

PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case No. D. 18453/19048/19258

328095

328095



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la fabricación de poliamidas".

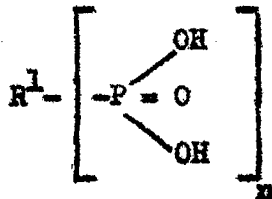
Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

Este invento se refiere a poliamidas dotadas de propiedades mejoradas, y a un procedimiento para la fabricación de aquéllas.

De acuerdo con este invento, se -
5. proporciona un procedimiento para la fabricación de



- poliamidas, que comprende el polimerizar un ácido -
monosaminomonocarboxílico o una lactama del mismo, que
contenga como mínimo 2 átomos de carbono entre los -
grupos amino y carboxílico del ácido, o proporciones
5. prácticamente equimoleculares de una diamina que con-
tenga por lo menos 2 átomos de carbono entre los gru-
pos amino y un ácido dicarboxílico que contenga como
mínimo 2 átomos de carbono entre los grupos carboxí-
licos del ácido, en presencia de 0,1 a 10 moles por
10. ciento, sobre la base del peso molecular de las uni-
dades repetidas de la cadena de la poliamida, de una
sal de una diamina orgánica, con un ácido fosfónico
de la fórmula,



- en la que n es un entero, de 1 a 3 y R^1 es un radi-
15. cal orgánico mono-, di- o tri-valente, según el valor
de n .

- Los radicales orgánicos menciona-
dos, representados por R^1 que se acoplan al átomo de
fósforo a través de un átomo de carbono de dicho ra-
20. dical, son, preferencia, radicales mono-, di- o tri-
valentes, alifáticos, cicloalifáticos, arílicos, aral-
quílicos o aralquénílicos, o radicales en los que un
átomo de carbono se substituye por un hétéro-átomo en
especial el átomo de nitrógeno. Los mencionados ra-
25. dicales alifáticos son, con preferencia, radicales mo



- no-, di- o tri-valentes, alcanos o alquenos que contengan hasta 12 átomos de carbono, tales como radicales vinilo, metilo, etilo, propilo, butilo, hexilo, octilo, decilo, dodecilo, etileno, trimetileno, propileno, tetrametileno, hexametileno y 1:3:5-pentilo. Dichos radicales cicloalifáticos, son con preferencia radicales monovalentes ciclohexílicos y C-metilciclohexílicos. Dichos radicales aralquílicos o aralquénílicos son, preferentemente, radicales monovalentes,
5. manocíclicos, alquílicos o alquénílicos inferiores, tales como radicales bencilo, ψ -feniletilo y β -fenilvinilo. Los mencionados radicales arílicos son, con preferencia, radicales mono-, di- o tri-valentes benceno o naftaleno tales como radicales fenilo, tolilo,
10. 1- ó 2-naftilo, 1:4-naftileno, 1:3- ó 1:4-fenileno y 1:5:8-naftileno. Dichos radicales arilo pueden contener, además, otros substituyentes tales como átomos de cloro. Como ejemplos de los mencionados radicales
15. en los que uno de los átomos de carbono está substituído por un átomo de nitrógeno pueden mencionarse - radicales de anillos heterocíclicos de 5 ó 6 elementos, que contengan nitrógeno, tales como el radical piperidino y los radicales alcanos que tengan uno de los átomos de carbono substituído por un átomo de nitrógeno, tal como radicales alquil-NH-alquileno, por
20. ejemplo, el radical ψ -(etilamino)etilo.
- 25.

El procedimiento de este invento puede aplicarse en las condiciones normalmente empleadas para polimerizar un ácido monoaminomonocarboxílico polimerizable, o una lactama del mismo, o para

30.



- polimerizar una mezcla de una diamina y un ácido dicarboxílico, o para polimerizar una mezcla de un ácido monoaminomonocarboxílico polimerizable, una diamina y un ácido dicarboxílico, añadiéndose la sal orgánica de diamina del ácido fosfónico, en cualquier etapa del proceso de polimerización. Se prefiere sin embargo añadir la sal orgánica de diamina del ácido fosfónico, durante las etapas iniciales de la polimerización, especialmente, en la etapa de carga de los reactivos en el recipiente de polimerización,

- Al empezar, partiendo de proporciones equimoleculares de una diamina y un ácido dicarboxílico, dichos compuestos pueden usarse en forma de una sal de cada uno; así, por ejemplo, puede utilizarse hexameten adipato diamónico en lugar de una mezcla de proporciones equimoleculares de ácido adipico y hexameten diamina.

- El procedimiento de este invento, se aplica preferiblemente a una temperatura comprendida entre 200° y 400°C, hasta obtenerse el grado preciso de polimerización.

- El procedimiento a que este invento se refiere, puede aplicarse de modo discontinuo, o bien puede llevarse a cabo por un procedimiento continuo, tal como se describe en las Memorias de las Patentes Británicas nº 886.635, 924.630 y 964.822.

- Como ejemplos específicos de ácidos fosfónicos susceptibles de emplearse en forma de sales, con las diaminas orgánicas, pueden mencionarse los ácidos metilfosfónico, etilfosfónico, n-propil

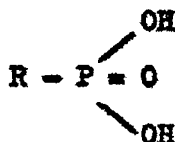
328095

- 5 -



- fosfónico, ciclohexilfosfónico, fenilfosfónico, -
 p-fenil metilfosfónico, p-tolilfosfónico, p-cloro-
 fenilfosfónico, 1:4-butano difosfónico, 1:5-pentano
 difosfónico, 1:4-ciclohexanodifosfónico, p-benceno -
 5. difosfónico, p-xilólano difosfónico, 1:3:5-pentano -
 trifosfónico y naftaleno 3:6:8-trifosfónico.

Se prefiere sin embargo que el -
 ácido fosfónico sea un ácido fosfónico de la fórmula,



- 101 en el que R es un radical orgánico monovalente, con
 preferencia un radical alquilo, cicloalquilo, aral-
 quilo o arilo y, especialmente, un radical inferior
 alquilo, ciclohexilo, arilomonocíclico, alquilo in-
 ferior o arilo monocíclico.

15. En toda esta Memoria, la denomina-
 ción "alquilo inferior" se utiliza para indicar ra-
 dicales alquílicos que contengan de 1 a 4 átomos de
 carbono.

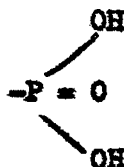
20. Les diaminas orgánicas usadas en
 forma de sales con los ácidos fosfónicos, pueden ser
 compuestos orgánicos que contengan dos grupos amino
 primarios, secundarios o terciarios o una combinación
 de dichos grupos, tales como piperacina, 1:4-diazabi-
 ciclo-(2:2:2)-octano, 4-dimetilaminopiridina, y 4-die-
 tilaminopiridina, y más especialmente diaminas alifá-
 25. ticas en especial diaminas alifáticas que contengan
 por lo menos 2 y con preferencia no más de 18 átomos
 de carbono entre los grupos amino, tal como trimeti



lendiamina, tetrametilendiamina, pentametilendiamina y hexametilendiamina. Cuando la poliamida se obtiene por polimerización de proporciones prácticamente equimoleculares de una diamina y un ácido dicarboxílico o una sal del mismo, se prefiere que la diamina orgánica que se halla en forma de dicha sal con el ácido fosfónico, sea igual a la diamina que se polimeriza con el ácido dicarboxílico. Así, por ejemplo, cuando se polimeriza una mezcla de cantidades prácticamente equivalentes de hexametilendiamina y ácido adípico, se prefiere emplear una sal del ácido fosfónico y de hexametilendiamina.

5. Cuando se polimeriza una mezcla de cantidades prácticamente equivalentes de hexametilendiamina y ácido adípico, se prefiere emplear una sal del ácido fosfónico y de hexametilendiamina.

10. La sal del ácido fosfónico con la diamina orgánica, puede ser la sal de media o una proporción molecular de diamina orgánica por cada grupo,



15. presente en el ácido fosfónico. Así, cuando n tiene un valor de 1, puede ser una sal de 2 proporciones moleculares del ácido fosfónico con una proporción molecular de la diamina, o una sal de una proporción molecular del ácido fosfónico, con una proporción molecular de la diamina. La sal orgánica de diamina del ácido fosfónico puede añadirse como tal a la mezcla de polimerización o, como variante, pueden agregarse las cantidades precisas del ácido fosfónico y de la diamina orgánica, en cuyo caso la sal se forma
- 20.
- 25.



- in situ. Como nueva variante, al polimerizar proporciones prácticamente equimoleculares de una diamina y un ácido dicarboxílico, solo es preciso añadir el ácido fosfónico, en cuyo caso éste forma una sal con parte de la diamina que ha de polimerizarse, dando así por resultado la formación de un polímero con un mayor porcentaje de grupos carboxi terminales, en comparación con los grupos terminales amina.

10. La cantidad de sal de diamina orgánica del ácido fosfónico que ha de añadirse a la mezcla de polimerización es, con preferencia, de entre 0,2 y 4 moles por ciento sobre la base del peso molecular de las unidades repetidas de la cadena polimérica.

15. Como ejemplos de dichos ácidos no amino-carboxílicos polimerizables, o lactamas de los mismos, pueden mencionarse ácido ξ -aminocaproico, caprolactama, ácido 9-amino-nonanoico, ácido 11-aminoundecanoico, ácido 17-aminoheptadecanoico, dodecanolactama, caprilolactama, enantolactama y pirrolidona.

20. Como ejemplos de dichas diaminas pueden mencionarse las diaminas de fórmula general $H_2N(CH_2)_mCH_2$ en la que m es un número entero de 2 a 12, tales como trimetilendiamina, tetrametilendiamina, pentametilendiamina, octametilendiamina, y sobre todo, hexametilendiamina.

25. Como ejemplos de dichos ácidos di carboxílicos pueden mencionarse los ácidos tereftálico e isoftálico y, especialmente, los ácidos dicarboxílicos de fórmula, $HOOC.Y.COOH$ en la que Y es un ra
- 30.



dical alifático divalente que contiene por lo menos 2 átomos de carbono y, como ejemplos de dichos ácidos, pueden citarse los ácidos sebácico, octadecanodioico, subérico, azelaico, undecanodioico, glitárico, pimélico y especialmente, adípico.

5. Si se desea, los demás ingredientes comúnmente añadidos durante la formación de poliamidas, por ejemplo deslustrantes tales como dióxido de titanio, cargas tales como vidrio o amianto o mica pulverizados, estabilizadores cromáticos tales como sal de manganeso, estabilizadores térmicos tales como sales de cobre y ioduros, y reguladores de peso molecular tales como ácido acético, pueden agregarse al principio del proceso de polimerización de este invento, durante el mismo o al terminarlo.

10. Las poliamidas obtenidas por el procedimiento de este invento, tienen un color excelente, siendo mucho más blancas que los polímeros análogos preparados en ausencia de la sal de diamina orgánica de un ácido fosfónico. Se observa también que llevando a cabo la polimerización de los componentes formadores de poliamida en presencia de dichas sales, se obtiene la formación de polímeros de mayor peso molecular que los susceptibles de obtenerse en ausencia de las sales citadas, y esto es de importancia especial, dado que aunque los polímeros de peso molecular elevado análogos sean conocidos, estos, con anterioridad, se han obtenido aumentando la longitud del ciclo de polimerización, lo cual dá lugar a la exposición de dar por resultado una mayor degradación,



de los polímeros o a tener que utilizar equipo especializado o a que se presente la fase sólida post-poli-
merización.

- Se observa también que si un polí-
mero de poliamida previamente formado, por ejemplo -
5. polihexametilendipamida, se funde y calienta, con -
una sal de diamina orgánica de un ácido fosfónico, -
el peso molecular de dicho polímero aumenta en grado
muy superior al que se obtendría normalmente fundien-
10. do y calentando el polímero en ausencia de dicha sal,
y esto constituye una nueva característica de este -
invento. Si se desea, en lugar de utilizar una mez-
cla de un polímero de poliamida previamente formado
y la mencionada sal de diamina, puede usarse un polí-
15. mero de poliamida que incluya ya la mencionada sal -
de diamina.

- Este procedimiento para aumentar
el peso molecular de poliamidas previamente formadas,
puede aplicarse convenientemente calentando una mez-
20. cla de la poliamida y la sal de diamina orgánica del
ácido fosfónico, por encima del punto de fusión de -
la mezcla, en ausencia de aire, por ejemplo llevando
a cabo el procedimiento en una atmósfera de gas iner-
te tal como nitrógeno o en un vacío, hasta haberse -
25. obtenido el aumento deseado en el peso molecular. Es-
te procedimiento del invento, puede aplicarse ventajosamente en aparatos de extrusión en fusión que fun-
cionen a presiones reducidas. Por este procedimien-
to, se ha comprobado la posibilidad de obtener fácil-
30. mente poliamidas de viscosidades relativas extremada



mente elevadas, por ejemplo polihexametilenadipamidas de viscosidades relativas del orden de 90 a 100, y estas poliamidas son especialmente útiles en la producción de artículos por extrusión, dotados de gran sección transversal.

5.

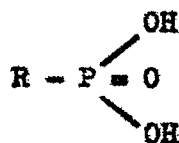
Las poliamidas obtenidas por el procedimiento de este invento, si se desea, pueden convertirse en fibras por cualquiera de los métodos convencionales de producción de fibras partiendo de polímeros, por ejemplo, por hilatura en fusión, y las fibras resultantes, pueden utilizarse a continuación de modos convencionales.

10.

Una clase preferida de poliamidas obtenidas por el procedimiento de este invento comprenden de las poliamidas que se obtienen añadiendo a la mezcla de polimerización, de 0,1 a 4 moles por ciento, sobre la base del peso molecular de las unidades repetidas de la cadena de la poliamida, de una sal que contenga una proporción molar de una diamina orgánica y una proporción molecular de un ácido fosfónico de la fórmula,

15.

20.



25.

en la que R tiene el significado antes indicado, o las correspondientes cantidades de la diamina orgánica y del ácido fosfónico. Las fibras preparadas de la clase preferida de poliamidas tienen excelente afinidad para los tintes ácidos, aún cuando estos se apliquen

30.

desde baños de tinción alcalinos, y su afinidad para los tintes ácidos es mucho mayor que la de las fibras preparadas partiendo de los polímeros correspondientes preparados en ausencia de la mencionada sal de ácido fosfónico y de la diamina orgánica.

5.

- El ácido fosfónico no forma parte integral de la cadena polímera que consiste en grupos repetidos $-NHCO-$, separados uno de otro por una cadena de como mínimo 2 átomos de carbono, y aunque su presencia, en forma de una sal con la diamina orgánica no tenga un efecto pernicioso sobre el polímero resultante, se separa fácilmente por lavado ulterior del polímero o durante el tratamiento posterior de las fibras en un baño acuoso, por ejemplo durante el teñido de las fibras. Se comprueba, sorprendentemente, que la captación de tinte por fibras preparadas partiendo de los polímeros de este invento, no se reduce si el ácido fosfónico se retira por lavado antes de teñir las fibras. Dado que las fibras preparadas partiendo de los polímeros preferidos de este invento han mejorado la afinidad para los tintes ácidos, es corrientemente innecesario introducir en los polímeros otros agentes tales como N:N-bis-(3-amino-propil)piperacina y N-(β -aminoetil)piperacina, que se sabe que mejoran la captación de tinte, pero si se desea, estos agentes puedan introducirse en la etapa de polimerización.

20.

25.

30.

Este invento se aclara, sin limitarse, por los ejemplos siguientes en los que las partes y porcentajes son ponderales.

328095



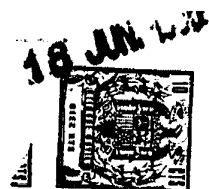
EJEMPLO 1

En un autoclave de acero inoxidable que luego se calienta a 100°C, se cargan 100 partes de hexametilén adipato diamónico, 0,65 parte de ácido fenilfosfónico, 0,48 parte de hexametilendiamina y 65 partes de agua. El autoclave se purga con vapor, luego se cierra y se continúa el caldeo hasta una presión de 17,5 kg/cm² y una temperatura de 220°C. El caldeo se prosigue luego hasta obtenerse una temperatura de 240°C, mientras que la presión se mantiene en 17,50 kg/cm², por una reducida eliminación del vapor del autoclave. La presión en éste se reduce luego lentamente a la presión atmosférica mientras que la temperatura se eleva a 270°C. Después de 65 minutos a esta temperatura, el polímero se descarga del autoclave y se convierte en fibras por hilatura en fusión.

Estas fibras tienen una afinidad mucho mayor para el tinte ácido Azul Solway BN (Índice de Colores, Azul Acido 45) que las fibras obtenidas de un polímero preparado como antes se ha descrito excepto que el ácido fosfónico y la hexametilendiamina (HMD) se omitieron del autoclave, como se indica en la Tabla siguiente, que proporciona el % de captación del tinte Solway Azul BN en los dos tipos de fibras, para pH distintos de los baños.

328095

- 13 -



	pH del baño - de tinción.	% captación - tinte.
Fibras de polímero prepara- do en presencia de ácido fe- nilfosfónico y HMD	4.0	7.0
	7.0	3.3
	9.0	1.0
Fibras de polímero prepara- do en ausencia de ácido fe- nilfosfónico y HMD	4.0	1.5
	7.0	0.5
	9.0	0.0

EJEMPLO 2

- En un autoclave de acero inoxidable y agitando a 100°C, se calientan 5240 partes de adipato de hexametildiamonio, 22,6 partes de ácido ciclohexilfosfónico, 15,99 partes de hexametildiamina, 6 partes de ácido acético glacial y 2500 partes de agua. El autoclave se purga con vapor y luego se cierra. El caldeo se continua hasta alcanzar la presión de 17,5 kg/cm² y la temperatura de 210°C. El caldeo se prosigue, manteniendo la presión a 17,5 kg/cm² con un ligero escape de vapor, hasta que la temperatura llega a 235°C. La presión se reduce a continuación lentamente mientras que la temperatura asciende a 273°C después de 60 minutos. Estas condiciones finales, se conservan durante 10 minutos, el polímero se somete a extrusión, sometido a la presión de un gas inerte, en forma de cinta, se enfría rápidamente se desmenuza y se seca. La hilatura en fusión de los pedacitos proporciona hebras de propiedades físicas satisfactorias.

Las captaciones de tinte de las fibras preparadas de este polímero, partiendo de baños que contenían Azul Solway BN a pH de 4, 7, y 9, son



5. 6,9, 3,3, y 1,1% respectivamente comparadas con 1,5, 0,5 y 0,0 respectivamente para fibras preparadas como se describe en este Ejemplo, excepto que el ácido ciclohexilfosfónico y la hexametildiamina, se omitieron en la carga del autoclave.

EJEMPLO 3

10. Se polimeriza, utilizando las condiciones descritas en el Ejemplo 1, una mezcla de 100 partes de hexametenadipato diamónico, 0,65 parte de ácido fenilfosfónico, 0,48 parte de hexametildiamina, 0,65 parte de N:N'-bis(3-aminopropil)-piperacina, 0,46 parte de ácido adípico y 65 partes de agua. El polímero resultante se convierte luego en fibras, por métodos conocidos. La captación de tinte de estas fibras, de baños de tinción que contienen Azul Solway BN a pH de 4, 7, y 9 es de 8,4%, 4,7% y 1,5% respectivamente, comparada con 4,2%, 0,6% y 0,1% para fibras preparadas como se ha descrito en este Ejemplo, excepto la omisión en la mezcla del ácido fenilfosfónico y de la hexametildiamina.
- 15.
- 20.

Se obtiene una poliamida de propiedades similares, substituyendo las 0,65 de parte de N:N'-bis(3-aminopropil)piperacina, por un peso igual de N-(2-aminoetil)piperacina.

25. EJEMPLO 4

- En lugar de las 0,65 de parte de ácido fenilfosfónico y las 0,48 de parte de hexametildiamina, usadas en el Ejemplo 1, se emplean:
30. (a) 0,86 parte de ácido η -fenilvinilfosfónico y 0,54 parte de hexametildiamina, o



- (b) 0,43 parte de ácido β -feniletilfosfónico y 0,27 parte de hexametildiamina, o
- (c) 0,86 parte de ácido p-clorofenilfosfónico y 0,51 parte de hexametildiamina, o
5. (d) 0,86 parte de ácido p-tolilfosfónico y 0,58 parte de hexametildiamina, con lo cual se obtienen fibras todas ellas de una afinidad superior para el tinte ácido Azul Solway BN, que la acusada por las fibras preparadas en ausencia de dichas cantidades de los ácidos fosfónicos y hexametildiamina.
- 10.

EJEMPLO 5

- En un autoclave de acero inoxidable se calientan, con agitación, a 100°C, 5240 partes de hexameten adiptato diamónico, 22,6 partes de ácido ciclohexilfosfónico, 15,99 partes de hexametildiamina, 226 partes de caprolactama, 6 partes de ácido acético glacial y 2500 partes de agua. El autoclave se purga con vapor y luego se cierra. Se continúa calentando hasta que la presión llega a 17,50 kg/cm², y la temperatura alcanza los 210°C. Se prosigue el caldeo, manteniendo la presión a 17,50 kg/cm², por ligero escape de vapor, hasta que la temperatura asciende a 235°C. A continuación se reduce lentamente la presión a la atmosférica, mientras la temperatura asciende a 273°C durante 60 minutos. Estas condiciones finales se conservan durante 10 minutos. El polímero se somete a extrusión en atmósfera de gas inerte, para darle forma de cinta, se enfría rápidamente se desmenuza y se seca.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

El polímero resultante es de co-

328095



lor mucho más blanco que un polímero obtenido como antes se ha descrito, excepto la omisión en el autoclave de las 22,6 partes de ácido ciclohexilfosfónico.

EJEMPLO 6

5. Se cargan en un autoclave de acero inoxidable, que luego se calienta a 100°C, 5240 partes de caprolactama, 45,2 partes de ácido ciclohexilfosfónico, 23,2 partes de hexametildiamina y 250 partes de agua. El autoclave se purga con vapor, luego se cierra y se calienta hasta que la presión llega a 17,50 kg/cm² y la temperatura a 210°C. Se prosigue el caldeo hasta obtenerse una temperatura de 235°C, mientras que la presión se mantiene a 17,5 kg/cm² por un ligero escape de vapor del autoclave. La presión en el autoclave se reduce a continuación lentamente a la atmosférica, mientras la temperatura se eleva a 260°C. Al cabo de 10 minutos a esta temperatura, el polímero se descarga del autoclave y se transforma en fibras por hilatura en fusión.
- 10.
- 15.
20. Estas fibras, para el color ácido, Azul Solway BN, tienen una afinidad muy superior a la de fibras obtenidas de un polímero que se preparó tal como se ha descrito, excepto la supresión del ácido ciclohexilfosfónico y de la hexametildiamina en la carga del autoclave.
- 25.

EJEMPLO 7

- En lugar de las 22,6 partes de ácido ciclohexilfosfónico, y 15,99 partes de hexametildiaminas utilizadas en el Ejemplo 2, se emplean 61,4 partes di-(ciclohexilfosfonato) de hexametil-
- 30.

328095⁻¹⁷⁻



diamina.

5. El polímero resultante que tiene una viscosidad relativa de 51,8, es de color mucho más blanco que el polímero análogamente preparado en ausencia del di-(ciclohexilfosfonato) de hexametilén diamina, y este último polímero es de peso molecular inferior como indica la viscosidad relativa más reducida de 45,2 (solución al 8,4% en ácido fórmico al 90%, a 25°C).

10. EJEMPLO 8

15. Se calientan en un autoclave de acero inoxidable con agitación, a 100°C, 5240 partes de hexametilén adipato diamónico, 22,6 partes de ácido ciclohexil fosfónico, 6 partes de ácido acético glacial y 2500 partes de agua. El autoclave se purga con vapor y luego se cierra. Se continua el calentamiento hasta que la presión llega a 17,5 kg/cm² y la temperatura a 210°C. Se prosigue calentando, mientras se mantiene la presión a 17,5 kg/cm², por un ligero escape de vapor, hasta que la temperatura alcanza 235°C. La presión se reduce luego lentamente a la atmosférica, mientras que la temperatura asciende a 273°C en 60 minutos. Estas condiciones finales se conservan durante 10 minutos. El polímero se somete a extrusión sometido a la presión de un gas inerte, para darle la forma de cinta, se enfría rápidamente se desmenuza y se seca.

30. El polímero resultante es de color mucho más blanco que el preparado en ausencia del ácido ciclohexilfosfónico, y el peso molecular del po



límero (que contiene ácido ciclohexilfosfónico) es -
mucho más elevado como indica un aumento en la visco-
sidad relativa de 10,1 unidades, desde 45,2 a 55,3.

EJEMPLO 9

5. Se funden en una atmósfera de nitrógeno, 70 partes de polioximetilenadipamida de viscosidad relativa 36,9. Se añaden 1,2 partes de di-(ciclohexilfosfonato) de hexametildiamina y la mezcla se agita durante 10 minutos a 295°C. La mezcla se -
10. enfria a continuación. El polímero resultante que -
tiene una afinidad elevada para los tintes ácidos, -
posee una viscosidad relativa de 53,2 mientras que -
la viscosidad relativa del polímero primitivo después
15. de calentarse durante 10 minutos a 295°C en ausencia
de dicha sal amónica citada, solo aumenta a 40,9.

EJEMPLO 10

- Durante 4 horas se calienta a 220°C
en un recipiente cerrado, del cual se ha desplazado
todo el aire mediante nitrógeno, una mezcla de 30 -
20. partes de adipato de hexametildiamonio, 0,29 parte
de ácido 1:4-butano difosfónico, 0,137 parte de -
hexametildiamina y 2 partes de agua. El recipien-
te se abre luego y se continúa el caldeo durante 1 -
hora más a 290°C en atmósfera de vapor. La poliamida
25. resultante se convierte en forma de pedacitos, y
se seca.

- La poliamida resultante tiene un
peso molecular más elevado que una poliamida análoga
mente preparada, excepto que el ácido 1:4-butano difos-
30. fónico y la hexametildiamina, se omitieron de la -



328095

5. carga, como indicó la viscosidad relativa más elevada de 57 frente a 41,2 (solución al 8,4% en ácido fórmico al 90%, a 25°C), y tiene una afinidad mayor para el tinte Azul Solway BN, cuando se aplica partien-
do de un baño acuoso con un pH de 4 y 8.

EJEMPLO 11

10. En lugar de las 0,29 de parte de ácido 1:4-butano difosfónico y 0,137 de parte de hexametilendiamina utilizadas en el Ejemplo 10, se emplearon las cantidades de ácido fosfónico y de diaminas orgánicas indicadas en la primera y la segunda -
columnas de la Tabla siguiente, por cuyo medio se obtuvieron poliamidas de las viscosidades relativas -
que figuran en la tercera columna de dicha Tabla.

Acido fosfónico	Diamina orgánica	Viscosidad - relativa.
0,145 parte de ácido 1:4-butanodifosfónico.	0,069 parte de hexametilendiamina	50,1
0,36 parte de ácido difenil - 4:4'-difosfónico	"	56,3
0,36 parte de ácido n-pentano 1:3:5-trifosfónico	0,21 parte de hexametilendiamina	54,7

15. EJEMPLO 12

20. En lugar de las 0,65 de parte de ácido fenilfosfónico y 0,48 de parte de hexametilendiamina, usadas en el Ejemplo 1, se emplean las cantidades de los ácidos fosfónicos y las diaminas orgánicas indicadas en la tabla siguiente, obteniéndose resultados análogos.

328095



	Acido fosfónico	Diamina Orgánica
a	0,86 parte de ácido metilfosfónico	1,4 parte de hexametilendiamina
b	0,86 parte de ácido 1-piperidino-fosfónico	0,6 parte de hexametilendiamina
c	0,86 parte de ácido n-butilfosfónico	0,72 parte de hexametilendiamina
d	0,86 parte de ácido β-(etilamino)-etilfosfónico	0,65 parte de hexametilendiamina
e	0,86 parte de ácido ciclohexilfosfónico	0,68 parte de heptametilendiamina
f	0,86 parte de ácido ciclohexilfosfónico	0,90 parte de dexametilendiamina
g	0,86 parte de ácido ciclohexilfosfónico	0,59 parte de 1:4-diazabicyclo-(2:2:2)-octano

Las viscosidades relativas de las poliamidas obtenidas en (c) y (d) son 53,2 y 51,6 - respectivamente, comparadas con un valor de 47,7 para un control preparado en ausencia de dichas cantidades de ácido fosfónico y diamina orgánica.

EJEMPLO 13

Se cargaron en un autoclave de - acero inoxidable, que luego se calentó a 100°C, 5240 partes de hexametileno adipato diamónico, 52,4 partes de ácido ciclohexilfosfónico, 0,74 parte de acetato cúprico, 12,37 partes de una solución acuosa al 55% de ácido yodhídrico, 20,8 partes de hexametilendiamina y 2500 partes de agua. El autoclave se purga con vapor, luego se cierra y se continúa calentando hasta alcanzar la presión de 17,5 kg/cm² y la temperatura de 210°C. El caldeo se prosigue hasta la temperatura

328095⁻²¹⁻



5. de 235°C mientras que la presión se conserva a 17,5 kg/cm² por un ligero escape de vapor del autoclave. La presión en éste, se reduce luego lentamente a la atmosférica, mientras que la temperatura se eleva a 270°C. Después de 10 minutos a esta temperatura, el polímero se descarga del autoclave en forma de cinta, se enfría rápidamente se desmenuza y se seca.

10. El polímero resultante es de color mucho más blanco que el preparado en ausencia del ácido ciclohexil fosfónico, y el peso molecular del polímero (que contiene el ácido ciclohexil fosfónico) es mucho más elevado, como indica un aumento de viscosidad relativa de 5,3 unidades, desde 46,6 a 51,9.

15. EJEMPLO 14

20. En un autoclave de acero inoxidable con agitación, se calientan a 100°C, 5240 partes de hexamtilen adipato diamónico, 9,04 partes de ácido ciclohexil fosfónico, 6,4 partes de hexamtilendiamina, 6 partes de ácido acético glacial y 2500 partes de agua. El autoclave se purga con vapor y luego se cierra. Se prosigue calentando hasta alcanzar la presión de 17,5 kg/cm² y la temperatura de 210°C. Se continúa el caldeo, manteniendo la presión a 17,5 kg/cm², por un ligero escape de vapor, hasta que la temperatura llega a 235°C. A continuación la presión se reduce lentamente a la atmosférica, mientras la temperatura aumenta a 273°C durante 60 minutos. Estas condiciones finales se conservan durante 10 minutos. El polímero se somete a extrusión bajo la pre-

25.

30.



si3n de gas inerte, para darle la forma de cinta, se enfri3 r3pidamente se desmenuza y se seca.

5. El pol3mero resultante tiene una viscosidad relativa de 42,7 comparada con la de 34,8 para un pol3mero an3logamente preparado pero con omisi3n del 3cido ciclohexilfosf3nico y de la hexametilendiamina.

EJEMPLO 15

10. Durante 6 horas se calienta a 225-230°C en una atm3sfera de nitr3geno, una mezcla de 56 partes de caprolactama, 0,6 parte de la sal de 2 proporciones moleculares de 3cido ciclohexilfosf3nico, con una proporci3n molecular de hexametilendiamina y 10 partes de agua. Se obtiene un pol3mero blanco y duro.

15.

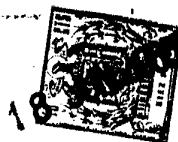
EJEMPLO 16

20. Durante 6 horas se calienta a 250°C en una atm3sfera de nitr3geno, una mezcla de 70 partes de caprolactama, 1,4 partes de la sal de 2 proporciones moleculares de 3cido ciclohexilfosf3nico con 1 proporci3n molecular de hexametilendiamina y 10 partes de agua. Se obtiene un pol3mero duro y blanco.

EJEMPLO 17

25. Durante 5 horas se calienta a 260°C en una atm3sfera de nitr3geno, una mezcla de 50 partes de dodecanolactama, 0,5 parte de la sal de 2 proporciones moleculares de 3cido ciclohexilfosf3nico y 1 proporci3n molecular de hexametilendiamina y 10 partes de agua. Se obtiene un pol3mero duro y blanco.

30.



Se obtiene una poliamida análoga cuando las 10 partes de agua usadas en este Ejemplo se substituyen por 40 partes de benceno.

EJEMPLO 18

5. Se hace pasar polihexametilen adipamida que contenga 1 mol % de ácido ciclohexilfosfónico (que se añadió al autoclave de polimerización - en forma de una sal con hexametilendiamina) a través de un expulsor helicoidal de 50,8 milímetros, que -
10. funciona sometida a un vacío o aspiración de 711 milímetros de mercurio a una temperatura de emisión de 250°C y una velocidad de la hélice de 60 rpm; el rendimiento total de la poliamida se varia utilizando un alimentador de hélice vibratoria para la poliamida.
15. La tabla siguiente indica el tiempo de permanencia de la poliamida en el aparato de extrusión, y las viscosidades inherentes de los productos resultantes.

Tiempo de permanencia en minutos - de la poliamida en la hélice del - aparato de extrusión	Viscosidad inherente (solución al 0,5% en ácido fórmico al 90%)
0	0,93
2	1,0
3	1,2
4	1,3
5	1,4

- La viscosidad inherente de una polihexametilenadipamida que no contenía ácido ciclohexilfosfónico alguno no aumentó cuando se hizo pasar
- 20.



análogamente a través del aparato de extrusión de hélices.

EJEMPLO 19

- Una solución acuosa que contenía
5. 47% de hexamtilen adipato diamónico, 0,57% de hexamtilendiamina y 0,19% de ácido ciclohexilfosfónico, se bombea por un tubo de acero austenítico, en forma de serpentín, de 56 metros de tubo de 3,8 mm de diámetro interno, seguidos por 3 metros de 9,7 mm de diámetro interno, 3 metros de 12,7 mm de diámetro interno y finalmente 15 metros de 24,2 mm de diámetro interno; el tubo se mantiene a una temperatura de 290°C. La presión en el extremo de entrada del tubo es de 22 atmósferas, mientras que el extremo de salida se encuentra en el interior de un recipiente que se mantiene también a 290°C, y cuya presión interna es, prácticamente, la atmosférica. De este modo se obtiene continuamente polihexamtilen adipamida de viscosidad relativa 51 (solución al 8,4% en ácido fórmico al 90% a 25°C) a razón de 3,8 kg/hora.
- 10.
- 15.
- 20.

Si se omite el 0,18% de ácido ciclohexilfosfónico, de la mencionada solución acuosa, se obtiene una polihexamtilen adipamida de una viscosidad relativa de 38.

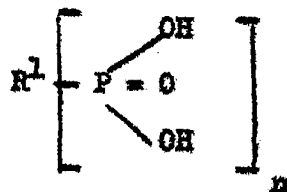
25.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su
- 30.



- principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patentes presentadas en Inglaterra con fechas 23 de Junio 1.965, 11 de febrero 1.966, 25 abril de 1.966 y 26 mayo 1.966,
5. bajo los números 26596/65, 6130/66 y 17917/66, acciéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en
10. España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN DE POLIAMIDAS"; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1ª.- Procedimiento para la fabricación de poliamidas, caracterizado porque se polimeriza un ácido monoaminocarboxílico o una lactama del mismo, que tenga por lo menos 2 átomos de carbono, entre los grupos amino y carboxilo del ácido, o proporciones prácticamente equimoleculares de una diamina que contenga por lo menos 2 átomos de carbono entre los grupos amino y un ácido dicarboxílico
20. que contenga por lo menos 2 átomos de carbono entre los grupos carboxilo del ácido, en presencia de 0,1 a 10 moles por ciento, sobre la base del peso molecular de las unidades repetidas de la cadena poliamídica, de una sal de una diamina orgánica con un ácido
25. fosfónico de la fórmula,





328095

en la que n es un número entero de 1 a 3 y R^1 es un radical orgánico mono-, di o tri-valente, según el valor de n .

5. 2^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la lactama es ca prolactama.

10. 3^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido dicarboxílico es el ácido adípico y la diamina es hexametilendiamina.

4^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por utilizarse adipato de hexamtilenodiamonio.

15. 5^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en la polimerización esta presente, entre 0,2 a 4 mg les por ciento de dicha sal de la diamina orgánica y el ácido fosfónico.

20. 6^a.-Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la sal de diamina orgánica del ácido fosfónico se forma "in situ" añadiendo a la mezcla de polimerización las cantidades precisas de la diamina orgánica y el ácido fosfónico.

25. 7^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la diamina orgánica es una diamina alifática.

30. 8^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 3 a 7, caracterizado porque la diamina orgánica es igual a la diamina

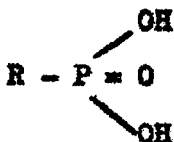
328095



na que se polimeriza, con el ácido dicarboxílico.

9#.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la diamina orgánica es hexametildiamina.

5. 10#.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el ácido fosfónico, es de la fórmula,



en la que R es un radical orgánico monovalente.

10. 11#.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el ácido fosfónico es un ácido alquilfosfónico.

15. 12#.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el ácido fosfónico es un ácido alquilfosfónico inferior.

20. 13#.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el ácido fosfónico es el ácido ciclohexilfosfónico.

14#.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el ácido fosfónico es ácido arilfosfónico monocíclico.

25. 15#.- Procedimiento, según reivin



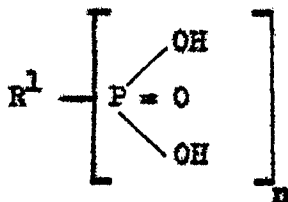
dicación 13, caracterizado porque el ácido fosfónico es ácido fenilfosfónico.

5. 16^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 14, caracterizado porque la sal del ácido fosfónico es la sal de una proporción molecular de la diamina orgánica, con una proporción molecular del ácido fosfónico.

10. 17^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 16, caracterizado porque la sal del ácido fosfónico es la sal de una proporción molecular de la diamina orgánica, con dos proporciones moleculares del ácido fosfónico.

15. 18^a.- Procedimiento, según la reivindicación 15, caracterizado porque se usa de 0,1 a 4 moles por ciento de una sal de una proporción molecular de la diamina orgánica, con una proporción molecular del ácido fosfónico.

20. 19^a.- Procedimiento, para aumentar el peso molecular de poliamidas, caracterizado por comprender el fundir y calentar un polímero de poliamida en presencia de 0,1 a 10 moles por ciento de una sal de una diamina orgánica con un ácido fosfónico de fórmula,

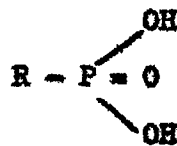


25. en la que R^1 y n tienen los significados indicados en la reivindicación 1.



20#.- Procedimiento, según la reivindicación 19, caracterizado porque el polímero de poliamida es polihexametilenadipamida.

5. 21#.- Procedimiento, según la reivindicación 19 y 20, caracterizado porque el ácido fosfónico es un ácido fosfónico de la fórmula,



en la que R tiene el significado indicado en la reivindicación 11.

10. 22#.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 21, caracterizado porque la diamina orgánica es hexametildiamina.

15. 23#.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 22, caracterizado porque el ácido fosfónico es un ácido alquilsfosfónico.

24#.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 23, caracterizado porque el ácido fosfónico es ácido ciclohexilfosfónico.

20. 25#.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 22, caracterizado porque el ácido fosfónico es un ácido arilsfosfónico monocíclico.

25. 26#.- Procedimiento, según la reivindicación 25, caracterizado porque el ácido fosfónico es ácido fenilfosfónico.



27^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 26, caracterizado por añadirse también deslustradores, cargas, estabilizadores para la luz, estabilizadores térmicos o reguladores de peso molecular.

28^a.- Procedimiento para la fabricación de poliamidas; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de treinta -
10. hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES
LIMITED,

GÓMEZ ACEBO Y MODET
F. Hernández Ruiz

18 JUN 1965