

Ch/.



308341

memoria descriptiva

CLASE DE REGISTRO	Patente de invención por veinte años en España.
NOMBRE Y NACIONALIDAD DEL SOLICITANTE	SCHOLVEN-CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT (sociedad alemana).
RESIDENCIA Y DOMICILIO	Gelsenkirchen-Buer (Alemania).
<input type="checkbox"/> OBJETO	"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIAMIDAS". =====
<u>Prioridad:</u>	Solicitud patente alemana Sch 34.550 IVd/39c del 30 de enero de 1.964.

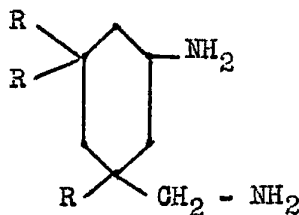
.....



1

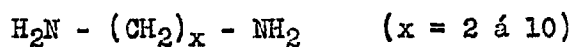
5 Según una propuesta no perteneciente al estado de la técnica (solicitud de patente española 305.946) pueden alcanzarse modificaciones técnicamente interesantes en la obtención de poliamidas, porque en lugar de las usuales diaminas alifáticas se utiliza como componente de diamina, compuestos de la fórmula

10



15 en la que significa R grupos de alquilo iguales o diferentes, especialmente grupos de metilo. También es posible emplear mezclas de esta diamina cíclica con diaminas de cadena recta alifáticas de la fórmula general

20



25 bajo las mismas condiciones de reacción. Los productos así obtenidos se caracterizan por una serie de propiedades notables, ante todo respecto a una viscosidad rebajada de fusión con elevada dureza de superficie.

Se ha hallado que se puede llegar a nuevas poliamidas con buenas propiedades de elaboración, si se hace reac-

308341

20 ENE.



2

1 cionar compuestos de la fórmula arriba descrita, en la que
R significa grupos de alquilo iguales o diferentes, especial-
mente grupos de metilo, con ácidos dicarboxílicos, sustituyéndose la diamina de anillo parcialmente por una diamina
5 alifática ramificada y/o aromática y/o alicíclica. Las diaminas aromáticas y alicíclicas también pueden ser sin ramificar. Para estas últimas diaminas en general entrará en consideración un alcance del número de C desde 6 - 30.

10 Casi todas las poliamidas preparadas según esta solicitud de patente se caracterizan por buena transparencia. Todas tienen excelente brillo. Por la inserción de ramificaciones de alquilo en la molécula de poliamida se incrementa la elasticidad de los productos. Además existe frecuentemente la posibilidad de emplearles para fines especiales,
15 por ejemplo, para la preparación de determinados medios de pintura o de impregnación, o bien hojas de fundición, porque por las ramificaciones frecuentemente se hace posible una solubilidad en disolventes orgánicos; ante todo cuando el peso molar está situado por debajo de un límite determinado (aproximadamente 8-9000). Algunas de tales poliamidas
20 son solubles en alcohol, incluso en alcohol-agua, por lo que se garantiza una esencial ampliación de la importancia técnica de estos productos.

25 Si se insertan simultáneamente diaminas aromáticas, por ejemplo, fenilendiaminas y/o bencidina, si bien en general se aumenta la fragilidad, sin embargo, también se

308341



20 ENE

3

1 aumenta la resistencia al calor. Las diaminas alicíclicas,
como por ejemplo, 1,3-Bis-(3-aminopropoxi)-ciclohexano, cuya
preparación se indica a continuación, rabajan la capacidad
de absorción de agua de las poliamidas considerablemente. Por
5 ello es posible la utilización de tales poliamidas mixtas en
la industria eléctrica.

Para la preparación de 1,3-Bis-(3-aminopropoxi)-
ciclohexano se parte de la resorcina que, en solución metanó-
lica en el catalizador de níquel a 100 - 105°C y 150 atm de
10 presión, se hidrura en ciclhexandiol-(1,3). Este se hace
reaccionar en presencia de sodio metálico con nitrilo de áci-
do acrílico a 70 - 85°C para convertirle en 1,3-Di- β -ciano-
etoxi-ciclohexano que después de filtración se lava con poco
ácido fosfórico al 50 % y después varias veces con agua, y
15 después del secado al vacío se destila. Este producto inter-
medio se hidrura en presencia de cobalto de Raney, dioxano
y amoniaco líquido en el autoclave a 130 atm de presión y
aproximadamente 110°C. Después de la filtración se fracciona
al vacío a 1 mm de Hg; el 1,3-Bis-(3-aminopropoxi)-ciclohe-
20 xano se pasa a 160 - 163°C.

Las poliamidas obtenidas según el procedimiento,
son claras como el agua y transparentes. Tienen gran impor-
tancia como componente de diamina de la clase anteriormente
25 mencionada para la obtención de productos solubles, las hexa-
metilendiaminas metilsustituidas, por ejemplo, la hexametil-
endiamina monometilada, dimetilada o trimetilada. La diamina

308341

20



4

1 últimamente mencionada puede obtenerse fácilmente, por ejemplo, partiendo de ácido trimetiladipínico y amoniaco por paso de este ácido al correspondiente dinitrilo e hidruración del dinitrilo.

5 Frente a las poliamidas puras, las poliamidas mixtas aquí mencionadas se caracterizan generalmente por el gran alcance plástico, que frecuentemente también hace posible su elaboración en el cilindro o en el amasador.

10 La gran importancia de los condensados mixtos reside en que pueden variarse las propiedades de los productos finales en una dirección deseada.

15 La adición de las diaminas mencionadas puede oscilar dentro de amplios límites. En general entrará en consideración el alcance ^{de} aproximadamente 2 a 80 % de peso referido a la diamina de anillo. Se prefiere el alcance de 5 a 60 %.

20 Como componente de condensación no solo entra en consideración el ácido adipínico, sino completamente en general los ácidos dicarboxílicos. En ello es posible emplear ácidos dicarboxílicos alifáticos, por ejemplo, el ácido adipínico monoalquilizado, dialquilizado o trialquilizado, además ácido malónico, ácido subérico, ácido succínico, ácido pimelínico, ácido aceláinico, ácido sebacínico, ácido fumárico o semejantes. Los ejemplos para ácidos de estructura
25 aromática o hidroaromática son ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y sus productos de hidruración, áci-

308341

20 ENE 1961



5

1 do fenilendipropionico, ácido fenilendiácético, etc.. Tam-
bién los ácidos ceto-carboxílicos y los correspondientes com-
puestos tio pueden ser empleados. La adición de pequeñas can-
tidades de compuestos polifuncionales, como por ejemplo, áci-
do metilendiadipínico puede tener efectos favorables sobre
5 la reducción de la sensibilidad contra agua. También es po-
sible emplear los ácidos antes mencionados en mezcla entre
sí.

10 Los policondensados nuevos, así obtenidos, se ca-
racterizan por una serie de buenas propiedades, ante todo
por su aspecto claro como el agua, transparente y por sus
buenos valores en la dureza superficial.

15 Son posibles todavía ciertas variaciones por la
elección de los distintos componentes. Así por ejemplo, por
la elección de los correspondientes ácidos dicarboxílicos
puede variarse el punto de reblandecimiento en un alcance
relativamente amplio entre aproximadamente 100 y 300°C, en
que, por ejemplo, los ácidos aromáticos tienden en general
20 en la dirección hacia alcances aumentados de reblandecimien-
to.

25 La realización de la condensación se efectúa bajo
las condiciones usuales, es decir que puede aplicarse, bien
sea la sustancia de partida en forma pura, o en forma de las
sales de las diaminas con los ácidos dicarboxílicos, que en
cada caso son fáciles de obtener de manera conocida.

Sin embargo, también es posible emplear, en lugar

308341

20 ENE



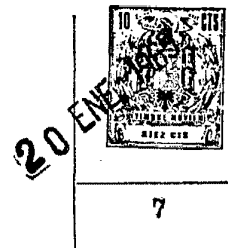
6

1
5
10
de los ácidos dicarboxílicos libres, los derivados de ácido carboxílico como por ejemplo, ésteres, halogenuros, amidas, etc. de los que se forman poliamidas bajo las condiciones de condensación mediante desprendimiento de sustancias químicas, como por ejemplo, ácidos halogeno-hídricos, alcoholes, amoniaco y sus derivados, etc. Puede trabajarse en disolventes (por ejemplo, agua, productos aromáticos, alifáticos, isocíclicos, heterocíclicos, alcoholes, fenoles, cresoles, xilenoles, halogeno-hidrocarburos, etc.) y también sin medios diluyentes.

15
20
Para la regulación de la longitud de la cadena, en policondensaciones pueden emplearse pequeñas cantidades (0,2 - 1 %) de estabilizadores de grupos terminales, como ácido acético, ácido adipínico, monoaminas y semejantes. El grado de policondensación es influido por la clase y cantidad de los estabilizadores, en tanto sean agregados.

25
Para la obtención de productos finales uniformes e incoloros es conveniente excluir en lo posible el oxígeno del aire. Adecuadamente se trabaja en una atmósfera de nitrógeno purísimo.

308341



1 Las temperaturas de condensación están situadas
aproximadamente en el alcance entre 150 y 300°C. En ello se
ejecuta la condensación preferentemente de tal modo que, des-
pués de la fusión, se alienta lentamente la mezcla (eventual-
mente con adición de diluyentes como agua, alcohol, etc.)
5 después de una fase de condensación previa, se aplica un va-
cío de aproximadamente 10^{-2} Torr., aumentándose las tempera-
turas paulatinamente todavía más de acuerdo con el aumento
de la viscosidad de fusión. Por variación de las condiciones
10 de reacción puede ejercerse ulterior influencia sobre las
propiedades de los productos finales. Así conducen tiempos
de reacción más prolongados y/o vacíos más altos y/o meno-
res cantidades de estabilizadores de grupos terminales a pro-
ductos con valores aumentados de η -red.

15 EJEMPLOS

Los ejemplos que siguen ahora, sirven para la ex-
plicación de la presente solicitud de patente:

20 Como medida para el peso molar de las poliamidas
se indica la viscosidad específica reducida (η -red), que
se halló como solución al 1 % en ácido fórmico puro a 20°.

La dureza de presión de bola se determina según la
norma DIN 57302 (diámetro de la bola 5 mm, carga de ensayo
50 kg). En los ejemplos se indica como dureza de presión de
25 bola el primer valor que se establece ("0 seg.").

Para la determinación del intervalo de reblandeci-
miento se lleva una prueba, aproximadamente del tamaño de

308341



208

8

1 una cabeza de alfiler del material a ensayar, entre dos cu-
bre-objetos de un microscopio de mesa calentada, con aumento
de cien veces. La prueba se calienta hasta aproximadamente
20°C bajo el comienzo de reblandecimiento supuesto y entonces,
5 observando constantemente se procede sobre la mesa calenta-
dora a un aumento de temperatura de aproximadamente 1-2°C/
min. Como comienzo del intervalo de reblandecimiento se con-
sidera la primera iniciación de fusión visible y como límite
superior, la liquéfacción completa de la prueba.

10 Las mezclas indicadas en la tabla de las sales,
respectivamente de los ácidos dicarboxílicos y de las diamini-
nas, se calentaron a reflujo en un pequeño matraz de vidrio
bajo nitrógeno purísimo durante 3 horas a 220 - 270°C. La
15 policondensación se terminó seguidamente de modo aproxima-
do de 250 - 270° aplicando un vacío de 14 mm Hg durante 8
horas.

Las abreviaturas en la tabla tienen el siguiente significado

20 Diamina de anillo	= 3-(aminometil)-3,5,5-trimetil- 1-ciclohexilamina.
Adip.	= ácido adipínico.
MMA	= ácido β -metiladipínico.
Sebac.	= ácido sebacínico.
Teref.	= ácido tereftálico.
25 TM-hexametilendiamina	= Mezcla de isómeros de β, β', δ -tri- metil-hexametilendiamina y β, β', δ' - trimetil-hexametilendiamina.
MM-hexametilendiamina	= γ -metil-hexametilendiamina.

308341

20 ENE



9

	SAL I		SAL II		η -red	Dureza de presión de bola kg/cm^2 .	Intervalo de reblanqueamiento. $^{\circ}\text{C}$	Aspecto
	% de peso	Clase	% de peso	Clase				
5	50	MMA-diamina de anillo	50	Adip.-Hexametilendiamina	1,9	1650	140-166	Débil turbiedad
	20	MMA-diamina de anillo	80	Adip.-TM-Hexametilendiamina	1,8	1380	118-144	Claro
10	50	Sebac.-diamina de anillo	50	Adip.-TM-Hexametilendiamina	2,1	1280	118-146	Claro
	50	Sebac.-diamina de anillo	50	MMA-Hexametilendiamina	2,1	1240	135-154	Claro
15	50	Sebac.-diamina de anillo	50	Adip-1,3-Di(γ -aminopropoxi)-ciclohexano+)	0,6	1210	104-127	Débil turbiedad
	50	MMA-diamina de anillo	50	Adip.-MM-Hexametilendiamina	1,2	1420	132-159	Claro

+) Empleado sin formación de sal.

20

.....

25

308341



20 ENE

10

SAL I¹

SAL III

% de peso	Clase	% de peso	Clase	% de peso	Clase	η -red	Dureza de presión de bola kg/cm ² .	Intervalo de blandecimiento. °C	Aspecto
33	Adip.-Diamina de anillo	33	Adip.-Hexametilendiamina	18	(Dimetil-éster del ácido tereftálico)	0,3	1516	152-198	Débil turbiedad
				16	(Diamina de anillo)				
42	Adip.-diamina de anillo	42	Adip.-Hexametilendiamina	16	Adip.-p-fenilendiamina	0,18	1383	93-183	Claro
42	Adip.-diamina de anillo	42	Adip.-Hexametilendiamina	16	Adip.-bencidina	0,31	995	113-149	Claro

15

.....

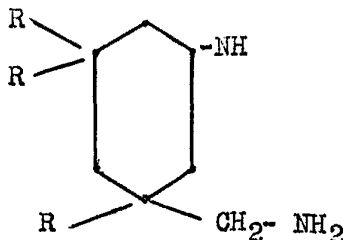
N O T A

20

La presente patente de invención consta de las siguientes reivindicaciones:

25

1.- Procedimiento para la obtención de poliamidas a partir de diaminas de la fórmula



308341

20 ENE



11

1 Significando R grupos de alquilo iguales o diferentes, es-
pecialmente grupos de metilo, eventualmente con adición de
una diamina de la fórmula $H_2N - (CH_2)_x - NH_2$, ($x = 2$ a 10)
y ácidos dicarboxílicos, caracterizado porque la diamina de
anillo se sustituye parcialmente por diaminas ramificadas
5 alifáticas y/o ramificadas o no ramificadas aromáticas y/o
no idénticas con la diamina de anillo, ramificadas o no ra-
mificadas alicíclicas.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque se insertan hexametilendiaminas metilsus-
tituidas.

15 3.- Procedimiento para la obtención de poliamidas.
Según se describe y reivindica en la presente
memoria descriptiva, que consta de once hojas foliadas y
escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 20 ENE. 1965

CARLOS ROEB

.....

25