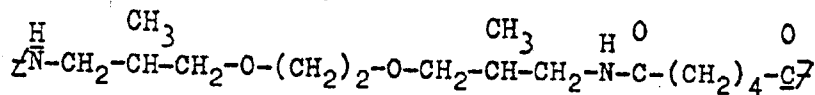
poli(4,7-dioxadecametilensebacamida), también 30203-10 - -



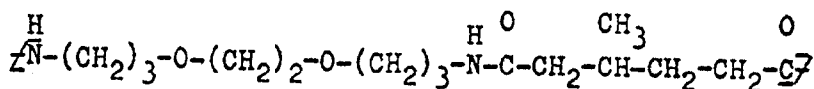
poli(4,9-dioxadodecametilenadipamida), también 30403-6 - -



poli(4,8-dioxa-6,6-dimetilundecametilenadipamida) - - - -



5. poli(4,7-dioxa-2,9-dimetildodecametilenadipamida) - - - -



poli(4,7-dioxadecametilen-2-metiladipamida) - - - - - - - -

- Los polímeros preparados y utilizados según la presente invención pueden también contener un antioxidante, tal como 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-diterciaributil-4-hidroxibencil)benceno. Son satisfactorias pequeñas cantidades de antioxidante, por ejemplo 0,5 por ciento en peso; sin embargo, puede utilizarse, también satisfactoriamente, tan poco como 0,01 por ciento en peso o tanto como 2,0 por ciento en peso. Pueden utilizarse antioxidantes distintos del mencionado anteriormente. El antioxidante se mezclará en general en combinación con los dos polímeros antes del mezclado con fusión. Pueden también incorporarse otros adi
- 10.
- 15.

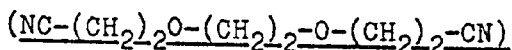
tivos usuales para las poliamidas tales como deslustrantes y/o estabilizadores a la luz. - - - - -

Ejemplos

Lo siguiente describe cómo se prepararon los dis-

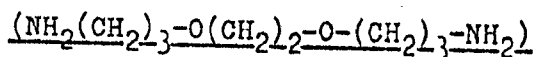
5. tintos nuevos polímeros y sus precursores y la influencia de ciertas variables sobre sus propiedades. También se indican los resultados en polímeros comparativos. - - - - -

1. Preparación de 1,2-bis(beta-cianoetoxietano)



10. En un reactor de vidrio de 5 litros, con doble pared (para la refrigeración con agua), con una descarga inferior y un grifo, se introdujeron 930 gramos (15 moles) de etilenglicol y 45,6 gramos de disolución acuosa de KOH al 40%. Se añadieron entonces unos 1620 gramos (30,6 moles) de
15. acrilonitrilo (NC-CH=CH<sub>2</sub>), gota a gota, con agitación y con un caudal tal que la temperatura se mantuviera por debajo de 35°C. Después de acabada la adición, la mezcla se agitó durante otra hora y se dejó reposar durante la noche. La mezcla se neutralizó entonces a un pH de 7 por medio de la
20. adición de HCl 6 molar. Después de triple lavado con una disolución saturada de NaCl, el producto se separó de la capa acuosa, se secó sobre CaCl<sub>2</sub> y se hizo pasar a través de una columna de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para asegurarse de que se habían eliminado todos los materiales básicos. El rendimiento obtenido fue del 90% del teórico. - - - - -
- 25.

2. Preparación de 4,7-dioxadecametildiamina



5. En un reactor de hidrogenación, de 800 mililitros, se introdujeron 150 gramos de 1,2-bis(beta-cianoetiloxieta  
no), 230 mililitros de dioxano y unos 50 gramos de Co Raney. Después de purgar el aire, el reactor se presurizó con hidrógeno hasta 2000 psi (aprox., 140 kg/cm<sup>2</sup>) y se calentó a 110°C. Cuando el hidrógeno se consumió, se añadió más hidrógeno hasta que la presión permaneció constante. Con el  
10. enfriamiento, se alivió la presión y se filtró el catalizador. El dioxano se eliminó por destilación atmosférica. La mezcla restante se destiló por medio de una unidad de destilación de banda giratoria de 3 pies (aprox., 0,9 m). La diamina destiló a 123-124°C y a 3,75 mm Hg. Se obtuvieron  
15. unos 98 gramos de material puro al 99,95%. El material puede denominarse "diamina 30203". - - - - -

3. Preparación y polimerización de poli(4,7-dioxadecametilenadipamida) (30203-6)

20. A una disolución de 41,50 gramos de ácido adípico, disueltos en una mezcla de 250 mililitros de isopropanol y 50 mililitros de etanol, se le añadieron, con agitación, 50 gramos de la diamina 30203 disueltos en 200 mililitros de isopropanol. Tuvo lugar una reacción exotérmica. Con el enfriamiento cristalizó de la disolución una sal polimérica.  
25. La sal se recogió en un embudo Buchner y luego se recristalizó de una mezcla de 400 mililitros de etanol y 300 mili-

litros de disolución de isopropanol. El producto, secado al vacío durante la noche a 60°C, tuvo un punto de fusión de 182°C y el pH de una solución al 1% fue de 6,9. Se obtuvieron 85 gramos (rendimiento del 92% del teórico) de la sal. - - - - -

5.

Unos 40 gramos de la sal polimérica se introdujeron en un tubo de polímero "D" de vidrio con gruesas paredes. Entonces se estranguló el cuello del tubo para cerrarlo y se purgó 5 veces de aire por evacuación y llenado con nitrógeno. Finalmente, el tubo se calentó en un bloque de aluminio durante 2 horas a 200°C. Después de enfriar, se rompió la punta del tubo y la porción restante se dobló con un ángulo de 45° por calentamiento y luego se conectó a un colector y se purgó de aire con ciclos de nitrógeno-vacío. Los tubos se calentaron a 222°C bajo nitrógeno a presión atmosférica durante 6 horas utilizando baños de vapor de salicilato de metilo. Con el enfriamiento, los tubos se rompieron y el tapón polimérico se trituró a trozos de un tamaño de 1/8" (aprox., 3,1 mm). Los polímeros resultantes tenían viscosidades inherentes del orden de 0,9 a 1,1 en una disolución de metacresol. - - - - -

10.

15.

20.

#### 4. Mezclado con fusión de polímeros

Se introdujeron cantidades adecuadas de polímero 30203-6 y de nylon-6 secos en un gran tubo de ensayo que tenía dos aberturas en el tapón de caucho. Las aberturas eran para un agitador helicoidal y una entrada de nitrógeno. El reci

25.

5. piente se purgó de aire. Después de llenar el recipiente con nitrógeno, se calentó utilizando un baño adecuado de líquido-vapor. La mezcla de los dos polímeros se agitó con el agitador helicoidal movido por un motor de aire durante el tiempo requerido. Antes de dejar que el polímero fundido se enfriara, el agitador se levantó para drenar el polímero. Después de la solidificación, el material se rompió y se secó para la hilatura. - - - - -

5. Hilatura y estiraje del polímero

10. Después de la mencionada mezcla con fusión el polímero se introdujo en un aparato de microhilatura compuesto por tubo de acero inoxidable (diámetro exterior 5/8" x 12" - aprox., 16 mm x 305 mm) con un capilar de 0,037" (aprox., 0,94 mm). El tubo se calentó con un baño de vapor a la temperatura compatible con el polímero. De manera general, se calentó a unos 245°C. Se hizo pasar nitrógeno a través del polímero hasta que el polímero se fundió y se cerró el tubo capilar. Después de que el polímero se hubo fundido completamente y de que se hubo alcanzado una temperatura uniforme (unos 30 minutos), se aumentó la presión de nitrógeno en unas 30-50 psig (aprox., 2,1 - 3,5 kg/cm<sup>2</sup>) (según la viscosidad del polímero fundido) para extruir el polímero. - -

25. Debido a la naturaleza de este aparato, no podía proveerse de un sistema de filtro para eliminar las partículas del polímero fundido. Esto proporcionó polímeros de hilatura que eran propensos a formar partículas de gel, como

nylon-6,6, difíciles de hilar continuamente. - - - - -

5. La fibra, cuando dejó el tubo, se estiró en una serie de rodillos y se bobinó en una bobina. El primer rodillo o rodillo de alimentación se desplazaba a 35 pies/min (aprox., 10,5 m/min). El filamento se arrolló 5 veces alrededor de ésta. Después de cruzar una tubería caliente mantenida a unos 50°C, el filamento se arrolló alrededor del segundo rodillo o rodillo de estiraje (5 veces) cuya velocidad variaba según la relación de estiraje requerida
10. (130-175 pies/min - aprox., 39-52,5 m/min). A diferencia de lo que sucede con los rodillos comerciales de estiraje, la fibra tendía a desgastarse, esto es, la fibra saliente rozaba contra la fibra entrante. Esto hizo difícil la obtención de relaciones de estiraje superiores. El tercer
15. rodillo tenía una bobina que podía extraerse y que era accionada a una velocidad ligeramente inferior que el rodillo de estiraje. - - - - -

20. La relación de estiraje indica la relación de la velocidad del segundo rodillo o rodillo de estiraje con respecto a la velocidad del primer rodillo o rodillo de alimentación. Así, si el segundo rodillo estaba desplazándose a 175 pies por minuto (aprox., 52,5 m/min) y el primer rodillo a 35 pies por minuto (aprox., 10,5 m/min), la relación de estiraje era 5 (175/35). Esta diferencia de velocidades
25. de los rodillos estira la fibra. El estiraje orienta las moléculas, es decir que las coloca en un solo plano que corre en la misma dirección que la fibra. - - - - -

6. Resultados de ensayos y operaciones comparativas

5. La Tabla I anexa indica el efecto de la temperatura del mezclado con fusión y del tiempo sobre varias propiedades de distintos copolímeros de bloques que tienen proporciones diferentes de poli(dioxa-amida) y poliamida. Se indican también resultados comparativos. - - - - -

10. Las operaciones 1, 3 y 5 de comparación indican que a temperaturas relativamente bajas y con tiempos de mezclado cortos la adición de cantidades substanciales de 30203-6 a nylon-6 no hace bajar substancialmente el punto de fusión del 30203-6/6. resultante. Se observan disminuciones de los módulos de tracción e inicial mientras que existe un aumento de alargamiento. - - - - -

15. La comparación de las operaciones 5, 6 y 7 indica que, cuando aumenta el tiempo de mezcla a temperatura constante, tiene lugar una disminución del punto de fusión. Esto indica una disminución de la cantidad de "bloques" e indica además un aumento de la cantidad de "alternancias". -

20. Indirectamente, es conocido que la cristalinidad de un copolímero de bloques disminuye con el aumento de secuencias alternantes. Así, cuando aumentan las alternancias disminuyen las propiedades que dependen de la cristalinidad, tales como el punto de fusión y la resistencia a la tracción.

El hecho de que la viscosidad inherente, medida que

indica el peso molecular, aumento significa que el peso molecular aumenta, por lo que se elimina la degradación como razón del cambio del punto de fusión. El aumento del tiempo de mezclado provoca también una reducción de la resistencia a la tracción, del alargamiento y del módulo inicial.

5.

La comparación de las operaciones 7, 8 y 9 indica que mientras se mantenga un tiempo de mezclado constante, a medida que aumenta la temperatura de mezclado, tiene lugar disminución de la viscosidad inherente y del punto de fusión. También tiene lugar disminución de la resistencia a la tracción y del módulo inicial.

10.

La resistencia a la tracción, el alargamiento (alargamiento de ruptura) y el módulo inicial (módulo textil) y los métodos para obtener tales valores se definen y describen en Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 2a ed., Vol. 20, "Textile Testing".

15.

La Tabla II anexa indica la ganancia de humedad de varios copolímeros de bloques que tienen diferentes proporciones de poli(dioxa-amida) y poliamida. También se indican resultados comparativos para nylon-6 y algodón.

20.

La comparación de las operaciones 1-6 (Tabla II) de muestra que el aumento de la cantidad de poli(dioxa-amida) del copolímero de bloques aumenta substancialmente la ganancia de humedad en comparación con la ganancia de humedad del nylon-6 a varias humedades relativas. La comparación de las

25.

operaciones 7 y 6 indica también que dicho copolímero de bloques, que contiene 30% de 30203-6, tiene una ganancia de humedad mejor que el algodón a 95% y 85% de humedades relativas y casi igual a niveles inferiores de 65% y 75% de humedades relativas. - - - - -

5.

La "ganancia de humedad" significa la cantidad de humedad que una muestra seca de fibras capta o absorbe en una atmósfera de humedad relativa constante. La medida de esta propiedad se realizó utilizando una serie de cámaras de humedad preparadas con desecadores que contenían disoluciones salinas saturadas adecuadas (es decir  $\text{NaNO}_2$ -65%,  $\text{NaCl}$ -75%,  $\text{KCl}$ -85%,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -95%). - - - - -

10.

15.

Para determinar la ganancia de humedad se secó primero una muestra de la fibra en un desecador al vacío sobre  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Después de obtener un peso constante, la muestra se colocó en una de las cámaras apropiadas. La cámara se evacuó entonces para acelerar el equilibrio. La fibra permaneció en la cámara hasta que se obtuvo un peso constante. El aumento de peso de la muestra sobre la muestra secada era la cantidad de humedad ganada. - - - - -

20.

25.

La Tabla III anexa indica el efecto de la ebullición sobre la ganancia de humedad de varios copolímeros de bloques preparados con diferentes temperaturas y tiempos de mezclado. Se indican también las pérdidas de peso que tuvieron lugar durante la ebullición. Se indican también los datos comparativos para el nylon-6. - - - - -

La "ebullición" significa la colocación de la fibra en agua hirviente durante un tiempo específico. Luego se de terminó la pérdida de peso. Además, después del proceso des crita para determinar la ganancia de humedad se determinó también el aumento incremental en porcentaje de ganancia de humedad al 65% de humedad relativa. La ebullición puede con siderarse como similar a un tratamiento con tinte. - - - -

5.

El significado del aumento de la ganancia de humedad como resultado de la ebullición se comprenderá mejor por medio de la siguiente explicación. Colocando la fibra en agua hirviente, algunas partes de la fibra se relajan. Así, las secciones amorfas orientadas tienden a abrirse. La ebullición acelera la relajación de este estado no natural. Esta apertura permite que la fibra absorba más humedad de lo que sería capaz en otras condiciones. El calentamiento de la fibra, por medios distintos que su disposición en agua hirviente, relajará también la fibra. Las comparaciones de pérdida de peso de las operaciones 3, 2 y 1 indican también que cuando aumenta el tiempo de mezclado el polímero se hace más alternante. - - - - -

10.

15.

20.

La Tabla IV anexa indica el efecto de varias relaciones de estiraje en la ganancia de humedad, en la resistencia a la tracción, en el alargamiento y en el módulo ini cial de varios copolímeros de bloques de poli(eteramida) y poliamida. - - - - -

25.

Los datos indican que cuando se aumentaron las re-

5. laciones de estiraje disminuyó en general la ganancia de humedad, excepto a una humedad relativa de 95%. Además, cuando se aumentaron las relaciones de estiraje aumentaron la resistencia a la tracción y el módulo inicial pero disminuyó el alargamiento. - - - - -

10. La Tabla V anexa indica el efecto del porcentaje de 30203-6 en 30203-6/6 en la absorción de tinte. Los datos indican que a medida que aumenta el porcentaje de 30203-6 en 30203-6/6 aumenta la absorción de tinte. Comparadas con las moléculas de agua, las moléculas de tinte son mayores y no pueden penetrar en la estructura cristalina de la fibra de nylon, por lo que la absorción de tinte puede correlacionarse con la cantidad de zonas amorfas de la fibra. -

15. La cantidad de absorción de tinte se midió de la manera siguiente: las fibras, pesadas previamente, se tiñeron en receptáculos adecuados a temperatura ambiente. La concentración del "amarillo directo 28" en la disolución acuosa de tinte se midió antes y después espectrofotométricamente. El teñido se consideró acabado cuando no se observó disminución de la concentración de tinte durante varias horas. Antes del teñido se determinó que la concentración inicial del tinte en el baño había de ser superior a  $5,8 \times 10^{-5}$  gramos/mililitro, de modo que la absorción medida de tinte fuera independiente de la concentración inicial de tinte. - - - -

25. La Tabla VI anexa describe la degradación relativa por oxidación de un copolímero de bloques de poli(dioxa-amida)

y poliamida. Los datos indican que el polímero 30203-6/6 sufre de pérdidas de tenacidad cuando se expone al aire a elevadas temperaturas (comparación de las operaciones 4, 5 y 6). Sin embargo, los datos indican también que una pequeña cantidad de antioxidante, por ejemplo 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-diterciaributil-4-hidroxibencil)benceno, impide por lo menos las pérdidas de tenacidad y tal vez aumenta la tenacidad (comparación de las operaciones 8 y 5, 9 y 6). Se indica también la estabilidad relativa del nylon-6; el aumento de tenacidad del nylon-6 en la operación comparativa 2 se considera resultado del temple. - - - - -

Sorprendentemente, en la operación 5 no tuvo lugar, prácticamente, decoloración aunque la pérdida de tenacidad era sostenida. - - - - -

En las operaciones 7, 8 y 9 se añadió el antioxidante mencionado anteriormente en la cantidad de 0,5% en peso antes del mezclado con fusión. - - - - -

Los datos de la Tabla VI se obtuvieron de la siguiente manera: las fibras indicadas en la tabla se colocaron en una estufa de aire forzado mantenida a 120°C durante los tiempos indicados. Después de haber pasado el tiempo suficiente, se sacaron las muestras y se ensayaron por lo que se refiere a los cambios de tenacidad. - - - - -

Se obtienen resultados análogos cuando se utilizan nylon-6, 10, nylon-11, MXD-6, PACM-12 y otros en vez de

nylon-6 en la etapa (4) de mezclado con fusión de los polímeros. Además se obtienen resultados análogos cuando en la etapa (3) se substituye el ácido adípico por uno de los siguientes ácidos: oxálico, malónico, succínico, glutárico, pimélico, subérico, acelaico, sebácico, undecanodioico, alfa, beta-dietilsuccínico y alfa-metil-alfa-etilsubérico. Se obtienen resultados análogos cuando el etilenglicol de la etapa (1) se substituye por uno de los siguientes glicoles: trimetilén, propilén y tetrametilén. - - - - -

5.

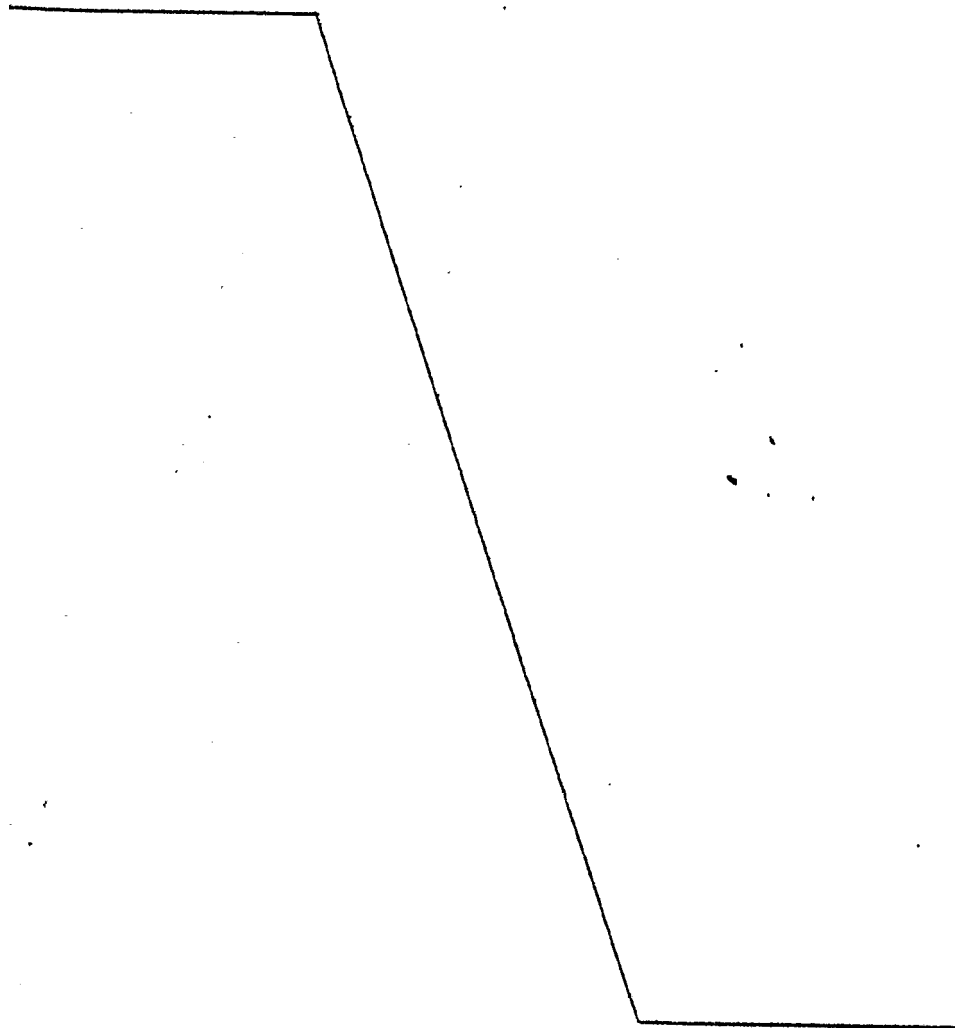


TABLA I

Efecto del mezclado con fusión sobre las propiedades de co-  
polímero de bloques de poli(dioxa-amida)poliamida (30203-6,6)

Opera- ción	Polímero	Porcentaje de 30203-6	Mezclado		Viscosidad inherente	Punto de fu- sión °C (c)	Resistencia a la trac- ción (b)	Alargamiento (b) %	Módulo ini- cial (b)
			Temp. °C	Minutos					
1	nylon-6	0	n.a.	n.a.	1,10	219	3,7	45	11,5
2	30203-6	100	n.a.	n.a.	0,89	182	-	-	-
3	30203-6,6	10	282	15	1,15	219	2,6	43	12,0
4	"	10	282	180	1,18	215	3,5	60	12,0
5	"	20	282	15	1,03	218	2,9	68	9,0
6	"	20	282	180	1,04	213	3,0	66	8,0
7	"	20	282	360	1,10	205	2,3	59	7,0
8	"	20	295	360	0,73	195	1,9	59	7,0
9	"	20	305	360	0,68	193	1,4	64	5,5
10	"	25	295	30	1,05	214	2,2	64	6,3
11	"	30	295	30	1,03	220(a)	2,1	65	7,2

(a) No se considera muestra representativa.

(b) Relación de estiraje 3,7 HR ambiente, pero no se observaron diferencias importantes a varias HR; 40 monofilamentos retorcidos conjuntamente, media de 7 ó 8 muestras por ensayo.

(c) Fibra.

n.a. = no aplicable.

TABLA II

Ganancia de humedad de copolímero de bloques de poliamida y poli(dioxa-  
-amida) (30203-6,6, monofilamento, después de ebullición)

Operación	Material	Porcentaje de 30203-6 en el material	Ganancia de humedad			
			HR 95%(b)	HR 85%(b)	HR 75%(b)	HR 65%(b)
1	nylon-6	0	7,6	5,8	4,5	4,1
2	30203-6/6	10	10,0	7,4	5,9	4,5
3	"	15	11,7	8,2	6,3	4,4
4	"	20	12,2	9,2	7,2	5,2
5	"	25	13,0	10,0	7,3	5,4
6	"	30	15,5	12,1	8,6	6,0
7	Algodón	0	14,5	11,8	9,5	7,6

(a) Mezclado con fusión a 295°C durante 30 minutos, relación de estiraje 3,7.

(b) HR % = porcentaje de humedad relativa.

TABLA III

efecto de la ebullición sobre la ganancia de humedad de copolímero de bloques de poli(dioxa-amida) y poli(amida)  
(Colocación en agua hirviente durante 15 minutos)

Operación	Material	Porcentaje de 30203-6 en el material	Condiciones del mezclado		Pérdida de peso (a) %	Aumento incremental en % de ganancia de humedad a HR 65%
			Temp. °C	Tiempo, min		
1	nylon-6	n.a.	n.a.	n.a.	1,4	0,5
2	30203-6/6	20	282	360	1,8	0,7
3	"	"	282	15	3,9	-
4	"	"	295	60	3,3	-
5	"	"	295	30	3,4	-
6	"	"	295	15	3,4	-
7	"	25	295	60	-	1,8

(a) Peso anterior - Peso posterior

Peso anterior

n.a. = no aplicable.

TABLA IV

Efecto de la relación de estiraje sobre las propiedades de copolímero de bloques de poli(dioxa-amida)poliamida (30203-6/6)

Operación	% 30203-6 en 30203-6/6	Relación de estiraje(a)	Ganancia de humedad (c)			Resistencia a la tracción (d)	Alargamiento to % (d)	Módulo inicial (d)
			HR 95%(b)	HR 85%(b)	HR 75%(b)			
1	25	3,7	13,0	10,0	7,3	2,2	64	6,3
2	"	4,5	14,2	10,1	7,4	2,8	40	13,0
3	"	5,0	-	-	-	2,9	24	15,0
4	30	3,7	15,5	11,7	9,6	2,1	65	7,2
5	"	4,5	14,0	11,8	7,8	2,8	59	8,6
6	"	5,0	-	-	-	3,7	52	16,2

(a) Relación de la velocidad del segundo rodillo respecto a la velocidad del primer rodillo.

(b) HR % - porcentaje de humedad relativa.

(c) Monofilamento.

(d) 40 monofilamentos retorcidos conjuntamente; media de 7 ó 8 muestras por ensayo.

(e) El mezclado es a 295°C y 30 minutos.

TABLA V

Efecto del porcentaje de poli(dioxa-amida) en copolímero de bloques sobre la absorción de tinte(a)

<u>Operación</u>	<u>Porcentaje de 30203-6 en 30203-6/6</u>	<u>Absorción de tinte moles/gramo de fibra x 10<sup>2</sup></u>
1	0	1,00
2	10	1,65
3	15	1,90
4	20	2,15
5	30	2,70

(a) Amarillo directo 28, 6 x 10<sup>-5</sup> gramos/mililitro.

(b) Mezclado con fusión 30 minutos a 295°C, relación de estiraje 3,7.

TABLA VI

Degradación relativa por oxidación de copolímero de bloques de poli(dioxa-amida) y poliamida (30203-6/6 - filamentos retorcidos)

Operación	Material	Tiempo a 120°C(e)	Porcentaje de tenacidad original retenida
1	nylon-6	0	-
2	"	1	108
3	"	2	98
4	30203-6/6(b)	0	-
5	"	1	87
6	"	2	70
7	Antioxidante(c) y 30203-6/6(b)	0	-
8	"	1	101
9	"	2	108

(a) El material no tratado tenía una tenacidad básica de 100; así, un valor de > 100 significa un aumento y < 100 una disminución.

(b) La relación de 30203-6 a 6 es 30/70.

(c) Se añade 0,5% de antioxidante de etilo 330 antes del mezclado con fusión.

(d) Mezclado con fusión de 30 minutos a 295°C; relación de estiraje 3,7.

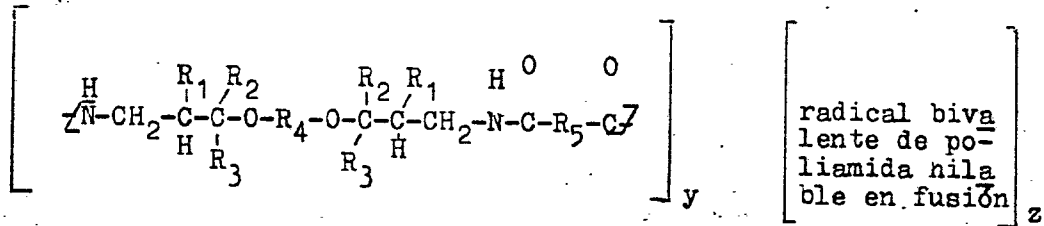
(e) Horas.

N O T A

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

R E I V I N D I C A C I O N E S

5. 1.- Mejoras en los procedimientos relativos a copolímeros de bloques y, más particularmente en los procedimientos para prepararlos, caracterizado por copolimerizar poliamida y poli(dioxa-amida), actuándose de modo que el copolímero tenga un peso molecular de unos 5.000-100.000 y la siguiente fórmula estructural repetitiva: - - - - -



en la cual - - - - -

- $R_1, R_2$  y  $R_3$  se eligen del grupo compuesto por H, alquilos con  $C_1-C_{10}$  e isoalquilos con  $C_3-C_{10}$ , - - - - -
15.  $R_4$  se elige del grupo compuesto por alquilenos con  $C_1-C_{10}$  e isoalquilenos con  $C_3-C_{10}$ , - -
- $R_5$  se elige del grupo compuesto por alquilenos con  $C_0-C_{10}$  e isoalquilenos con  $C_3-C_{10}$ , - -

e - - - - -

y = 2-100

z = 2-150.

5. 2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque se actúa de forma que el copolímero sea hidrófilo. - - - - -

3.- Mejoras según la reivindicación 2, caracterizadas porque el copolímero tiene una ganancia porcentual de humedad de por lo menos 4% a una humedad relativa de 65%.

10. 4.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque la poliamida de radical bivalente se elige del grupo compuesto por nylon-6 y PACM-12. - - - - -

5.- Mejoras según la reivindicación 4, caracterizadas porque se actúa de forma que el copolímero sea hidrófilo. - - - - -

15. 6.- Mejoras según la reivindicación 5, caracterizadas porque el copolímero tiene una ganancia porcentual de humedad de por lo menos 4% a una humedad relativa de 65%.

20. 7.- Mejoras según la reivindicación 6, caracterizadas porque la poliamida de radical bivalente se elige del grupo compuesto por nylon-6 y PACM-12. - - - - -

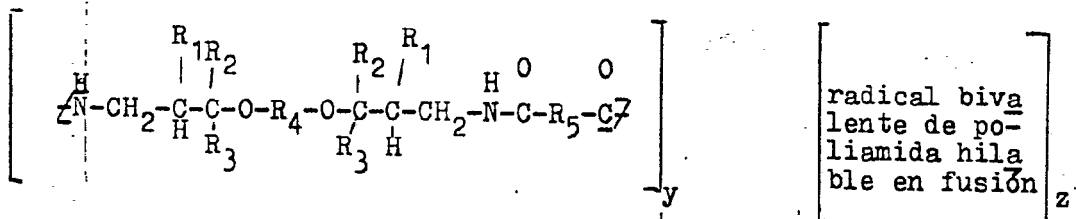
8.- Mejoras según la reivindicación 7, caracte-

rizadas porque se actúa de forma que  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  sean H y que  $R_4$  y  $R_5$  sean alquilenos con  $C_1-C_{10}$ .

5. 9.- Mejoras según la reivindicación 8, caracterizadas porque el copolímero tiene una ganancia porcentual de humedad de por lo menos 4% a una humedad relativa de 65%.

10. 10.- Mejoras según la reivindicación 8, caracterizadas porque  $R_4$  es un alquileno con  $C_2$  y  $R_5$  es un alquileno con  $C_4$ .

10. 11.- Mejoras en los procedimientos del tipo general enunciado en la reivindicación 1, caracterizadas porque, para fabricar textiles, un copolímero de bloques, que tiene un peso molecular de unos 5.000-100.000 y la siguiente fórmula estructural repetitiva:



en la cual

15.  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  se eligen del grupo compuesto por H, alquilos con  $C_1-C_{10}$  e isoalquilos con  $C_3-C_{10}$ ,

$R_4$  se elige del grupo compuesto por alquilenos con  $C_1-C_{10}$  e isoalquilenos con  $C_3-C_{10}$ ,

R<sub>5</sub> se elige del grupo compuesto por alquilenos con C<sub>0</sub>-C<sub>10</sub> e isoalquilenos con C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, - -

e - - - - -

y = 2-100

5.

z = 2-150,

se trata adecuadamente, con o sin otros materiales textiles, para dar un miembro del grupo que comprende fibras, monofilamentos, hilados, géneros tejidos y géneros no tejidos. - -

10.

12.- Mejoras según la reivindicación 11, caracterizadas porque el copolímero se elige de forma tal que la poliamida de radical bivalente es nylon-6 o PACM-12, porque el copolímero tiene una ganancia porcentual de humedad de por lo menos 4% a 65% de humedad relativa y porque R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son H y R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> son alquilenos con C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>. - - - - -

15.

13.- Mejoras según la reivindicación 12, caracterizadas porque R<sub>4</sub> es un alquileno con C<sub>2</sub> y R<sub>5</sub> es un alquileno con C<sub>4</sub>. - - - - -

20.

14.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 11-13, caracterizadas porque el copolímero se hila para fabricar una fibra. - - - - -

15.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 11-13, caracterizadas porque el copolímero se hila en fusión

para fabricar una fibra. - - - - -

16.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 11-13, caracterizadas porque el copolímero se extruye para fabricar un monofilamento. - - - - -

17.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 14-16, caracterizadas porque la fibra o el monofilamento se retuerce para fabricar un hilado. - - - - -

18.- Mejoras según la reivindicación 17, caracterizadas porque el hilado se teje o tricota para fabricar un tejido. - -

19.- Mejoras según la reivindicación 11, caracterizadas porque el copolímero se estratifica para fabricar un material no tejido. - - - - -

20.- "MEJORAS EN LOS PROCEDIMIENTOS RELATIVOS A COPOLÍMEROS DE BLOQUES". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de treinta y seis hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID, 14 NOV. 1974  
PA. M. CURELL SUÑOL

