

147011

PATENTE ESPAÑOLA

MEMORIA

Descriptiva sobre "Procedimiento para la preparación de poliamidas
sintéticas lineales"

147011

FOR

E.I/ DU PONT DE NEVOURS AND COMPANY

DE

Wilmington

Delaware

E.E.UU. de A.

PATENTE DE INVENCION

=====
CCD 1332/1429 NYLON
=====



M E M O R I A D E S C R I P T I V A

sobre:

"Procedimiento para la preparación de poliamidas
"sintéticas lineales".

=====
147011

Solicitantes: E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
residentes en Wilmington, Delaware, Estados
Unidos de America.

=====

Esta invención tiene por objeto un nuevo procedimiento preparativo de las poliamidas del tipo aminoácido obtenido habitualmente por el procedimiento descrito en la patente norteamericana nº 2.071.253.

5. Este nuevo método consiste en calentar una amida cíclica, que contenga más de 6 átomos en el núcleo, en presencia de productos capaces de hacer resquebrajarse el núcleo de tal amida. Esos productos son ordinariamente el agua, los alcoholes, los ácidos diluidos, particularmente los ácidos orgánicos, las bases orgánicas e inorgánicas tales como las aminas y el amoniaco, los metales alcalinos o alcalino-terrosos.

10. Es particularmente interesante, en el caso de poliamidas destinadas a la hilatura, tener productos poco coloreados; esto puede ser realizado en el presente
- 15.



procedimiento, teniendo en cuenta las dos observaciones siguientes:

20. 1ª.= el grado de pureza de la lactama tiene una gran influencia sobre las características del producto obtenido.

2ª.= el color del producto obtenido, incluso cuando la lactama contiene cierta cantidad de impurezas, se mejora mucho utilizando un cuerpo alcalino como agente de resquebrajadura (cracking).

25. Cuando la amida cíclica es preparada por isomerización de la oxima correspondiente, contiene siempre cierto porcentaje de oxima variable según las condiciones operatorias. Se ha descubierto que ella es responsable de la coloración de las poliamidas obtenidas a partir de amidas cíclicas en ausencia completa de oxígeno y que, para tener poliamidas blancas y resistentes, es necesario que la cantidad de oxima de la amida cíclica sea rebajada a menos de 0,5%, o aun mejor, a menos de 0,1%. Esto puede ser verificado fácilmente: una amida cíclica que tenga menos de 0,1 % de oxima de una solución clara en una pequeña cantidad de agua; con un porcentaje más fuerte, dá un enturbiamiento.

30. En el caso de la épsilon-caprolactama por ejemplo, la eliminación de la oxima de la ciclohexanona necesita precauciones especiales. Se puede efectuar una destilación fraccionada muy propulsada, pero ésto no siempre dá entera satisfacción, por causa de una fracción importante que tiene un punto de ebullición casi idéntico al de la lactama pura y que contiene suficientemente oxima para dar una solución turbia en el agua.

35. Es preferible utilizar el procedimiento consistente en lavar una solución de lactama bruta en un solvente orgánico mediante una solución saturada de sal conteniendo álcali. El álcali disuelve la mayor parte de la oxima, mientras que la solución saturada de sal coge tan solo poca lactama. Este procedimiento disminuye la cantidad

40.
45.
50.



de oxima a un punto tal que una destilación fraccionada cuidadosa, en una buena columna, permite separar lo poco de la oxima restante. La épsilon-caprolactama así purificada puede ser transformada en un polímero blanco y resistente.

55.

Como ya se ha dicho, es más ventajoso, para obtener productos poco coloreados, utilizar un agente de resquebrajadura alcalino, tal como el amoniaco o una amina, en vez de un agente ácido cual el ácido acético.

60.

La diferencia entre los dos tipos de reactivos es particularmente sensible en el caso de la transformación en polimeros de lactamas conteniendo cantidades apreciables de oxima. La coloración característica de polimeros preparados segun este procedimiento es disminuida por el

65.

empleo de reactivos alcalinos. Por ejemplo, caprolactama conteniendo hasta 1% de ciclohexanona-oxima puede ser transformada en polimero casi blanco utilizando agentes de resquebrajadura alcalinos, mientras que, en las mismas condiciones, empleando un agente resquebrajante ácido, se obtienen productos coloreados. El amoniaco y las aminas de peso molecular bajo, dán a este respecto excelentes resultados.

70.

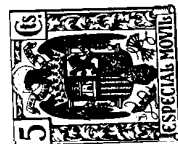
Los polímeros así preparados, que son químicamente idénticos a los obtenidos a partir del ácido épsilon-amino-caprónico, son caracterizados por sus altos puntos de fusión (212-214° C.) y por el hecho de que se les puede transformar en filamentos que por "estiraje en frio" dan fibras orientadas.

75.

80.

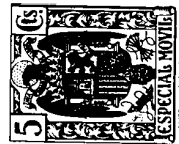
Están además caracterizados por su naturaleza micro-cristalina, puesta en evidencia por sus puntos de fusión nítidos y sus diagramas a los rayos X. En general, para obtener polimeros susceptibles de poder ser transformados en fibras orientadas, hay que prolongar el calentamiento hasta la obtención de una viscosidad

85.



intrínseca de 0,4 aproximadamente.

90. Hay que hacer observar que si bien en general se introduce el agente de resquebrajadura al mismo tiempo que los reactivos, ese agente puede también formarse en el curso de la reacción. Por ejemplo, el caldeo de ácido épsilon-aminocaprónico durante 1 hora y 1/2, en un tubo precintado, corresponde en realidad al calentamiento de la lactama en presencia de agua, como los hechos siguientes lo muestran.
95. Se ha establecido ya, que en el caldeo del ácido épsilon-aminocaprónico a 210-220° C. para obtener el polímero, la lactama desaparecía por destilación a medida de su formación; la reacción así conducida daba 75% de polímero y 25% de lactama. Por contra, el polímero obtenido por caldeo bajo presión en un tubo precintado como el arriba mencionado, (seguido de la eliminación del agua por calentamiento bajo presión normal durante 2 horas a 255° C.), no tenía más que 5,8% de lactama. Dicho de otro modo, si la lactama formada a partir del ácido no puede escaparse, continuando el caldeo en presencia del agua de la reacción queda, en su mayor parte, transformada en poliamida.
100. Se verá también en el ejemplo I que cuando la épsilon-caprolactama sola es calentada durante un tiempo suficiente bajo presión, el agente de resquebrajadura necesario es obtenido por descomposición de la lactama.
105. Los ejemplos siguientes se dan a título ilustrativo sin limitar de ninguna manera la invención. (Temperatura en centígrados).
110. EJEMPLO I.=
115. Un tubo, conteniendo 10 gr. de épsilon-caprolactama anhídrida destilada, pero no sometida a una purificación ulterior especial para quitar la ciclohexanona-oxima, es llenado de nitrógeno exento de oxígeno, precintado y calentado a 250°. Durante 148 horas no se observa ningún
- 120.



125. cambio de viscosidad. Luego la masa se pone más viscosa y se suspende la reacción después de 217 horas; se siente un olor nítido de amoníaco al abrir el tubo, demostrando que la lactama se ha descompuesto dando productos (cual el amoníaco) de un tipo capaz de catalizar la conversión de la lactama en polímero. El polímero resultante tiene una viscosidad intrínseca de 0,69.

E J E M P L O II.

130. 10 gr. de épsilon-caprolactama del tipo utilizado en el ejemplo I fueron expuestos a la atmósfera durante 4 minutos y transferidos a un tubo, llenado luego con nitrógeno exento de oxígeno, precintado y caldeado a 220-240° durante 46 horas. El agua absorbida de la atmósfera durante este tiempo fué suficiente para provocar la formación de la poliamida en estas condiciones. El polímero resultante

135. tiene una viscosidad de 1,05.

E J E M P L O III.

140. 25 gr. de épsilon-caprolactama del tipo utilizado en el ejemplo I, 0,135 gr. de épsilon-aminocapronitrilo y 4,5 gr. de agua (1,13 mol. de agua por molécula de caprolactama) son colocados en un recipiente de acero inoxidable que se llena luego con azoe exento de oxígeno y se precinta el recipiente. Después se calienta éste durante 4 1/2 horas a 280°. Luego de la apertura se continúa

145. calentando con presión normal bajo atmósfera de nitrógeno durante 1 hora. El polímero resultante tiene una viscosidad intrínseca de 0,78 y una viscosidad fundida de 660 poisas (unidad de viscosidad del sistema C.G.S.) a 255°. El polímero así preparado es químicamente idéntico al obtenido

150. por calentamiento del ácido amino-capróico a 255°. Los dos pueden ser hidrolizados, mediante ácido clorhídrico concentrado y caliente, en ácido épsilon-aminocapróico. Además, ambos dan diagramas idénticos por los rayos X.

E J E M P L O IV.=

155. A 10 gr. de épsilon-caprolactama del tipo utilizado



160. en el ejemplo I, en un tubo, son añadidos 0,25 cc. de metanol (relación de las moléculas del metanol respecto a la lactama: I/II). El tubo es llenado de nitrógeno exento de oxígeno, precintado y caldeado a 220-240° durante 25 horas. El polímero resultante tiene una viscosidad intrínseca de 0,56.

E J E M P L O V.=

165. Un tubo, conteniendo 10 gr. de épsilon-caprolactama del tipo utilizado en el ejemplo I, es llenado de azoe exento de oxígeno y se agregan 0,55 cc. de isobutilamina (relación de las moléculas de amina respecto de la lactama: I/II). El tubo es precintado y calentado a 220-240° durante 92 1/2 horas. El polímero es blanco y más bien blando.

170.

E J E M P L O VI.=

175. Una solución en cloroformo de épsilon-caprolactama bruta, preparada a partir de 358 gr. de ciclohexanona-oxima, fué lavada con dos veces 150 cc. de una lejía de sosa a 10% saturada de cloruro de sodio, y luego con 100 cc. de una solución saturada de cloruro de calcio. El cloroformo es eliminado por caldeo al baño-maría y el aceite residual es destilado bajo presión reducida en una columna. Una primera fracción, que da un enturbiamiento con el agua, es eliminada y la lactama destilada a punto fijo: 123° bajo 5 mm. 180. Dá con el agua una solución clara.

185. A 14,2 gr. de esa lactama, en un tubo, se añade 0,04 gr. de ácido acético glacial y 0,23 gr. de agua (relación de las moléculas de ácido acético con referencia a la lactama: aproximadamente 1/200; del agua respecto a la lactama: 1/10). Se llena el tubo con azoe exento de oxígeno, se le precinta y calienta a 260°, durante 2 horas. Luego se le abre y se le caldea 5 horas a 255° bajo presión normal, en una corriente de nitrógeno. El polímero resultante es duro, resistente y perfectamente blanco. 190. Su viscosidad intrínseca es de 0,73.

E J E M P L O VII.=

- Una mezcla de 6 partes de épsilon-caprolactama destilada (P/E. 107-112°/0,5 mm.) y 4 partes de adipato de hexametilenodiamonio es calentada en vasija ocluida durante 5 horas a 220-230°. El polímero bajo así obtenido es entonces calentado 2 horas más a 220-230° con 2 mm. de presión. La interpoliamida obtenida es un sólido opalescente, resistente, pseudo-resinoso. La viscosidad intrínseca es de 0,87 y su punto de fusión de 155 a 160.
195. El interpolímero es soluble en el ácido fórmico, el fenol, y en el ácido acético glacial caliente. A la inversa de la polihexametileno adipamida y de la superpoliamida obtenida a partir de la caprolactama, el interpolímero es soluble en el butanol caliente y en las mezclas de alcoholes hidrocarburos halogenados, tales como metanol-cloroformo y metanol-tricloretileno. Los alcoholes no saturados tales como el alcohol metálico, son también buenos solventes del interpolímero. Este puede ser hilado en filamentos que, por estiraje en frío, dan fibras orientadas de buena resistencia. Las películas hechas con este polímero son flexibles y transparentes.
- 200.
- 205.
- 210.

- Se han obtenido productos teniendo propiedades intermedias entre las de simples poliamidas y las del interpolímero arriba indicado, utilizando cantidades variables de los constituyentes épsilon-caprolactama y adipato de hexametileno-diamonio. La curva del punto de fusión de esa mezcla en función de la composición pasa por un minimum. La claridad y la facilidad de disolución aumentan a medida que la composición del interpolímero se acerca a la de la mezcla teniendo el punto de fusión más bajo.
- 215.
- 220.

E J E M P L O VIII.=

- Se calienta épsilon-caprolactama con agua: 1 molécula de agua por 10 de lactama, a 250° C. durante 6 horas, en un tubo precintado lleno de gas inerte. El tubo
- 225.



230. es entonces abierto y calentado a 255° C. bajo presión normal para permitir al agua que se destile y para acabar la polimerización. Al cabo de 2 horas se alcanza un grado de polimerización elevado: viscosidad fundida, a 255°, de 2030. Se calienta todavía durante 2 horas y se suspende: el producto obtenido es blanco, muy resistente y duro.

E J E M P L O IX.=

235. Se carga una bomba metálica con 30 partes de épsilon-caprolactama y 19,1 partes de agua (o sean 4 equivalentes moleculares) conteniendo 0,063 parte de ácido acético (o sea 1/250 equivalente molecular) como estabilizador. La bomba es llenada de gas inerte, cerrada y calentada durante 1 1/2 hora a 250° C. Durante este tiempo se deja escapar un poco de vapor de agua para evitar que la presión exceda de 18 kg./cm². Después se vuelve la presión a la normal y se acaba la eliminación del agua y la polimerización calentando durante 1 hora a 250° C. bajo presión normal. Se obtiene un polímero duro y resistente teniendo una viscosidad intrínseca de 0,70.

240.

E J E M P L O X.=

245. Se calientan 5 partes de una mezcla de lactamas isómeras, obtenidas por isomerización mediante ácido sulfúrico de una mezcla de ciclo-hexanona-oxima, con 1 parte de agua en un tubo precintado y lleno de gas inerte durante 40 horas a 250° C. El tubo es luego abierto y calentado a 255° C. durante 6 horas, mientras que se hace pasar a través del polímero fundido una corriente de nitrógeno húmedo; luego se prosigue el calentamiento durante 2 horas más haciendo pasar una corriente de azoe seco. Se concluye la polimerización caldeando durante 2 horas a 255° C. bajo 5 mm. de presión. El polímero así obtenido es un sólido claro, duro, córneo, teniendo una viscosidad intrínseca de 0,88.

250.

E J E M P L O XI.=

255.

Se calientan 2 partes de ciclo-octanona-isoxima



265. con 1 parte de agua en un tubo precintado lleno de gas inerte durante 3 horas a 250° C. Se caldea luego una hora a 255° bajo 5 mm. de presión. Se obtiene un polímero blanco, resistente, fundiendo a 178°. Su viscosidad intrínseca es de 0,84.

E J E M P L O XII.=

270. Se caldea en un tubo precintado, lleno de gas inerte, durante 4 horas a 250° C. una mezcla de 2,5 partes de 3-metil-ciclohexanona-isoxima, 7,5 partes de adipato de hexametilenodiamonio-monomero y 0,2 parte de agua (la cual, más el agua desprendida por la polimerización del adipato, corresponde a un equivalente molecular de agua respecto de la isoxima). Aunque al cabo de ese tiempo la materia fundida se haya vuelto viscosa, se prosigue el caldeo
275. todavía durante 20 horas. Entonces se abre el tubo y se calienta la mezcla a 255° durante 3 horas, mientras que se hace pasar a través de la masa fundida una corriente de nitrógeno húmedo, y luego durante 1 hora con azeo seco. El polímero así obtenido es un sólido blanco resistente, que
280. se reblandece a 190° y tiene una viscosidad intrínseca de 0,85.

285. En el procedimiento según la invención, se puede trabajar con temperaturas y tiempos variables para transformar la lactama en polímero. Estos factores son función el uno del otro y dependen de la cantidad y del tipo del agente de resquebrajamiento.

290. Se ha descubierto en particular, que las amidas cíclicas, tratadas con cantidades de agua iguales por lo menos a 1/10 molécula por molécula de amida, son rápidamente transformadas con buenos rendimientos en poliamidas. A esa
295. tasación el agua sola provoca la transformación y no es necesario utilizar agentes catalizadores, siempre desventajosos porque introducen materias extrañas difíciles de quitar y dan productos muy coloreados. El agua utilizada en tales proporciones conduce a una transformación mucho más rápida que utilizando agentes catalizadores,



con o sin traza de agua que hace variar la eficacia de muchos entre ellos.

300. El mejor procedimiento consiste en realizar esa transformación en dos estadios. En el primero, se calienta la lactama y el agua a una temperatura comprendida entre 180 y 300° C. bajo presión (generalmente bajo 15 a 20 kg/cm²) para realizar una polimerización parcial. Cuando la mayor parte del monomero ha sido transformada
305. en un polimero bajo, se destila el agua al mismo tiempo que prosigue la polimerización. Por último, se reduce la presión a la normal y se comienza el segundo estadio. Consiste en acabar la polimerización caldeando bajo presión normal hacia 180-300° C. Es a veces ventajoso, aunque no
310. sea esencial, efectuar este segundo estadio bajo presión reducida, para quitar el monomero no transformado y eliminar más completamente el agua.

- La cantidad de agua utilizada para realizar este procedimiento es de preferencia de 1 a 4 equivalentes moleculares y generalmente inferior a 10 moléculas de agua por 1 molécula de amida. No es ventajoso ni económico utilizar cantidades de agua mayores puesto que hay que evaporarlas. Cuando se utiliza menos de 1/10 de agua en equivalente molecular, el tiempo necesario para obtener polimeros a
315. peso molecular elevado se alarga demasiado y vuelve impracticable el procedimiento.

- La duración de la reacción depende de la temperatura y de la cantidad de agua utilizada. Sin embargo, se puede por este procedimiento obtener en 8 horas una fuerte polimerización. Por ejemplo, puede conseguirse un polimero de elevado peso molecular en 8 horas calentando épsilon-caprolactama con 1/10 (en equivalente molecular de agua a
320. 250° C.

- En general se prefiere trabajar hacia 200-280° C.,
325. necesitado las temperaturas inferiores una duración de
- 330.



335. calentamiento prolongada, en tanto que las temperaturas superiores tienen tendencia a descomponer y despolimerizar. El último estadio de la polimerización puede ser realizado bajo presión reducida para quitar el monomero que no reaccionó y el agua restante. Esto, por otra parte, no es indispensable.

340. Con el alcohol etílico, el ácido acético y la butilamina, la polimerización se efectúa más lentamente que con agua. Las temperaturas generalmente empleadas varían entre 200-300° C. Se puede trabajar a temperatura más baja, pero entonces la reacción se efectuará en fase sólida y será por consiguiente más lenta. Es asimismo factible trabajar a más de 300° , pero a estas temperaturas pueden producirse descomposiciones excesivas.

345. Después de haber calentado esos polímeros durante el tiempo deseado, se puede proseguir el caldeo en condiciones tales que el exceso del agente de resquebrajamiento se elimina. Se pueden sin embargo obtener polímeros de elevado peso molecular sin esta última operación.

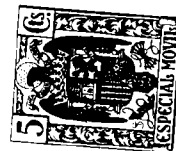
350. Como ya se ha dicho, los productos capaces de catalizar la transformación de caprolactama en polímero son compuestos susceptibles de efectuar la hidrólisis o una transformación equivalente de la ligazón amida y comprenden los productos tales como el agua, los alcoholes, aminas, diaminas, ácidos, ácidos dibásicos, aminoácidos, aminoalcoholes, hidroxiaácidos, ésteres, glicoles y toda combinación de estos productos.

Ciertas substancias pueden servir de estabilizadores para los polímeros preparados según esta invención.

360. Entre éstos pueden citarse los ácidos monobásicos, tales como los acético, butírico, propiónico, esteárico, etc. etc...; los ácidos dibásicos tales como los adípico, sebácico, etc.; la isobutilamina el amoníaco las monoaminas tales como la metilamina, la amilamina, la estearilamina, etc; las diaminas, tales como
365. la hexametilendiamina y la decametilenodiamina; las sales de los ácidos tales como el acetato de sodio y el cloruro



- de amonio; los derivados amino-ácidos, cual el ácido épsilon-benzoilaminocapróico y el ácido epsilon-tosilaminocapróico; y los amino-alcoholes, tales como la etanolamina.
370. La cantidad de estabilizador utilizada depende de las propiedades que se apetecen en el polímero resultante. En general, se añade estabilizador en la proporción de 1/50 a 1/250 de molécula respecto de una molécula de lactama, si se desea obtener un polímero hilable.
375. Cuando esos estabilizadores son utilizados al mismo tiempo que otros agentes de resquebrajamiento, tales como el agua o el alcohol, es generalmente preferible terminar la reacción bajo presión normal para llevar el producto a su estado de estabilidad térmica máxima en relación al peso molecular. Los agentes actuando como estabilizadores y comprendiendo los ácidos y aminas mono y polifuncionales, tienen el objeto siguiente:
380. 1º.- limitar la longitud de las cadenas de poliamida, dando así un polímero de propiedades físicas deseadas, que ya no experimentaría polimerización o despolimerización ulterior por calentamiento.
385. 2º.- estabilizar el polímero contra una coloración por calentamiento en presencia de aire.
390. 3º.- dar una mejor afinidad de tintura al polímero resultante. Cuando se desean productos hilables se debe, de preferencia, prescindir de utilizar una proporción de estabilizador de viscosidad superior a 5 moléculas por ciento.
395. El procedimiento abarcado por esta invención es también aplicable a la producción de interpolímeros tales como los interpolímeros de los amino-ácidos, diamino-ácido dibásico, glicol-diéster y glicol-diácido. Puede utilizarse también en la producción de interpolímeros de poliamidas con las idem poliésteres, politionamidas, etc.
400. El mecanismo por el cual la épsilon-caprolactama es



405. convertida en poliamida en presencia del agua puede explicarse por la hidrólisis de una parte de la lactama en ácido épsilon-aminocapróico que, en las condiciones de la reacción, se polimeriza en poliamida con pérdida de agua. Esta, así producida, puede hidrolizar una nueva cantidad de lactama y así sucesivamente. Se puede también explicarlo por la formación de ácido épsilon-aminocapróico y su reacción sobre la épsilon-caprolactama para formar un dímero, que, a su vez, puede reaccionar con más lactama para formar polímeros de pesos moleculares más elevados.

410.

El procedimiento de esta invención es útil en los usos ya citados y particularmente en la fabricación de fibras, filamentos, películas, así como composiciones para moldeo o para barnices.

415.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren el principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del mismo y por lo que se solicita patente de invención, por veinte años, en España: "Procedimiento para la preparación de poliamidas sintéticas lineales"; caracterizándose por lo siguiente:

420.

425. 1º.= Un procedimiento de preparación de poliamidas, caracterizado por el hecho de que se calienta una amida cíclica conteniendo más de 6 átomos en el núcleo con un agente capaz de hacer resquebrajar el núcleo de esta amida.

430. 2º.= Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se prosigue el calentamiento hasta obtener un producto hilable.

435. 3º.= Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque se utiliza épsilon-caprolactama teniendo menos de 0,5 % de ciclohexanona-oxima, lo que conduce a la obtención de poliamidas poco coloreadas.

147011



- 14 -

4º.= Procedimiento segun las reivindicaciones 1, 2 o 3, caracterizado porque se emplea como agente de resquebrajamiento (craking) una cantidad de agua a lo menos igual a 1/10 de molécula por molécula de amida.

440.

"Procedimiento para la preparación de poliamidas sintéticas lineales"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 17 de Octubre de 1939

E.I.DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY.

POR PODER,
de J. Gómez Acebo