

195641

20



P A T E N T E  
D E  
I N T R O D U C C I O N

195641

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIAMIDAS SINTETICAS LINEALES", a favor de Don Max Raeck Maesch, domiciliado en Barcelona, Paseo de San Gervasio, nº 157.

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención tiene por objeto un procedimiento para la preparación de poliamidas sintéticas lineales, por hidrólisis de amidas cíclicas conteniendo más de seis átomos en el núcleo, y condensación de los aminoácidos así formados.

5.

Este procedimiento se caracteriza porque se calientan dichas amidas cíclicas bajo tales condiciones que vaya teniendo lugar el hidrólisis de las mismas, y que se prolonga el calentamiento hasta la obtención de un polímero hilable.

10.

Resulta particularmente interesante, en el caso de poliamidas destinadas para la hilatura, tener productos colorados. Esto puede realizarse, en el presente procedimiento, teniendo en cuenta las dos observaciones siguientes:

15.

1) El grado de pureza del lactamo tiene una influencia

195641



cia grande en las características del producto obtenido.

2) El color del producto obtenido, incluso cuando el lactamo contiene una cierta cantidad de impurezas, es mejorado mucho, utilizando un cuerpo alcalino, como agente de crackting.

5.

Quando la amida cíclica es preparada por isomerización de la correspondiente oxima, siempre contiene un cierto porcentaje de oxima variable según las condiciones operativas. Se ha encontrado que ésta es responsable de la coloración de las poliamidas obtenidas a partir de amidas cíclicas en ausencia completa de oxígeno y que, para obtener poliamidas blancas y resistentes, tiene que rebajarse la cantidad de oxima en la amida cíclica, a menos de un 0.5 por ciento o, mejor aún, a menos de un 0.1 por ciento. Esto puede verificarse fácilmente: una amida cíclica teniendo menos de un 0.1 por ciento de oxima, da una solución clara en una reducida cantidad de agua; con un porcentaje mayor, produce un enturbiamiento.

10.

15.

20.

25.

En el caso del épsilon-caprolactamo, por ejemplo, la eliminación de la ciclohexanonoxima, necesita precauciones especiales. Se puede efectuar una destilación fraccionada muy acrecentada, pero ésto no proporciona siempre entera satisfacción, a consecuencia de una importante fracción que tiene un punto de ebullición casi idéntico al del lactamo puro y que contiene lo suficiente de oxima para dar una solución turbia en el agua.

30.

Resulta preferible utilizar el procedimiento que consiste en lavar una solución de lactamo bruto en un disolvente orgánico por medio de una solución saturada de sal conteniendo álcali. El álcali disuelve la parte más grande de la

195641



oxima, mientras que la solución saturada de sal, solo toma poco lactamo. Este procedimiento disminuye la cantidad de oxima a tal punto, que una destilación fraccionada, cuidadosamente efectuada en una buena columna, permite separar lo poco de oxima restante; el  $\epsilon$ -caprolactamo, purificado así, puede transformarse en un polímero blanco y resistente.

10. Los polímeros, preparados de este modo, resultan idénticos a los obtenidos a partir del ácido  $\epsilon$ -aminocaproico. Particularmente presentan puntos de fusión elevados (212 a 214<sup>o</sup>); pueden ser transformados en filamentos por estiraje en frío, dando fibras orientadas. Su estructura microcristalina es puesta en evidencia por su punto de fusión neto y su diagrama a los rayos X.

15. Generalmente, para obtener polímeros aptos para poder ser transformados en fibras orientadas, ha de prolongarse el calentamiento hasta la obtención de una viscosidad intrínseca de, aproximadamente, 0.4.

20. Se ha de advertir que, si bien en general es introducido el agente de hidrólisis al mismo tiempo que los reactivos, este agente puede, asimismo, formarse en el curso de la reacción. Por ejemplo, el calentamiento del ácido  $\epsilon$ -aminocaproico durante hora y media en un tubo tapado, corresponde, en realidad, al calentamiento del lactamo en presencia de agua, como lo muestran los hechos siguientes.

25. Ya se ha establecido que en el calentamiento del ácido  $\epsilon$ -aminocaproico a 210-220<sup>o</sup> C. para obtener el polímero, el lactamo iba desapareciendo por destilación, a medida que se estaba formando; la reacción, conducida de este modo, daba un 75 por ciento de polímero, y un 25 por ciento

30.

195641



de lactamo. Por otra parte, el polímero obtenido por calentamiento bajo presión en un tubo tapado, como arriba mencionado, (seguido de la eliminación del agua por calentamiento bajo presión normal durante 2 horas a 255° C). solamente tenía un 5.8 por ciento de lactamo. Expresado de otra manera, si el lactamo formado a partir del ácido no puede escaparse, al continuar el calentamiento en presencia del agua reaccional, es por su mayor parte, transformado en poliamida.

- 5.
- Los siguientes ejemplos se facilitan a título ilustrativo, pero no limitan, en ningún caso, el invento. (Temperatura en grados centígrados).
- 10.

EJEMPLO 1:

10 g. de épsilon-caprolactamo anhidro destilado, pero no sometido a una purificación ulterior para quitar la ciclohexanonoxima, han sido expuestos a la atmósfera durante 4 minutos y trasladados en un tubo, seguidamente llenado de nitrógeno exento de oxígeno, tapado y calentado a 220-240° durante 46 horas. El agua, absorbida de la atmósfera durante este tiempo ha sido suficiente para provocar la formación de la poliamida en estas condiciones. El polímero resultante tiene una viscosidad de 1.05.

15.

20.

EJEMPLO 2:

25 g de épsilon-caprolactamo del tipo utilizado en el Ejemplo 1, 0.135 g de épsilon-amino-capronitrilo, y 4.5 g de agua (1.13 moles de agua por molécula de caprolactamo) se colocan en un recipiente en acero inoxidable, el cual, seguidamente, es llenado de nitrógeno exento de oxígeno, y tapado. Se calienta este recipiente durante 4-1/2 horas a 280°. Después de destapar, se sigue calentando bajo presión normal en atmósfera de nitrógeno durante una hora. El polímero resultan

25.

30.

195641



5. te tiene una viscosidad intrínseca de 0.78 y una viscosidad fundida de 660 poises a 255°. El polímero, así preparado, resulta químicamente idéntico al obtenido por calentamiento del ácido aminocaproico a 255°. Ambos pueden ser hidrolizados por ácido clorhídrico concentrado y caliente en ácido épsilon-aminocaproico. Los dos dan, además, idénticos diagramas a los rayos X.

EJEMPLO 3:

10. Una solución en el cloroformo de épsilon-caprolactamo bruto, preparado a partir de 358 g de ciclohexanonoxima, ha sido lavada con dos veces 150 cm<sup>3</sup> de una lejía de sosa al 10 por ciento, saturada de cloruro sódico, seguidamente por 100 cm<sup>3</sup> de una solución saturada de cloruro cálcico. El cloroformo es eliminado por calentamiento en baño maría, y 15. el aceite residual es destilado bajo presión reducida en una columna. Una primera fracción dando un enturbiamiento con agua, es eliminada y el lactamo destila a punto fijo: 123° bajo 5 mm. Da con agua una solución clara.

20. A 14.2 g de este lactamo, en un tubo, se adiciona 0.04 g. de ácido acético glacial y 0.23 g de agua (relación de las moléculas de ácido acético con respecto al lactamo: aproximadamente 1/200, del agua al lactamo: 1/10). El tubo es llenado de nitrógeno libre de oxígeno, tapado y calentado a 260°, durante 12 horas. Seguidamente es abierto y calentado 25. 5 horas a 255° bajo presión normal, en una corriente de nitrógeno. El polímero resultante es duro, resistente y perfectamente blanco. Su viscosidad intrínseca es de 0.73.

EJEMPLO 4:

30. Una mezcla de 6 partes de épsilon-caprolactamo destilado (P.e. 107-112°/0.5 mm) y 4 partes de adipato de hexame

195641



- tileno diamónico es calentada en envase cerrado durante 5 horas a 220-230°. El polímero inferior, así obtenido, es calentado, seguidamente, 2 horas más a 220-230°, bajo 2 mm de presión. La poliamida intermedia obtenida constituye un
5. splido opalescente, resistente,seudorresinoso. La viscosi  
dad intrínseca es de 0.87 y su punto de fusión de 155-160.  
El polímero intermedio es soluble en ácido fórmico, fenol, y ácido acético glacial caliente. Contrariamente a la poli
10. hexametilenadipamida, y a la super-poli  
amida obtenida a  
partir del caprolactamo, el polímero intermedio resulta so  
luble en butanol caliente y mezclas halogenadas de alcoho  
les-hidrocarburos, tales como metanol-cloroformo, y meta  
nol-tricloroetileno. Los alcoholes no saturados, como el  
alcohol methalílico, constituyen, asimismo, buenos disol  
ventes del interpolímero. Este puede ser hilado en filamen  
tos que, mediante estirado en frío, dan fibras orientadas  
de buena resistencia. Hilos producidos con este interpóli  
mero resultan flexibles y transparentes.

- Se han obtenido productos teniendo propiedades in
20. termediarias entre las de simples poliamidas y las del in  
terpolímero antes reseñado, utilizando variables cantidades  
de los constituyentes: épsilon-caprolactamo y adipato de  
hexametileno diamónico. La curva del punto de fusión de es  
ta mezcla, en función de la composición, pasa por un mínimo.
25. Claridad y facilidad de disolución aumentan a medida que la  
composición del interpolímero se aproxima a la de la mezcla  
al punto de fusión más bajo.

EJEMPLO 5:

- Se calienta épsilon-caprolactamo con agua: 1 molécu
30. la de agua por 10 de lactamo a 250° durante 6 horas en un tu



195641

bo tapado llenado de gas inerte. Seguidamente se destapa el tubo, calentándolo a 255° bajo presión normal para permitir que el agua destile y para terminar la polimerización. Al cabo de dos horas se alcanza un grado de elevada polimerización : viscosidad fundida a 255° de 2030. Se calienta todavía 2 horas y se termina. El producto obtenido es blanco, muy resistente y duro.

EJEMPLO 6.

Se carga una bomba metálica con 30 partes de épsilon-caprolactamo y 19.1 partes de agua (o sea 4 equivalentes moleculares), conteniendo 0.063 parte de ácido acético (o sea 1/250 equivalentes moleculares) como estabilizador. La bomba es llenada de gas inerte, cerrada y calentada durante 1 1/2 horas a 250°. Durante este lapso se deja escapar un poco de vapor de agua para evitar que la presión no exceda de 18 kg/cm<sup>2</sup>. Seguidamente se ajusta la presión a la normal y se acaba la eliminación del agua y la polimerización, calentando una hora a 250° bajo presión normal. Se obtiene un polímero duro y resistente teniendo una viscosidad intrínseca de 0.70.

EJEMPLO 7.

Se calienta 5 partes de una mezcla de lactamos isómeros, obtenidos por isomerización mediante ácido sulfúrico de una mezcla de ciclohexanonoximas con una parte de agua en un tubo cerrado llenado de gas inerte durante 40 horas a 250°. Seguidamente es abierto el tubo y calentado a 255° durante 6 horas, mientras que se hace pasar a través del polímero fundido una corriente de nitrógeno húmedo; luego se continúa el calentamiento por dos horas más, haciendo pasar una corriente de nitrógeno seco. Se acaba la polimerización calen

195641



tando dos horas a 255° bajo 5 mm de presión. El polímero, así obtenido, constituye un sólido claro, duro, córneo, teniendo una viscosidad intrínseca de 0.88.

EJEMPLO 8.

5. Se calienta dos partes de ciclo-octanon-isoxima con una parte de agua en un tubo cerrado llenado de gas inerte, durante 3 horas a 250°. Seguidamente se calienta una hora a 255° bajo 5 mm de presión. Se obtiene un polímero blanco, resistente, que funde a 178°. Su viscosidad intrínseca es de 0.84.

EJEMPLO 9.

15. En un tubo cerrado llenado de gas inerte se calienta durante 4 horas a 250° una mezcla de 2.5 partes de 3-metilciclohexanonisoxima, 7.5 partes de adipato de hexametileno diamónico monómero, y 0.2 partes de agua (esto, más el agua desprendida por la polimerización del adipato, corresponde a un equivalente molecular de agua con respecto a la isoxima). Aunque al cabo de este tiempo la materia fundida se haya hecho viscosa, se continúa el calentamiento durante todavía 20 horas. Entonces el tubo es abierto y la mezcla calentada a 255° durante 3 horas, mientras que se hace pasar a través de la masa fundida una corriente de nitrógeno húmedo, luego durante 1 hora con nitrógeno seco. El polímero, así obtenido, es un sólido blanco resistente que se reblandece a 194° y tiene una viscosidad intrínseca de 0.85.

20. En el procedimiento conforme al invento, se puede trabajar con temperaturas y tiempos variables para transformar el lactamo en polímero. Dichos factores son función uno del otro, siendo función de la cantidad del tipo del agente
- 25.
- 30.

195641



hidrolizante.

5. Se ha encontrado, particularmente, que las amidas cí  
clicas, tratadas con cantidades de agua, por lo menos iguales  
a 1/10 de molécula por molécula de amida, son rápidamente  
transformadas con buenos rendimientos en poliamidas. Con es  
ta proporción el agua solo provoca la transformación, no ha-  
ciendo falta recurrir a agentes catalizadores, siempre desva-  
tajosos, puesto que introducen materias extrañas difíciles  
de sacar y dan productos muy colorados. El agua utilizada  
10. 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.

15. El mejor procedimiento consiste en realizar esta  
transformación en dos fases. En la primera, se calienta el  
lactamo y el agua a una temperatura comprendida entre 180  
y 300° bajo presión (generalmente por debajo de 15-20 Kg/cm<sup>2</sup>),  
para llevar a cabo una polimerización parcial. Cuando la ma  
yor parte del monómero ha quedado transformado en un polime  
20. ro inferior, se destila el agua al mismo tiempo que se conti-  
núa la polimerización. La presión es, finalmente, reducida a  
la normal y se da principio a la segunda fase. Esta consiste  
en terminar la polimerización, calentando bajo presión nor-  
mal a alrededor de 180-300°. A veces resulta ventajoso, aun-  
25. que éllo no sea esencial, efectuar esta segunda fase bajo pre-  
sión reducida, para sacar el monómero no transformado y eli-  
minar más completamente el agua.

30. La cantidad de agua utilizada para realizar este pre-  
cedimiento es, con preferencia, de 1-4 equivalentes molecula  
res y, generalmente, inferior a 10 moléculas de agua por 1 mo

195641

- 2 -



léc<sup>u</sup>la de amida. No resulta ventajoso, ni económic<sup>o</sup>, utilizar cantidades de agua más nutridas, ya que hace falta evaporarla. Cuando se utilice menos de 1/10 de agua en equivalente molecular, se hace el tiempo necesario para obtener polímeros de elevado peso molecular, muy largo.

5.

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

10.

En general, se prefiere trabajar a alrededor de 200-280°; las temperaturas inferiores necesitan una duración de calentamiento prolongado; las temperaturas superiores tienen tendencia a descomponer y despolimerizar. La última fase de la polimerización puede ser realizada bajo presión reducida, para quitar el monómero que no haya reaccionado y lo restante de agua. Por otra parte, éllo no es indispensable.

15.

Ciertas sustancias pueden servir de estabilizadores para los polímeros, preparados conforme al presente invento. Entre éstos se puede citar los ácidos monobásicos, como por ejemplo, los acético, butírico, propiónico, esteárico, etc.; los ácidos dibásicos, como por ejemplo, los adípico, sebácico, etc.; el amoníaco; las mono-aminas, como por ejemplo, la metilamina, isobutilamina, amilamina, estearilamina, etc.; las diaminas, como por ejemplo, la hexametilendiamina y la decametilendiamina; las sales de ácidos, como por ejemplo, el acetato sódico y el cloruro amónico; los derivados aminoácidos, como ejemplo, el ácido épsilon-benzoilaminocaproico y el ácido épsilon-octilaminocaproico, y los amino

20.

25.

30.

195641



alcoholes, por ejemplo, como la etanolamina. La cantidad de estabilizador empleada depende de las propiedades que se de see tener en el polímero que resulta. En general, se adicio na estabilizador en la proporción de 1/50 a 1/250 de molécu la con respecto a una molécula de lactamo, si se desea obte ner un polímero hilable.

5.

Los agentes que actúan como estabilizadores, y com pre ndi en do los ácidos y aminas mono- y polifuncionales, tie nen la siguiente finalidad:

10.

1) Limitar la longitud de cadenas de poliamida, dando de es te modo un polímero de propiedades físicas deseadas que no sufrirá ninguna polimerización o despolimerización ulterio res por calentamiento.

2) Estabilizar el polímero contra una coloración por calen tamiento en presencia de aire.

15.

3) Dar una afinidad más buena de tintura al polímero resul tante. Cuando se deseen productos hilables, de preferencia no ha de utilizarse una proporción de estabilizador de viscosidad superior a 5 moléculas por ciento.

20.

El procedimiento protegido por este invento resulta aplicable, asimismo, a la producción de interpolímeros.

El mecanismo por el cual el épsilon-caprolactamo es convertido en poliamida en presencia de agua, se explica, ad miti en do que una parte del lactamo se hidroliza, de una mane ra conocida, en ácido épsilon-aminocaproico que, bajo las condiciones de la reacción, se polimeriza en poliamida con pérdida de agua, igualmente de un modo conocido (Patente ame ricana N° 2071253).

25.

Los productos obtenidos por el procedimiento del pre sente invento, resultan útiles para los usos, ya citados y,

30.



195641

Particularmente, para la fabricación de fibras, filamentos, películas y composiciones para el moldeo o para barniz.

La invención, dentro de su esencialidad, podrá ser llevada a la práctica en otras variaciones, a las que alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse, empleando los medios más apropiados a cada caso, manuales o mecánicos, con los tiempos y temperaturas más convenientes: por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

N O T A

10. La invención descrita, cuyo objeto se declara como no practicado ni divulgado en España, comprende las siguientes reivindicaciones:

15. 1ª.- Procedimiento para la preparación de poliamidas sintéticas lineales, caracterizado por el hecho de someter a amidas cíclicas conteniendo más de 6 átomos en el núcleo a un proceso de hidrólisis y condensación de los amino-ácidos y condensación de los aminoácidos así formados, realizándose dicho proceso de hidrólisis por calentamiento de las amidas cíclicas de dichas condiciones, a temperaturas que no excedan de los 300° C., durante varias horas, con o sin presión, hasta la obtención de un polímero hilable.

20. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el cual, el régimen de trabajo comprende dos factores variables, a saber, temperaturas y tiempos, para transformar el lactamo en polímero, siendo dichos factores función uno del otro, y

25. de la cantidad y del tipo del agente hidrolizante, cuyo agen

195641



te puede ser de adición o formarse en la propia reacción.

5. 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, en el que, para obtener polímeros aptos para poder ser transformados en fibras orientadas, ha de prolongarse el calentamiento hasta la obtención de una viscosidad de, aproximadamente, 04.

4ª.- Procedimiento para la preparación de poliamidas sintéticas lineales.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de trece hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara, acompañadas de la documentación reglamentaria.

Madrid, a 2 de diciembre de 1950.-

P.a. JAIM PERE

*Jaim Pere*