

316768



MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

RESIDENCIA: Wilmington 98, Delaware, EE.UU.

ENUNCIADO: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA

NUEVA POLIAMIDA

Prioridad: Patente norteamericana n.º 391.788 del 24-8-64

Inventor: Stanley Speck

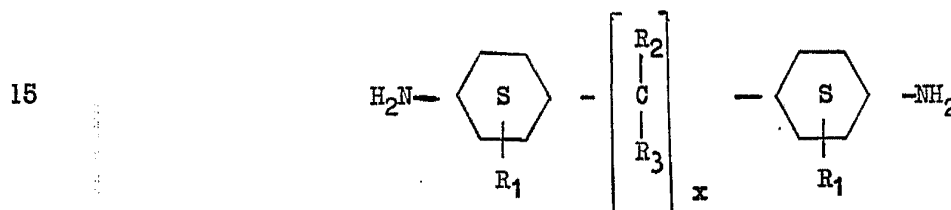


316768

1 Este invento se refiere a un procedimiento para la manufactura de unas nuevas y útiles poliamidas especialmente adecuadas para el moldeo, extrusión e hilado de filamentos y fibras, y a los productos obtenidos con ellos.

5 El bis-(para-aminociclohexil) metano (PACM) ha sido descrito en la patente norteamericana nº 2.494.563. El polímero obtenido por reacción de PACM y ácido dodecanodioico es también conocido por la patente belga 646.680.

10 Este invento proporciona un procedimiento para la preparación de nuevos polímeros adecuados para uso en películas, filamentos, fibras y polvos de moldeo. El procedimiento de esta invención se caracteriza por hacer reaccionar cantidades esencialmente equivalentes de ácido dodecanodioico y una diamina de fórmula:



20 donde $x = 1, 2$ ó 3 inclusive y R_1, R_2 y R_3 son hidrógeno o metilo con la condición de que cuando $x = 1$ por lo menos uno de los radicales R_1, R_2 ó R_3 es un grupo metilo, y de que cuando $x = 3, R_2$ y R_3 son hidrógeno y R_1 es hidrógeno o metilo en las posiciones 2,2' ó 3,3' o sus derivados formadores de amidas.

Son típicos de los polímeros cubiertos los que se encuentran contenidos en la tabla siguiente:

25

x	R_1	R_2	R_3	N o m b r e
1	H	CH ₃	CH ₃	2,2-bis (4-aminociclohexil)propano
1	CH ₃	H	H	bis (4-amino-2-metilciclohexil) metano
1	CH ₃	H	H	bis (4-amino-3-metilciclohexil) metano
1	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2,2-bis (4-amino-2-metilciclohexil) propano
30	1	CH ₃	CH ₃	2,2-bis (4-amino-3-metilciclohexil) propano

316768



	x	R ₁	R ₂	R ₃	N o m b r e
1	2	H	H	H	1,2-bis (4-aminociclohexil) etano
	2	H	H	CH ₃	2,3-bis (4-aminociclohexil) butano
	2	H	CH ₃	CH ₃	2,3-bis (4-aminociclohexil)-2,3 dimetilbutano
5	2	CH ₃	H	CH ₃	2,3-bis (4-amino-2-metilciclohexil) butano
	2	CH ₃	H	CH ₃	2,3-bis (4-amino-3-metilciclohexil) butano
	2	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2,3-bis (4-amino-2-metilciclohexil)-2,3-dime tilbutano
	2	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2,3-bis (4-amino-3-metilciclohexil)-2,3-dime tilbutano
10	3	H	H	H	1,3-bis (4-aminociclohexil) propano
	3	CH ₃	H	H	1,3-bis (4-amino-2-metilciclohexil) propano
					1,3-bis (4-amino-3-metilciclohexil) propano

Cantidades esencialmente equivalentes significa un exceso no superior al 4% de cualquiera de las sustancias reaccionantes.

15 También pueden incluirse cantidades menores de copolímeros en el producto de reacción. Por ejemplo, puede tolerarse en el producto final un 15% en moles de copolímero sin pérdida significativa de las propiedades de resistencia. Preferiblemente el polímero tiene un peso molecular mayor de 10.000 y, aún mejor, mayor de 17.000.

20 También son proporcionados por esta invención películas, filamentos, fibras y artículos moldeados.

Los filamentos y fibras de estos polímeros presentan una excelente recuperación de trabajo (RT) tanto en seco como en húmedo, baja densidad, elevado poder cubriente, un ángulo de recuperación de la deformación por lavado (ARDL) muy grande y elevada estabilidad dimensional, especialmente a humedades altas. Los filamentos de estos polímeros presentan una elevada recuperación de la deformación a la tracción. Estos filamentos y fibras presentan valores bajos del alargamiento y del alargamiento diferencial a las temperaturas de funcionamiento de los neumáticos y son adecuados para uso en cuerdas para

25

30



316768

1 neumáticos.

5 Análogamente, en el caso de artículos moldeados y películas, estos polímeros muestran un grado muy interesante de resistencia a la deformación, resistencia a la humedad, estabilidad dimensional y adaptabilidad a las dimensiones del molde, transparencia, resistencia a los disolventes orgánicos y resistencia a la fatiga y al alargamiento diferencial ("creep").

10 Durante la preparación del polímero, se emplean cantidades esencialmente equivalentes a diamina y diácido para obtener un polímero con el peso molecular requerido. La polimerización puede llevarse a cabo a una temperatura de 240°C como mínimo, preferiblemente a 300°C, como mínimo, y bajo una presión superior a la atmosférica. Las últimas etapas de la polimerización deben realizarse a vacío, utilizando la agitación para producir un polímero de elevado
15 peso molecular.

Los resultados de los ensayos de recuperación de la deformación a la tracción (RDT) y ARDL se indican en los ejemplos que se dan más abajo.

20 La RDT es una propiedad de los hilos y filamentos que indica la aceptabilidad del hilo o filamento para tejidos de lavar y usar. En general, se considera como valor RDT mínimo para presentar un comportamiento aceptable como tejido de lavar y usar el de 40%. Los valores superiores son aún más convenientes.

25 La medida de RDT se realiza montando una muestra de 10 pulgadas (25 cm) en las mordazas para hilo de un aparato Instron Tester, sumergiendo la muestra en agua a 40°C durante dos minutos y después estirándola a una de las elongaciones prescritas (0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 3,0 %), donde se mantiene la separación entre mordazas durante otro período de dos minutos. A continuación se retira de la muestra
30 el depósito de inmersión y la tensión se disminuye hasta 0,042 gpd y



316768

1 se mantiene durante otros dos minutos más. Después se hacen retornar
las mordazas Instron a su separación original y se mide el aumento
de lasitud del hilo. La diferencia entre la elongación comunicada al
hilo y la lasitud remanente después de la recuperación constituye
5 una indicación de la recuperación obtenida a esa elongación especí-
fica. Para cada elongación se utiliza una muestra nueva. Los valores
registrados son promedios de múltiples determinaciones.

La recuperación se representa en función de la elongación
y se integra la superficie limitada por la curva, indicando esta su-
10 perficie el valor medio de la recuperación a una tensión de 0,042
gpd. El valor final registrado en las tablas es la media de las de-
terminaciones a las cinco elongaciones diferentes. El nivel de ten-
sión de 0,042 gpd se elige para simular el efecto de la fricción de
las fibras en un tejido.

15 Puesto que los tejidos sintéticos modernos reciben el
tratamiento de acabado habitual y son estabilizados por el calor,
la medida de las propiedades de la fibra, tales como la RDT, se rea-
liza sobre la fibra que ha sido hervida en madejas a una tensión de
4 mg/denier, secada y sometida a un tratamiento con calor seco de
20 un minuto de duración a 180°C, permitiendo un encogimiento del 2%
solamente. Estas condiciones permiten hacer una estimación adecuada
de la respuesta que puede esperarse cuando los tejidos son sometidos
al tratamiento normal de estabilización por el calor.

La recuperación de trabajo (RT) de una fibra sometida a
25 estiramiento es útil para caracterizar su resiliencia. Aquí se em-
plea la recuperación de trabajo a estiramientos de 3 y del 5%.

El ensayo del ángulo de recuperación de la deformación
por lavado (ARDL) es otro medio de predecir el comportamiento del
tejido para lavar y usar. En este ensayo, las muestras de un solo fi-
30 lamento se mojan en agua caliente y se secan a la temperatura ambien

316768



1 te y baja humedad mientras son sometidas a deformación bajo carga.
 A continuación se permite que las muestras se recuperen y se mide el
 grado de recuperación. En el ensayo real, la muestra se dobla 360°
 alrededor de un mandril de 0,625 mm y se carga a razón de 0,05 gpd.
 5 La fibra sometida a carga se sumerge durante dos minutos en una so-
 lución acuosa al 0,15 % de detergente doméstico a 60°C. La muestra,
 todavía bajo carga, se aclara durante 0,5 minutos en agua fría y se
 seca durante 50 minutos a la temperatura ambiente y a una humedad re-
 lativa del 55%, después de lo cual se suelta cortándola y se la deja
 10 recuperarse durante la noche, sin ser sometida a deformaciones, al
 55% de humedad relativa, midiendo después el ángulo de recuperación.
 El nylon 6-6 de que se dispone actualmente tiene un ángulo de recupe-
 ración de 170° aproximadamente.

15 Los siguientes ejemplos, en los que los porcentajes se
 dan en peso a no ser que se indique lo contrario, tratan de ilustrar
 el invento, pero en modo alguno lo limitan.

EJEMPLO I

Se prepara un polímero en un autoclave que contiene 50
 partes de agua y 50 partes de la sal de 2,2-bis (4-aminociclohexil)
 20 propano y ácido dodecanodioico. La sal tiene un contenido en estereo-
 sómero trans-trans del 67%. La sal se polimeriza en un polimerizador
 atmosférico calentando durante 1 hora a 330°C, en N₂ a la presión de
 1 atmósfera, y durante 10 minutos a 300°C a vacío. La viscosidad inhe-
 rente es 1,1. El polímero se extruye a continuación y se corta en es-
 25 camas. Se funde el polímero y se extruyen filamentos a una temperatu-
 ra de 315°C a través de una hilera. El hilo se estira entonces hasta
 4,2 veces su longitud extruída sobre un gorrón de estiraje, a la tem-
 peratura de 80°C y una placa caliente a 165°C.

30 Después de descrudar durante 15 minutos a ebullición ba-
 jo una tensión de 4 mg/denier, el hilo es estabilizado térmicamente



316768

1 durante 1 minuto a 180°C, permitiendo un encogimiento máximo del 2%.
Después es sometido al ensayo de recuperación de trabajo, con los resultados indicados en la tabla.

Tabla 1

5 Recuperación de trabajo, %

<u>Muestra</u>	<u>% tt</u>	<u>En seco-3 %</u>	<u>En húmedo-5 %</u>	<u>RDT %</u>
A	67	82	52	52

EJEMPLO II

Se prepara un polímero calentando en tubos sellados
 10 1,2-bis (4-aminociclohexil) etano (por conveniencia abreviado PACE)
 con una cantidad equivalente de ácido dodecanodioico durante 2 horas
 a 300°C, bajo presión autógena. La diamina contiene un 40% del isó-
 mero tt. El tubo se abre en una atmósfera de nitrógeno reduciendo
 la presión a la atmosférica y continuando la calefacción durante 2
 15 horas a 325°C, terminando a vacío durante 1 hora. El polímero tiene
 una viscosidad inherente de 1,07 en el disolvente m-cresol. El polí-
 mero se extruye a una temperatura de 320°C; el hilo así formado se
 estira 4,2X sobre un gorrón calentado a 105°C y una placa a 185°C
 en tándem. El hilo tiene una tenacidad de 3,3 gpd, una elongación del
 20 19% y un módulo inicial de 42 gpd.

El hilo es sometido a ebullición y estabilizado por el calor.

Tabla 2

Proporción de tt, %	40	30	50
25 Recuperación de trabajo, 3 %, en seco	61	60	60
Recuperación de trabajo, 5 %, en seco	50	37	42
RDT	40		
ARDL	258		

EJEMPLO III

30

316768



1 Se prepara un polímero calentando cantidades equivalen-
 tes de bis (4-amino-3-metilciclohexil) metano (72 % de isómero trans-
 trans) y ácido dodecanodioico. El polímero tiene un punto de fusión
 de 215°C y un peso molecular de 7.900. Se extruye para formar un hi-
 5 lo de filamento continuo a una temperatura de 295°C. La recuperación
 de trabajo (en seco, 3 %) del hilo estirado, sometido a ebullición
 y a tratamiento de estabilización por el calor, es del 79 %.

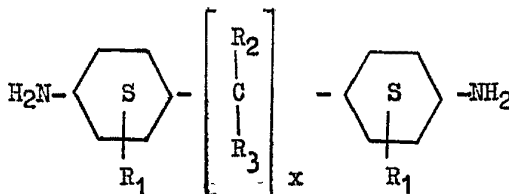
El ensayo se repite utilizando una diamina con un conte-
 nido en isómero tt del 100 %. El polímero se prepara en un tubo se-
 10 llado, calentando la sal durante 2 horas a 270°C, después bajo N₂ a
 una atmósfera durante 1 1/2 horas a 305°C y finalmente durante 1/2
 hora a vacío y 305°C. El polímero se extruye para formar un hilo a
 323°C y después se estira hasta 3,7 veces su longitud sobre un gorrón
 calentado a 95°C y una placa a 150°C. El hilo se somete a ebullición
 15 y a tratamiento de estabilización por el calor a 180°C siguiendo los
 procedimientos normalizados. El hilo tiene una recuperación de traba-
 jo (3 %) del 75 % en seco y del 71 % en húmedo a 40°C, presentando
 una desusada insensibilidad a la humedad. La retención del módulo en
 estado caliente y húmedo es también notable. La RDT es del 59 %.

20

REIVINDICACIONES

En resumen, la Patente de Invención que se solicita, re-
caerá sobre las siguientes reivindicaciones:

1ª.- El procedimiento para la preparación de una nueva
 25 poliamida caracterizado por hacer reaccionar cantidades esencialmen-
 te equivalentes de ácido dodecanodioico y una diamina de fórmula



30

donde x es 1, 2 ó 3 inclusive y R₁, R₂ y R₃ son hidrógeno o metilo

316768



1

con la condición de que cuando $x = 1$, por lo menos uno de los radicales R_1 , R_2 ó R_3 , es un grupo metilo y de que cuando $X = 3$, R_2 y R_3 son hidrógeno y R_1 es hidrógeno o metilo en las posiciones 2,2' ó 3,3'; o sus derivados formadores de amida.

5

2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que la reacción se prosigue hasta que el peso molecular del polímero es 10.000 por lo menos y preferiblemente superior a 17.000.

10

3ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, caracterizado por estar R_1 simétricamente situado en ambos anillos en las posiciones 2,2' ó 3,3'.

4ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que la diamina es 2,2-bis (4-aminociclohexil) propano.

5ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que la diamina es bis (4-amino-3-metilciclohexil) metano.

15

6ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que la diamina es 1,2-bis (4-aminociclohexil) etano.

7ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que la diamina es bis (4-amino-2-metilciclohexil) metano.

20

8ª.- Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA NUEVA POLIAMIDA".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria que consta de nueve páginas mecanografiadas.

Madrid, 24 de Agosto 1.965

ALFONSO UNGRIA

p.p.

25

30