

192449

192449



MEMORIA DESCRIPTIVA
DE UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA, A
FAVOR DE SOCIETE ORGANICO, DE NACIONALIDAD FRANCESA, RESI-
DENTE EN PARIS, 38 Avenue Hoche.

Sobre :

"PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE POLIAMIDAS HIDROXI-
LADAS".

=====

5 - Ya es conocido el modo de preparar las poliamidas
a partir de amino-ácidos o diácidos y de diaminas con más
de 5 átomos de carbono que contienen grupos hidroxilados,
pero hasta el presente no ha sido posible obtener productos
utilizables industrialmente sino cuando los grupos hidroxilados
están separados por 5 átomos de carbono, al menos, de
cualquier otro grupo carboxilo y por 3 átomos de carbono,
al menos de un grupo amino. En el caso contrario se obtienen
productos más resinosos que cristalinos, que no convienen
en modo alguno a la producción de fibras o de películas. (Pa-
tente francesa nº367.502 del 17-10-40, de la sociedad Du Pont
de Ne-



192449

mours).

En colaboración con el Sr. Beauvalet, la peticionaria ha podido comprobar que los productos de condensación de esta clase cuyos grupos hidroxilados son separados por 5 átomos, al menos, de carbono del grupo carboxilo y por 3 átomos de carbono, al menos, del grupo amino, pueden perfectamente ser transformados en fibras o en películas a condición de sacarlas inmediatamente tras su condensación, sin dejarles enfriar y solidificarse. Estas fibras & estas películas son susceptibles de ser orientadas por estirado y presentan ciertas resistencias a la ruptura del mismo orden de amplitud que las de las poliamidas no hidroxiladas correspondientes. Por el contrario, su sensibilidad al agua es mucho mayor y las fibras mojadas pierden cerca de la mitad de su capacidad de resistencia en seco.

La peticionaria ha comprobado además que era posible aumentar por un simple período de reposo la resistencia al agua de las fibras así obtenidas, hecho sorprendente en sumo grado y que presenta un gran interés desde el punto de vista industrial.

Si tras haber preparado las poliamidas y haberlas estirado, según las técnicas ya conocidas, se deja reposar las fibras, su resistencia mecánica aumenta progresivamente y tras seis meses de reposo, a la temperatura ordinaria, puede alcanzar valores cerca del doble superiores a los iniciales; este reposo puede ser acelerado, manteniendo las fibras a una temperatura más alta, pero de todos modos inferior a su punto de reblandecimiento. Pone entonces en juego una reacción química de los hidroxilos laterales, y se acompaña de una disminución importante de la sensibilidad al agua.

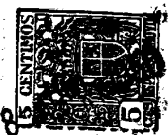


Inmediatamente despues de su condensación, los productos obtenidos son solubles en la mayor parte de los disolventes de las poliamidas, pero se vuelven insolubles tras reposo en caliente, y su resistencia al calor aumenta. El exámen
5 - por los rayos X demuestra que los productos recientemente preparados presentan una estructura microcristalina y se orientan por estirado. Esta estructura es, por otra parte, distinta a la de las poliamidas no hidroxiladas correspondientes. Durante el periodo de reposo, aumenta primero la cristalinidad, pero tiende a disminuir, sin desaparecer por completo.
10 -

Es preciso admitir, que verosilmente, durante la condensación, las reacciones de amidificación son mucho más rápidas que las reacciones de esterificación. Estas últimas se producen
15 - además, en cierta medida, puesto que la salida de agua es siempre un poco mayor que la que corresponde, tan solo, a la amidificación de todos los carboxilos. Durante el periodo de reposo en caliente, y tras estirado, los grupos oxidrilos que la orientación de los microcristales ha llevado a estar próximos,
20 - deben continuar reaccionando para formar puentes eteroidos que aumentan la solidez del edificio.

Si la condensación dura largo tiempo, se producen reacciones de esterificación en una fuerte proporción, y el producto no puede ser trabajado.

25 - Pero el tiempo durante el cual el producto llevado al grado de condensación necesaria puede ser preparado, es siempre lo bastante largo para que esta operación sea realizable industrialmente. Así pues para obtener una fabricación regular, existe un gran interés en que la condensación se efectúe de
30 - modo continuo.



En fin es posible copolimerizar los productos que constituyen el objeto de esta patente con amino-ácidos, diácidos o diaminas no hidroxiladas.

5 - A título de ejemplo, se puede describir la preparación de poliamidas en las cuales los oxidrilos se encuentran colocados en α por relación a los grupos carboxilos. Resultados análogos pueden obtenerse con los oxidrilos colocados en α con relación a los grupos aminos, tales como los que resultan, por ejemplo, de la condensación de los amino-ácidos hidroxilados
10 - en α con relación al grupo amino del tipo:



n siendo igual o superior a 3.

EJEMPLO.- Polihexametileno α, ω dihidroxiadipamida

1) Preparación del monomero :

15 - Se tratan 200 grs. de ácido adipico puro con 330 grs. de cloruro de tionilo destilado, incoloro, introducidos poco a poco y manteniendo la temperatura a 80° C. Los vapores clorhídricos y sulfurosos son evacuados a través de un refrigerante de reflujo que retiene el cloruro de tionilo arrastrado.

20 - Se añaden seguidamente 490 grs. de bromo a la misma temperatura con velocidad adecuada para que entre completamente en reacción. Después se expulsa el exceso de bromo por calentamiento, en presencia de una corriente de aire durante dos horas. El cloruro de ácido bromado obtenido es emulsionado

25 - en 300 cc de agua, agitando fuertemente y manteniendo la temperatura a unos 0°. La reacción de descomposición disminuye cuando la temperatura aumenta siendo entonces necesario un enfriamiento a fin de impedir su embalaje. El ácido de bromo cristalizado así obtenido es aireado y lavado con agua. Su punto de

30 - fusión es de unos 180° C.



El ácido de bromo, así obtenido, es puesto en suspensión en 1500 cc de agua, siendo neutralizado exactamente por sosa en ebullición. La adición de 440 grs. de sulfato de cobre en solución en 500 cc de agua caliente, provoca la cristalización del hidroxidipato de cobre. Tras aireado y lavados energicos, el producto es puesto en suspensión en 500 cc de agua y tratado hasta la saturación por medio de una corriente de H^2S . Tras la ebullición el producto es filtrado en caliente a fin de separar el sulfuro de cobre que, ulteriormente, puede ser transformado en sulfato. La solución es seguidamente evaporada y el ácido obtenido es desecado y después purificado por disolución al estado de ebullición en el dioxano seco, 500 cc para 100 grs. de ácido. Tras la filtración, la solución es reducida a la mitad por evaporación. La adición de 1500 cc de cloroformo hace cristalizar, por enfriamiento, un ácido muy puro.

Seguidamente se disuelven separadamente 178 grs. del diácido dihidroxilado en 1300 cc de metanol y 116 grs. de hexametileno diamino en 230 cc del mismo disolvente. Las dos soluciones son mezcladas, con enfriamiento energético. La sal queda fácilmente en estado de sobresaturación, siendo necesario disminuir la reacción y realizar una fuerte agitación. La sal obtenida deberá tener un punto de fusión al menos igual a 158° para convenir a la policondensación. Esta sal puede ser purificada por disolución en una mezcla de metanol y de agua, 1500 cc de alcohol y 90 cc de agua para 100 grs. de sal a purificar. La cristalización es aminorada por adición de 300 cc de etanol, enfriamiento y fuerte agitación; el punto de fusión puede alcanzar los 162 ° C.

30 - 2) Policondensación



La policondensación es realizada por calentamiento bajo una atmósfera de nitrógeno a la temperatura de 195° C; la masa alcanza un grado de policondensación conveniente al cabo de dos horas y media. El desprendimiento de agua sobrepasa el valor teórico previsto de una molécula de agua por grupo ácido -COOH; alcanza un 115 % de este valor o más, lo que revela la entrada en reacción del oxígeno de los oxidrilos laterales. La viscosidad es conveniente entonces al objeto de efectuar el estirado.

10 - La temperatura de policondensación no debe exceder de los 225° C puesto que el producto se oscurece rápidamente. La poliamida es seguidamente expulsada en forma de hilos, crines ó películas, sin dejarla enfriar. En este estado, la resina obtenida es opaca, de color ligeramente amarillo, reblandeciéndose a 158° - 163° C, sin hacerse no obstante fluida, muy dura, resistente a los choques. La solubilidad queda aun completa en los solventes normales de las poliamidas (metacresol mezcla fenol-alcohol-alcohol benzílico en caliente) y, lo mismo en solución hidroalcohólica de cloruro de zinc.

20 - Las propiedades mecánicas son comparables a las de la poliamida correspondiente, pero la sensibilidad al agua es mucho mayor; los ácidos tales como el ácido fórmico, actúan igualmente para dar esteres solubles en el agua.

En este estado, los hilos del polimero son estirables en frío, pudiendo alcanzar el hilo estirado un 500 %.

Los rayos X muestran que el producto es cristalizado en el sistema ortorrómbico con una malla de 4,87 x 4,37 x 15,87 Å³.

Tras un tratamiento aproximado de 100 horas a 155°-160° C en una atmósfera inerte, el producto es prácticamente insoluble

30 -



5 - y por 5 átomos, al menos, de carbono de los grupos carboxi-
los, consistente en el hecho de expulsar dichas poliamidas
inmediatamente después de su condensación, sin dejarlas en-
friar, estirándolas a fin de orientarlas convenientemente y
dejarlas reposar a una temperatura inferior a su punto de
fusión, durante un espacio de tiempo determinado que depende-
rá de la indicada temperatura.

10 - 2a.-"PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE POLIAMIDAS
HIDROXILADAS".

Según describe en la presente memoria que consta de
ocho hojas escritas a máquina.

Madrid, 8 de Abril de 1.950