

230916

P.- 15.081.-

"OZ 92"

230916



MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
P A T E N T E    D E    I N V E N C I O N  
e n  
E S P A Ñ A  
por VEINTE años

a nombre de INVENTA AG. FÜR FORSCHUNG UND PATENTVERWERTUNG,  
entidad suiza, establecida en Haldenstrasse 23, Luzern,  
(Suiza), por:

«UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE POLIAMIDAS CON  
PESOS MOLECULARES SUPERIORES A 25.000».-



5 El objeto del presente invento es un proce-  
dimiento para la obtención de poliamidas con pesos molecu-  
lares superiores a 25.000 mediante la condensación poste-  
rior a temperaturas elevadas, inferiores, no obstante a las  
del punto de fusión de la poliamida correspondiente, y en  
ausencia de oxígeno. El procedimiento se caracteriza por  
el hecho de emplearse poliamidas que contienen cantidades  
muy pequeñas de compuestos ácidos minerales.

10 Las poliamidas empleadas hasta ahora en la  
técnica tienen, por lo general, pesos moleculares de tan



1956

230916

sólo 10.000 a 25.000, correspondientes a una viscosidad intrínseca de 0,6 - 1,3. Con ayuda de los procedimientos de polimerización o policondensación hasta ahora usuales, no es posible aumentar sustancialmente los pesos moleculares de las poliamidas por encima de los valores hasta ahora conseguidos, incluso adoptando para ello las medidas conocidas, tales como p.e. la prolongación del tiempo de la reacción o el aumento de la temperatura. Por el contrario, en una memoria de patente americana (la número 2.557.808) se describe un procedimiento, de acuerdo con el cual se lleva a cabo la policondensación en presencia de ácido fosfórico o alternativamente ácidos tribásicos o superiores, de modo que se obtienen poliamidas con pesos moleculares más altos. Para ello se realiza la policondensación, tal como es costumbre hasta ahora, en el flujo de fusión. Para la fabricación de poliamidas con pesos moleculares extremadamente elevados, empero, no resulta apropiada la polimerización en el flujo de fusión, ya que tales productos apenas son flúidos de modo que la extracción de la poliamida del recipiente de la polimerización y el vaciado total del mismo, tropieza con dificultades extremadas.

Se ha descubierto ahora, que pueden evitarse estas dificultades, llevando a cabo la polimerización o la policondensación en dos fases, no realizándose el aumento del peso molecular a valores extremadamente elevados, hasta la fase segunda. En la primera fase se fabrica por el procedimiento de la polimerización usual en el flujo de fu-



230916

sión, un denominado condensado previo, que contiene el catalizador preciso para la fase segunda. El peso molecular del condensado previo se regula de tal modo, que se pueda darle cómodamente la forma deseada, en la que se consolida.

5

La condensación posterior para obtener poliamidas con pesos moleculares máximos, se realiza en ausencia de oxígeno, calentándose al material sólido en el vacío o en un gas, vapor o disolvente inertes. Es verdad que se ha propuesto ya el calentar poliamidas, ple. en forma de granulados a base de amidas cíclicas, en una corriente de gas inerte, para extraer de ellas la lactasa no policondensada, Ahora bien, en este tratamiento no se produce ningún aumento importante del peso molecular, cuando el material de partida empleado no contiene, o contiene tan sólo las cantidades usuales ( $> 0,1\%$ ) de estabilizadores, tales como p.e. ácidos acético, ácido sebácico, ácido esteárico, ácido benzóico, etc.

10

15

20

25

Mientras que para la obtención de poliamidas muy viscosas por el procedimiento de polimerización en fusión de acuerdo con la patente de EE.UU. número 2.557.808, al parecer únicamente son apropiadas los ácidos trivalentes y de valencias superiores, se ha descubierto ante la natural sorpresa, que la condensación posterior en estado sólido se acelera mediante un gran número de ácidos minerales, no importando el que los ácidos sean de 12 o de más bases. También las sales ácidas, así como los éteres ácidos de



230916

5 estos ácidos minerales, tienen el efecto correspondiente, las materias ácidas desarrollan su efecto más favorable a concentraciones sorprendentemente bajas, del orden de  $10^{-3}$  hasta  $10^{-5}$  moles por mol de sustancia formadora de poliamida.

10 Entre las poliamidas apropiadas para la condensación posterior de acuerdo con el invento, se encuentran los ácidos poli- $\omega$  - amínicos y carboxílicos, tales como p.e. el ácido poli-6-aminocapróico (idéntico a la policaprolactama), el ácido poli-7-aminohexanoico, el ácido poli-11-aminoundecanoico, así como los policondensados a base de diaminas y ácidos dicarboxílicos, tales como p.e. las poliamidas de hexametilendiamina y ácido sebácico (nylon 6 - 10), de etilendiamina y ácido sebácico (nylon 2-10)  
15 y otras combinaciones. Las poliamidas pueden modificarse también de maneras diversas, así p.e. mediante la integración de cadenas laterales, p.e. grupos de N-metilol y N-  
alcoximetilo, de sistemas anulares alifáticos o aromáticos de heteroátomos en la cadena del carbono, etc.

20 Las poliamidas citadas poseen — siempre que se trate de productos técnicos del comercio — pesos moleculares de hasta 25.000, lo que corresponde a una viscosidad intrínseca ( $\eta$ ) de  $\sim 1,3$ . Como la relación entre ( $\eta$ ) y el peso molecular en el campo de las poliamidas  
25 técnicas es una cuestión todavía incierta en absoluto, haremos a continuación únicamente uso de la viscosidad intrínseca ( $\eta$ ) para la caracterización de las magnitudes mole-



230916

culares.

De acuerdo con el procedimiento según el invento resulta posible, sin más ni más, el fabricar poliamidas con viscosidades intrínseca de 3,4, 6 y superiores.

5 Condición previa para ello es, que las poliamidas empleadas para la condensación posterior, contengan como catalizador una cantidad muy pequeña, pero exactamente dosificada, de un compuesto ácido mineral.

10 Como catalizadores son apropiados; los ácidos minerales, tales como p.e. el ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico, el ácido bromhídrico, el ácido yodhídrico, el ácido clórico, el ácido perclórico, el ácido nítrico, el ácido fosfórico, los ácidos polifosfóricos, así como las sales ácidas de los ácidos citados, p.e. el bisulfato potásico,  
15 los fosfatos sódicos primario y secundario, etc. De igual modo resultan apropiados los derivados halogenados y los ésteres de los ácidos minerales, tales como p.e. el ácido clorosulfónico, el ácido etileno-sulfúrico, el dimetilsulfato, el mono-iso-propilfosfato, el trietilfosfato y otros  
20 más.

La cantidad precisa de estas sustancias adicionales ácidas depende de la velocidad de condensación deseada. La mayor efectividad la desarrollan los catalizadores, por lo general, entre  $10^{-5}$  y  $10^{-3}$  moles por mol de  
25 sustancia monómera formadora de poliamida. Con adiciones sustancialmente más elevadas se pierde parcial o incluso totalmente al efecto, debido a la acción estabilizadora



230916

que tiene lugar.

Estas relaciones han sido representadas en la Tabla 1 a base del ejemplo de polimerizados de  $\epsilon$ -caprolactama con cantidades variables de ácido fosfórico como catalizador y un tiempo de condensación posterior de 24 horas. El óptimo de efectividad se encuentra en este caso a  $1 \times 10^{-4}$  moles por mol de caprolactama. Al pasar a los otros materiales de partida formadores de poliamidas, p.e. adipato hexametilendiamónico, o bien al emplear otros catalizadores, tales como p.e. ácido sulfúrico, pueden presentarse variaciones del óptimo de efectividad, los cuales, empero, se mantienen dentro de márgenes relativamente estrechos.

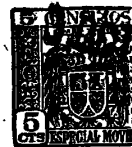
Tabla 1.

Variación de la viscosidad intrínseca ( $\eta$ ) en relación con la adición de catalizador (ácido fosfórico) en la condensación posterior de poli- $\epsilon$ -caprolactama (190°C, 24 horas de tiempo de reacción).

Contenido de ácido fosfórico en mol por mol de caprolactama

( $\eta$ )

|    |                    |      |
|----|--------------------|------|
| 20 | $1 \times 10^{-6}$ | 1,88 |
|    | $3 \times 10^{-6}$ | 2,67 |
|    | $1 \times 10^{-5}$ | 3,55 |
|    | $3 \times 10^{-5}$ | 4,40 |
|    | $1 \times 10^{-4}$ | 5,00 |
| 25 | $3 \times 10^{-4}$ | 4,65 |



1958

230916

|                    |      |
|--------------------|------|
| $1 \times 10^{-3}$ | 3,70 |
| $3 \times 10^{-3}$ | 2,67 |
| $1 \times 10^{-2}$ | 1,57 |

5 La adición de los catalizadores ácidos se realiza con la mayor ventaja al monómero fundido o disuelto, antes de la primera fase de la reacción, si bien se puede realizar también durante o después de esta operación. En todos los casos debe cuidarse de una distribución uniforme del catalizador mediante removido, agitado o cualquier otro proceso de mezcla.

10

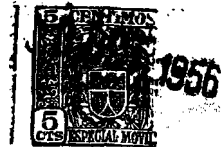
El condensado previo, fabricado de la manera conocida, se desmenuza de forma apropiada, p.e. prensándolo para formar barras y cortándolo o moliéndolo hasta hacerlo polvo. La pulverización puede también realizarse mediante solución en un disolvente y enfriamiento o precipitación con un no disolvente. Asimismo resulta posible dar al condensado previo catalizado su forma definitiva, p.e. la de placas, barras, tubos, alambres, hojas o también cuerpos complicados, mediante fundición inyectada o deformación por prensado continuo.

15

20

La condensación posterior, de acuerdo con el invento, de la poliamida sólida previamente formada por uno de los procedimientos citados, se realiza a temperaturas superiores a  $100^{\circ}$  e inferiores al punto de fusión de la poliamida correspondiente. Como gama de temperatura más favorable ha demostrado ser la comprendida entre  $140$  y  $190^{\circ}\text{C}$ .

25



230916

Para evitar daños oxidativos del material polímero, debe operarse bajo atmósfera lo más libre de oxígeno posible. Ello se consigue, p.e. evacuando bien el recipiente de la condensación posterior, o barriéndolo bien con un gas protector, tal como p.e. nitrógeno, hidrógeno, argon o ácido carbónico, con vapores de disolventes inertes de elevado punto de ebullición, p.e. hidrocarburos, alcoholes, éteres, etc. De igual modo puede llevarse a cabo la condensación posterior en un líquido de elevado punto de ebullición, p.e. aceite de parafina, mercurio o metal de Wood fundido.

La condensación posterior puede realizar por cargas p.e. en hornos de tambor giratorios, o bien de manera continua. En este último caso se trabaja con tubos giratorios inclinados e bien se efectúa el transporte del material poliamídico mediante cintas o tornillos sin fin.

Cuando existe la posibilidad de extender el material a tratar en una capa delgada, se puede emplear con gran ventaja una calefacción directa por radiación. Los polvos de grano fino se pueden también condensar posteriormente en cámaras de turbulencia, en una corriente de gas inerte caliente.

Después del tratamiento, al condensado posterior, de elevado peso molecular, siempre que se disponga de él en forma de granulado o de polvo, puede ser deformado de la manera conocida con ayuda de máquinas de fundición inyectada o de prensas de tornillo sin fin. Los polvos más finos son apropiados para inyección a la llama o para el



230916

procedimiento de sinterización por prensado o alternati-  
vamente por turbulencia.

Los cuerpos, hojas o perfiles sin fin fabri-  
cados de acuerdo con el presente invento a partir de poli-  
5 amidas extremadamente viscosas, se caracterizan por toda  
una serie de propiedades mecánicas excelentes. Así p.e. la  
estabilidad frente al calor (normas Din), la resistencia  
a la flexión por choque, la resistencia a la flexión alter-  
nativa, y en las hojas, la resistencia al desgarre y al des-  
10 garre ulterior, así como los coeficientes de plegado, se ha-  
llan considerablemente mejoradas frente a las poliamidas con  
peso molecular normal.

En la Tabla 2 se ha representado la manera en  
que p.e. se modifica la resistencia a la flexión alternati-  
15 va de una barra plana de 4 mm. de grueso de poli-ε-capro-  
lactama en fundición de (η).

Tabla 2.

|    | Viscosidad básica (η) | Número de flexiones hasta la rotura. |
|----|-----------------------|--------------------------------------|
|    | 1,1                   | 1 x 10 <sup>-4</sup>                 |
| 20 | 1,8                   | 4,75 x 10 <sup>-5</sup>              |
|    | 2,6                   | 1 x 10 <sup>-6</sup>                 |
|    | 3,6                   | 3,5 x 10 <sup>-6</sup>               |

Los ejemplos siguientes servirán para ilus-  
trar el invento, sin, empero, limitarlo:



230916

Ejemplo 1:

22,6 kgs. de caprolactama se polimerizan con 2,0 l de agua y 10 g (correspondientes a  $2,5 \times 10^{-4}$  moles/mol) de ácido fosfórico al 50%, a 250°, por lo pronto durante 2 horas bajo presión, terminándose de polimerizar después durante otras 6 horas a 1 atm. una vez distendido el vapor de agua. El polimerizado se prensa, dándole la forma de barra plana de 3 mm. de grueso y se corta en trozos de 3 mm. de largo, El granulado posee una viscosidad intrínseca de 1,0 - 1,1.

5 kgs. de este polimerizado previo se calientan durante 18 horas a 186° en un tubo con fondo perforado y camisa doble, una vez desplazado al aire con nitrógeno. Durante la condensación posterior se lava constantemente con 5 l/ minuto de nitrógeno. Una vez terminada la reacción tiene el granulado una viscosidad intrínseca de  $(\eta) = 4,56$ .

Ejemplo 2:

De acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 1, se fabrica a partir de 22,6 kgs. de caprolactama, 2,0 l de agua y 6,8 g (correspondientes a  $2,5 \times 10^{-4}$  moles/mol) de dihidrofosfato potásico, un polimerizado previo con la viscosidad intrínseca 1,0 a 1,1.

20 kgs. de este polimerizado previo se calientan a 180-190° durante 38 horas en forma granulada en un horno de tambor giratorio, en una corriente de hidrógeno absolutamente libre de oxígeno. Después de esto posee el granulado una viscosidad intrínseca de 6,28.



230916

Ejemplo 3.

26,2 kgs. de hexametilenodiamina adípica se condensan con 10 l de agua y 2,5 g de ácido sulfúrico concentrado (correspondientes a  $2,5 \times 10^{-4}$  moles/mol) en un autoclave de 50 l de capacidad a 250°, por lo pronto 2 horas bajo presión y después, una vez distendido el vapor de agua, otras 6 horas a 250° bajo 1 atm., hasta terminarse de condensar. El producto polímero se prensa en forma de una cinta de 30 mm. de ancho y 2 de grueso, y se granula. La poliamida posee una viscosidad intrínseca de 0,8 - 1,0.

5 kgs. de este condensado previo se calientan a 21° en una instalación según el Ejemplo 1 durante 24 horas, en un sistema cerrado que se encuentra bajo una ligera sobrepresión, en una atmósfera de vapor de decalina. Una vez enfriado, se extraen con vapor de agua los últimos restos de la calina existentes en el granulado de la poliamida. El granulado tiene una viscosidad intrínseca de ( $\eta$ ) = 3,82.

Ejemplo 4.

Análogamente al Ejemplo 2, se fabrica un polimerizado previo que contiene  $2 \times 10^{-4}$  moles de dihidrofosfato sódico por mol de lactama, y que posee una viscosidad intrínseca de 1,0 - 1,1. Una parte de este granulado se disuelve en un reactor a presión en 2 partes de metanol a 130°, mientras se agita. Una vez enfriado y aspirado el metanol, se obtiene la poliasida en forma de polvo, de un tamaño medio de grano de 200-300.

El polvo se introduce de manera continua en un

1500



230916

5  
 10  
 15  
 20

secador ciclónico y se trata a contra-corriente con nitrógeno libre de oxígeno a 180° de temperatura, cuya velocidad se regula de tal modo, que resulte un tiempo medio de precipitación de las partículas de polvo de 30 minutos. Se obtiene un polvo con la viscosidad intrínseca de  $(\eta) = 2,80$ .

Ejemplo 5

10  
 15

A partir de 22,6 kgs. de caprolactama, 2 l. de agua y 16,3 g de bisulfato potásico ( $3 \cdot 10^{-4}$  moles/mol), se prepara un polimerizado previo con la viscosidad intrínseca de 1,0 - 1,1.

15  
 20

A partir de la poliamida granulada, se fabrican por el procedimiento de fundición inyectada, placas de dimensiones 100 x 100 x 3 mm. que a continuación se calientan en un baño de aceite de parafina cocido (aceite blanco) durante 18 horas a 185 - 190°. El material, las placas tratadas de este modo, posee una viscosidad intrínseca de  $(\eta) = 4,12$ .

20

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Suiza, con fecha 8 de Octubre de 1955, bajo el número 25.122, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto-Ley sobre Propiedad Industrial.

—————  
 ———— N O T A ————  
 —————

Los puntos de invención, propia y nueva,

23 OCT 1956



230916

que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

- 5                   1ª. - Un procedimiento para la obtención de poliamidas con pesos moleculares superiores a 25.000, mediante condensación posterior a temperatura elevada, si bien inferior a la del punto de fusión de la poliamida correspondiente, en ausencia de oxígeno, caracterizado por emplearse como material de partida, poliamidas que contienen cantidades muy pequeñas de sustancias ácidas minerales.
- 10                   2ª. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por emplearse poliamidas con una viscosidad pura de 1,0 - 1,5.
- 15                   3ª. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque los componentes ácidos se emplean en una concentración inferior al 0,1 por ciento en peso.
- 20                   4ª. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizado por emplearse menos de 1/500 moles por mol del material de partida, formador de poliamida.
- 5ª. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por emplearse un ácido mineral en calidad de componente ácido.
- 25                   6ª. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 5, caracterizado por emplearse ácido sulfúrico como ácido mineral.



230916

7<sup>a</sup>. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 5, caracterizado por emplearse ácido fosfórico como ácido mineral.

5 8<sup>a</sup>. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 5, caracterizado por emplearse ácido clorhídrico como ácido mineral.

9<sup>a</sup>. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por emplearse como componentes ácidos, las sales ácidas de ácidos minerales.

10 10. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1, y 9, caracterizado porque como sal ácida se emplea bisulfato potásico.

15 11. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por emplearse como componentes ácidos ésteres ácidos de ácidos minerales.

12. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 11, caracterizado porque como éster ácido se emplea ácido metilsulfúrico.

20 13. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la poliamida es una policaprolactama que contiene el componente ácido mineral.

14. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la poliamida es un polímero de adipato de hexametilenodiamonio.

25 15. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por emplearse la poliamida en forma de un polvo fino.



230916

16ª. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por emplearse la poliamida en forma de artículos hechos por el procedimiento de fundición inyectada.

5                    17ª. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por emplearse la poliamida en forma de perfiles sin fin prensados en prensas continuas.

10                   18ª. - Un procedimiento para la obtención de poliamidas con pesos moleculares superiores a 25.000.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola de sus caras. - 3 OCT. 1956

Madrid,

P.A.

Alberto de Elzaburu  
Proprietario