



PATENTE
DE
INTRODUCCIÓN

195655
195655

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

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un procedimiento perfeccionado, para la preparación de amidas polímeras que pueden designarse, asimismo, como poliamidas.

5. Al efecto, se trata de las poliamidas resultantes de polimerización lineal, las cuales son obtenidas de modo, de suyo conocido, calentando sustancias que contienen dos grupos que forman amidas, el tiempo necesario para que los productos tengan un peso molecular bastante grande, para poder formar filamentos. Estas amidas polímeras pertenecen a
10. dos especies: 1) a la índole de las que se derivan de los ácidos monoaminomonocarboxílicos, o de sus derivados que forman amidas, y 2) a la índole de aquellas que se van formando en la reacción de diaminas y ácidos dicarboxílicos, o derivados que forman amidas de los ácidos carboxílicos básicos.
15. Las amidas polímeras pueden transformarse en filamento

195655



- tos, películas o similares, que presentan un punto de fusión elevado, insensibilidad frente a la mayoría de disolventes y materias reaccionales químicas, gran resistencia, y una buena elasticidad. Los filamentos así obtenidos, pueden ser es-
5. tirados o estirados en frío, si se los somete a una tracción moderada a temperaturas por debajo de sus puntos de fusión, es decir, a temperaturas ordinarias. El estirado en frío orienta las moléculas en el sentido del eje de la fibra. Se forman fibras artificiales que se aproximan en muchas de
10. sus propiedades a la seda natural.

- En coincidencia con el procedimiento para la formación de amidas polímeras lineales, es calentada, o respectivamente, son calentadas, con arreglo al invento, la materia reaccional, o respectivamente, las materias reacciones que forman
15. poliamidas, con agua en una cantidad que, por lo menos, resulta suficiente para licuar la masa reaccional, antes de que alcance temperatura de polimerización, y eso bajo evita ción de pérdidas de agua, es decir, de preferencia, a presión aumentada en un recipiente cerrado, hasta que la mayor parte
20. del material de partida queda polimerizada, después de lo cual se continúa la polimerización a temperaturas que forman amidas, bajo simultánea separación del agua, durante el tiempo suficiente para que el producto de polimerización presente las deseadas propiedades de formación de fibras. Como
25. sea que, en la mayoría de los materiales de partida, la formación de amidas no es importante por debajo de 160°C., tiene que llevarse a cabo el calentamiento bajo retención del agua por debajo de presión sobreatmosférica. Resulta esencialmente, asimismo, que se separa agua en la última fase
30. del procesamiento, puesto que, de lo contrario, la conden-

195655



sación de las materias reaccionales más allá de un peso molecular bajo, o de un estado que no forma fibras, quedaría impedida. Para obtener un producto con elevado peso molecular, es decir, con propiedades de formación de fibras, resulta esencial, además, que los grupos de amina y de ácido estén presentes en proporciones cuantitativas, prácticamente equimoleculares en la mezcla que forma poliamidas. Por ejemplo, han de utilizarse en la preparación de una poliamida, que forma fibras a base de una diamina y un ácido dibásico, las materias reaccionales en proporciones cuantitativas, prácticamente equimoleculares, es decir, que ninguna de las componentes de reacción ha de estar presente en un exceso de más de un 5 por ciento molar. Un procedimiento adecuado para el logro de la equivalencia entre diamina y ácido dibásico consiste en preparar a base de la diamina y del ácido una sal, y de utilizar ésta.

- 5.
- 10.
- 15.

Los materiales de partida que forman poliamidas comprenden:

- 20.
- 25.
- a) Ácidos monoaminomonocarboxílicos,
 - b) derivados que forman amidas de ácidos monoaminomonocarboxílicos,
 - c) sales de diaminas y ácidos dibásicos,
 - d) diaminas, juntamente con ácidos dicarboxílicos, y
 - e) diaminas, juntamente con derivados, que forman amidas, de ácidos carboxílicos dibásicos.

30.

Las ventajas del modo operatorio, conforme al invento, en presencia de agua, consisten en las facilidades de la transmisión de calor en la masa reaccional, así como en la aceleración de la reacción, además, en la evitación de la necesidad de agitación mecánica, ya que la corriente de agua,

195655



5. producida por el calentamiento, efectúa en la primera fase reaccional, efectivamente un mezclado eficaz en la medida necesaria. Los polimerizados, por lo tanto, resultan más homogéneos que los conocidos. Estas ventajas, que particularmente resultan importantes al trabajar en las grandes empresas, no son logrados por el agua sola, que es disociada en la polimerización; se aumentan solamente por la adición de agua.

10. El agua, adicionada al material de partida que forma poliamidas, no sólo hace fluida la masa reaccional, antes de que alcance las temperaturas de polimerización, sino que forma con la poliamida que se va originando, a las temperaturas que forman amidas, una solución. La masa reaccional presenta una viscosidad mucho más baja y una temperatura

15. de solidificación muy inferior a la que tendría la poliamida, si se hubiese adicionado agua alguna a la mezcla reaccional. Es sorprendente que agua, que bajo condiciones ordinarias no surte efecto disolvente alguno en las amidas polímeras, forma una solución con las mismas a temperaturas y presiones más elevadas. Además, aunque el agua tenga a

20. estas temperaturas elevadas, la tendencia de hidrolizar las amidas polímeras, resulta el equilibrio de tal modo, que más de un 90 por ciento y, por regla general, más de un 95 por ciento de los grupos que forman amidas de las mate-

25. rias de partida, incluso a temperaturas de hasta 250°, llegan a reaccionar. En el producto final, casi ya no existe monómero alguno, pues los grupos amidógenos que no han llegado a reaccionar, quedan en su mayoría engarzados en el final de la cadena polímera. El polímero, preparado de esta manera, no obstante, tiene un peso molecular relativamente ba

30.

195655



jo. Constituye un interpolimero (polimero "half-made). Presenta pocas o ninguna propiedades de formar fibras. Su verdadera viscosidad intrínseca, en general, queda por debajo de 0.4 y, ordinariamente, entre 0.15 y 0.35. El polimero

5. terminado, por otra parte, tiene una verdadera viscosidad intrínseca de más allá de 0.4, de ordinario, entre 0.6 y 2.0. La verdadera viscosidad intrínseca del producto final depende, como se expone a continuación, de la cantidad de un estabilizador de viscosidad, el cual es adicionado a la mezcla reaccional.
- 10.

La cantidad del agua empleada debe ser suficiente, para licuar la masa reaccional antes de alcanzar la temperatura de polimerización, es decir, antes de 160°C. Conviene que esté suficiente para licuar la masa reaccional antes de que la temperatura alcance los 120°. Al efecto se necesita,

15. aproximadamente, un 30 por ciento del peso total de la masa, si bien ésta, en algunos casos, puede contener de un 5 hasta 50 por ciento de su peso total en agua. Sin embargo, debería evitarse un exceso de agua, ya que aumenta el tiempo reaccional y la temperatura necesaria para la eliminación del agua en la última fase de polimerización. Resulta ventajoso, determinar la capacidad de cabida del recipiente reaccional primitiva. La temperatura reaccional, en general, queda durante la fase reaccional que transcurre en presencia de agua, en la cual el agua queda conservada en la masa reaccional, entre 180 y 250° C. El tiempo de calentamiento oscila entre 0.5 y 6.0 horas. Depende de la temperatura.
- 20.
- 25.

30. En vez de preparar el interpolimero en una instalación cerrada por completo, con la finalidad de retención de la cantidad total de agua, se puede hacer subir la presión

195655



hasta una altura, a la cual aún queda bastante agua sin evaporar para licuar la masa. Seguidamente se puede hacer subir la temperatura y vaciar el agua en forma de vapor.

5. Con objeto de lograr la completa ventaja del invento, ha de efectuarse la separación del agua de la masa reaccional a tales temperaturas y velocidades, que la masa reaccional no se vaya solidificando. Con otras palabras: La masa reaccional no sólo debería permanecer fluida durante la preparación del interpolímero, sino asimismo durante la transformación del mismo en el estado que forma fibras. Para lograr esto puede vaciarse el agua de la masa reaccional en forma de vapor, con una velocidad que resulta lo bastante baja, para mantener la temperatura de la masa reaccional por encima del punto de solidificación. Esto significa que la
10. temperatura de la masa reaccional propiamente dicha, se va aproximando durante las últimas fases de la separación de agua, es decir, cuando la presión se va acercando a la atmosférica, ha de quedar situada por encima del punto de fusión de la amida polimera. Las temperaturas, a las cuales se elimina el agua, quedan generalmente en la vecindad de 225 a
15. 300°C.

- Como sea que las amidas polímeras en estado fundido oxidan más o menos fácilmente, resulta deseable, excluir oxígeno del recipiente reaccional. Esto puede tener lugar de
25. manera que se lleva a cabo la reacción en una atmósfera de un gas inerte, como nitrógeno, hidrógeno o anhídrido de carbono. Los mejores resultados son obtenidos, si vapor de agua constituye, en lo esencial, el único medio gaseoso encima de la masa reaccional.

30. La condensación, particularmente entre diaminas y áci



195655

dos carboxílicos bibásicos, puede llevarse a cabo, de modo que se obtiene un producto de viscosidad, esencialmente cons tante, es decir, el cual no se hace más viscoso, cuya visco

5. sidad no experimenta aumento, o sea, que no adopta un peso molecular más elevado, si es calentado hasta su punto de fu sión. Expresado de otro modo, 'ello quiere decir que se pue de compensar lo ilimitado de la reacción de condensación en un punto deseado, por adición de así llamados estabilizadores de viscosidad. El punto, en el cual se interrumpe la polime rización, depende de la cantidad de estabilizador añadido.

10. Dichos estabilizadores pueden consistir en un pequeño exceso de una materia afín, o de una materia reaccional amidógena monovalente, como un ácido monocarboxílico, una monoamina, o una sal, que esté formada a base de un ácido monocarboxili

15. co, o de una monoamina. Poliamidas estables a la viscosidad de la índole de los aminoácidos, pueden prepararse, asimis mo, bajo empleo de una reducida cantidad de una materia reac cional monoamidógena, de una diamina, o de un ácido dibásico.

A la mezcla reaccional pueden adicionarse, asimismo,

20. otras materias de efecto refinador, como agentes emolientes, resinas, agentes antioxidantes, pigmentos, por ejemplo (vg. dióxido de titanio), colorantes, y aceites. El punto de fu sión de la amida polímera definitiva, puede ser rebajado, eventualmente, de modo que se agregan materias como difenilol

25. propano u o-oxidifenilo. El procedimiento puede aplicarse, no solo para la preparación de amidas polímeras de las dos indo les arriba reseñadas, sino también para las mezclas de las mismas.

Además, resulta posible, emplear otras materias reac

30. cionales que surten efecto bivalente, en la mezcla reaccional,

195655



5. por ejemplo, oxiácidos y glicoles. Si esto tiene lugar, entonces resulta necesario que queda mantenido un equilibrio conveniente de las materias reaccionales complementarias que forman polímeros. Si se adiciona, por ejemplo, a la mezcla de diamina y ácido dibásico, un glicol, ha de estar la cantidad del ácido bibásico, esencialmente equimolecular a la cantidad de la diamina sumada a la cantidad del glicol.

10. Dos o varios interpolímeros pueden ser preparados y, seguidamente, mezclados entre sí, antes de su transformación en el producto que forma fibras. Por otra parte, resultan utilizables los interpolímeros, como tales, por ejemplo, para la preparación de recubrimientos, masas moldeables y conglomerantes.

EJEMPLO 1:

15. 26.2 Kg. de adipato hexametildiamónico, 0.16 Kg. de ácido adípico, 0.136 Kg de acetato hexametildiamónico, y 11.2 Kg (30%) de agua destilada, son llenados en un autoclave de acero inoxidable con una capacidad de 37.85 litros. Los últimos vestigios de aire se eliminan mediante nitrógeno exento de oxígeno. Seguidamente, se cierra herméticamente el autoclave. Se lo calienta por medio de un baño de vapor, cuya temperatura importa aproximadamente 290° C. La mezcla reaccional ya resulta completamente fluida antes de 100° C. Después de un calentamiento de 2.5 horas, alcanza la presión 17 atmósferas (250 libras inglesas/pulgadas cuadradas). En 20. tonces importa la temperatura 210° C. El calentamiento es continuado, si bien se mantiene la presión a 17 atmósferas, de tal manera que se evacúa vapor a través de un condensador, hasta que la temperatura de 265°, queda alcanzada, es decir, 25. que queda precisamente encima del punto de fusión de la polia 30.

195655



mida seca. Entonces se reduce la presión paulatinamente a atmosférica, calentando la masa reaccional a aproximadamente 280°C. por más o menos 1.5 horas. Durante el último cuarto de hora es evacuado el autoclave, paulatinamente, hasta una presión de 51 mm (20 pulgadas) de mercurio y mantenido alrededor de 5 minutos a dicha presión baja, para separar el gas, contenido en el polímero fundido. La amida polimérica fundida, seguidamente, es separada por aspiración. El polímero presenta una viscosidad intrínseca efectiva de 0.82 acusando excelentes propiedades de formación fibrosa.

EJEMPLO 2:

1048 Kg de adipato hexametildiamónico, 3.45 Kg. de ácido adípico, 3.21 Kg. de acetato hexametildiamónico, y 187 Kg (15%) de agua, son llenados en un autoclave de acero inoxidable que ha sido liberado del contenido aéreo mediante nitrógeno. Seguidamente, el autoclave es herméticamente cerrado y calentado durante 2 horas a 225°C. La presión máxima importa 17.35 atmósferas (255 libras inglesas/pulgadas cuadradas). En este estado el polímero tiene una efectiva viscosidad intrínseca de 0.27. El calentamiento es continuado bajo aumento de temperatura, pero se mantiene la presión a 17.35 atmósferas, mediante evacuación de vapor. Cuando haya sido alcanzada la temperatura de 270°C., se disminuye paulatinamente la presión a la atmosférica. A esta temperatura se continúa el calentamiento durante 2 horas, bajo condiciones que hacen posible el escapar del agua adicional, formada en la reacción. La poliamida que se va formando tiene una intrínseca viscosidad efectiva de, aproximadamente, 0.9 y presenta buenas propiedades de formación fibrosa.

EJEMPLO 3:

Una mezcla reaccional que es idéntica a la descrita

195655 - 4



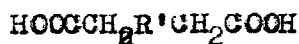
en el Ejemplo 1, es calentada en un recipiente cerrado, hasta que la temperatura alcanza 270° C. Al efecto se necesitan 2 horas. La presión desarrollada importa, aproximadamente, 47.5 atmósferas (700 libras inglesas/pulgada cuadrada).

- 5. Seguidamente es rebajada a presión atmosférica, sin dejar bajar la temperatura por debajo de 270° C, evacuando paulatinamente vapor. El calentamiento es continuado a 270-275° C bajo presión atmosférica durante 1 hora. Se obtiene una poliámidas que forma fibras, con una intrínseca viscosidad efectiva de 0.85.

En lugar de hexametildiamina y ácido adípico, o de su sal, como han sido utilizados en los ejemplos, pueden emplearse otras diaminas y ácidos dibásicos o sales. Las diaminas, a utilizar convenientemente, tienen la fórmula

- 15.
$$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{RCH}_2\text{NH}_2$$

y los ácidos dibásicos, a emplear con ventaja, la fórmula



en la cual R y R' son radicales hidrocarburo bivalentes, libres de engarces alifáticos, no saturados, y en la cual R tiene una longitud de cadena de, por lo menos, 2 átomos de carbono. Materias reaccionales, particularmente valiosas en este grupo, son los en que R simboliza (CH₂)_x y R'

- 20. (CH₂)_y, en la cual x es, a lo menos 2, e y, por lo menos 1. Se puede emplear, asimismo, mezclas de diaminas y/o ácidos dicarboxílicos, si bien no deberá existir más que un exceso de un, aproximadamente, 5 por ciento, o de la amina, o del ácido, cuando se desee un producto que forma fibras. En los Ejemplos 1 a 3, se utiliza un pequeño exceso de ácido adípico (0.6 a 1.1 mol.%) y una reducida cantidad de acetato hexametildiamónico como estabilizador de viscosidad.
- 25.
- 30.

195655



En el Cuadro siguiente se ha compilado una relación de típicas materias reaccionales que forman poliamidas, pudiendo ser transformadas en productos utilizables. En la misma están indicados los puntos de fusión de las poliamidas

5. Formadas. El invento resulta utilizable, particularmente, para la preparación de poliamidas con puntos de fusión elevados, o de aquellas que se derivan de materias reaccionales con puntos de fusión elevados. Los puntos de fusión, indicados en el Cuadro, son determinados, de modo que se calienta menudas partículas del polímero en un bloque metálico, calentado, tomando la lectura de la temperatura de fusión. Los puntos de fusión quedan situados, así se determinan en un tubo en ausencia de oxígeno, en general, por 5 a 20° más alto. Todas las poliamidas relacionadas forman fibras.
- 10.

15.

C u a d r o:

Materias de transformación

Poliamida
Pte f. °C.

	Etilendiamina y ácido sebácico	254
	Tetrametilendiamina y ácido adípico	278
20.	Tetrametilendiamina y ácido subérico	250
	Tetrametilendiamina y ácido acelaico	223
	Tetrametilendiamina y ácido sebácico	239
	Tetrametilendiamina y ácido undecandicarboxílico	208
	Pentametilendiamina y ácido malónico	191
25.	Pentametilendiamina y ácido glutárico	198
	Pentametilendiamina y ácido adípico	223
	Pentametilendiamina y ácido pimélico	183
	Pentametilendiamina y ácido subérico	202
	Pentametilendiamina y ácido octadecandicarboxílico	167
30.	Hexametilendiamina y ácido sebácico	209

195655



	Hexametilendiamina y ácido adípico	248
	Hexametilendiamina y ácido beta-metiladípico	216
	Hexametilendiamina y ácido 1.2-ciclohexandiacético	236
	Hexametilendiamina y ácido difénico	157
5.	Hexametilendiamina y ácido diglicólico	143
	Octametilendiamina y ácido adípico	235
	Octametilendiamina y ácido sebácico	197
	Decametilendiamina y ácido carbónico	200
	Decametilendiamina y ácido oxálico	229
10.	Decametilendiamina y ácido sebácico	194
	Decametilendiamina y ácido p-fenilendiacético	242
	Decametilendiamina y ácido p.p'-difenilolpropanoic cético	105
	p-xilendiamina y ácido sebácico	268
	3-metilhexametilendiamina y ácido adípico	180
15.	piperacina y ácido sebácico	153
	éter 3.3'-diaminopropílico y ácido adípico	190
	ácido 6-aminocaproico	203
	ácido 9-aminononanónico	195
	ácido 11-aminoundecanónico	180

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

25.



195655

N O T A

Descrito el objeto de la presente patente, se declara como no practicado ni divulgado en España, lo comprendido en las reivindicaciones siguientes:

5. 1ª.- Procedimiento para la preparación de amidas por limeras lineales por calentamiento de materiales de partida que forman poliamidas, caracterizado porque se inicia la reacción en presencia de una cantidad de agua que resulta suficiente para hacer líquida la masa reaccional antes de que élla alcance la temperatura de polimerización, calentando la
10. masa bajo retención del agua, a temperatura de polimerización, hasta que la mayor parte del material de partida haya quedado polimerizada y continuando, seguidamente, la polimerización, bajo simultánea separación del agua, tanto hasta que el producto de polimerización presenta las deseadas propiedades de formación fibrosa.
15. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado porque se continúa el tratamiento térmico bajo retención del agua, tanto hasta que prácticamente ya no tiene lugar ninguna polimerización bajo estas condiciones.
20. 3ª.- Procedimiento según las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque la separación del agua es provocada con tal rapidez y a tal temperatura que la masa reaccional queda fluida.
25. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la transformación se lleva al principio a cabo, bajo evitación de una evaporación del agua, hasta que

195655



el polímero tiene una intrínseca viscosidad efectiva de 0.15 a 0.4 y que seguidamente se continúa la definitiva por limerización bajo separación del agua hasta que el polímero tiene una intrínseca viscosidad efectiva de 0.6 a 2.0.

5. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la cantidad de agua, presente, al principio, importa un 5 a 50 por ciento referido al peso de la masa reaccional.

10. 6ª.- Procedimiento para la preparación de amidas polímeras lineales.

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

Madrid, a 4 de diciembre de 1950.-

MAX RAECK MAESCH.

p.a.

JAIME ISERN MIRALLES

P. P.