



342134

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de STANICARBON N.V.

entidad / ~~NACIONALIDAD~~ holandesa

con domicilio en van der Maesenstraat 2, Heerlen, Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA POLI-
ANIDA DE ALTO PESO MOLECULAR, LINEAL, FORMADORA
DE FIBRAS Y PELICULAS" (Clase Internacional C08g)



Se describe la preparación de una nueva poliamida formadora de fibra, obtenida por policondensación de ácido 7-amino-4-tia-enántico. La reacción de policondensación es catalizada por ácidos, pero también es promovida por la presencia de poliaminas.

Ya se conocen muchas poliamidas que se usan para muchas aplicaciones. Las preparadas por policondensación de epsilon-caprolactama o ácido epsilon-amino caproico, y las hechas por policondensación de hexametiléndiamina y ácido adípico, son indudablemente los tipos más importantes. A pesar de muchas investigaciones, el desarrollo a gran escala de otras poliamidas que también pueden ser obtenidas por policondensación de materiales de partida, ha sido estorbado por el alto precio de coste del material, o por características decepcionantes del producto polímero.

Las poliamidas ya conocidas poseen una estructura polímera lineal que contiene grupos amido, cuyos átomos de nitrógeno están unidos a la cadena de átomos, de manera que hay unidades de cadena repetidas de forma: -HN-CO-poli-metileno-, o de forma: -NH-polimetileno-NH-CO-polimetileno-CO-.

La presente invención proporciona un nuevo material de poliamida, producto de policondensación del ácido 7-amino-4-tia-enántico. También se proporciona un procedimiento de policondensación en el que el aminoácido de partida es calentado hasta aproximadamente de 125 a 250°C, ventajosamente en presencia de una poliamina y un catalizador ácido.

La invención proporciona una nueva poliamida



que se distingue de los tipos conocidos por una estructura molecular que contiene grupos amido, cuyos átomos de nitrógeno están unidos por una cadena de átomos en la que se incluye un átomo de azufre, donde la unidad que se repite en la cadena tiene la fórmula: $-NH-CO-di$
5 metileno-tia-trimetileno-. Los polímeros pueden ser de alto peso molecular, y tienen útiles propiedades de formación de fibras.

Esta poliamida según la invención tiene la ventaja de que puede ser obtenida por policondensación de ácido 7-amino-4-tia-enántico, aminoácido que puede ser preparado económicamente a partir de materiales de partida que pueden ser obtenidos fácilmente, ácido beta-mercaptopropiónico y alilamina.

15 La invención proporciona también un procedimiento para preparar la poliamida, por calentamiento del ácido aminocarboxílico, ácido 7-amino-4-tia-enántico, aproximadamente a de 125 a 250°C.

Esta reacción de policondensación se puede efectuar por técnicas similares a las usadas generalmente para la policondensación de ácidos aminoalqueno-
20 carboxílicos, por ejemplo ácido aminocaproico. Los catalizadores ya conocidos para esta reacción de policondensación, por ejemplo ácidos y ésteres minerales, y
25 ácidos orgánicos relativamente fuertes, por ejemplo -- ácido sulfúrico, ácido acético o ácido fosfórico, y ésteres, por ejemplo ésteres fosfóricos, tales como fosfato de tributilo, pueden ser usados también para preparar poliamidas según la invención.

30 Durante la reacción de policondensación se



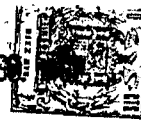
debe mantener la temperatura entre aproximadamente 125 y 250°C. A temperaturas menores la reacción transcurre muy lentamente, mientras que a temperaturas mayores que aproximadamente 250°C tiene lugar una descomposición,
5 de manera que los productos resultantes son de calidad inferior.

Se puede obtener mayor grado de policonden
sación si se continúa calentando el condensado sólido
poliamídico que se forma primero, a temperaturas menores
10 que el punto de fusión (aproximadamente de 190 a 200°C),
por ejemplo a aproximadamente de 160 a 165°C.

Se ha descubierto además que se obtienen po
liamidas que presentan propiedades perfeccionadas, res
pecto a la viscosidad y aptitud para el tratamiento, si
15 la policondensación se efectúa en presencia de una po
liamina. Por el término poliamina se ha de entender a
quellas aminas cuya molécula contiene al menos dos gru
pos amino. Se hace uso preferentemente de una poliamina
que no sea gaseosa a la temperatura de reacción, de ma
20 nera que la policondensación se pueda efectuar a presión
atmosférica.

Son ejemplos de tales poliaminas adecuadas
la tetrametiléndiamina, hexametiléndiamina, 1,2-bis-(am
nometil)-ciclobutano, 1,4-ciclohexano-bis-metilamina,
25 dietiléntriamina y 1,2,4,5-tetraminopentano.

La cantidad de poliamina usada puede variar.
Se usa preferiblemente aproximadamente de 0,1 a 5% en
moles de poliamina, en relación a la cantidad de ácido
7-amino-4-tia-enántico. El uso de cantidades mayores
30 apenas tiene más efecto sobre la viscosidad.



En general, se prefiere llevar a la práctica el procedimiento de la invención formando primero un producto poliamídico precondensado, obtenido por calentamiento del aminoácido, material de partida, bajo presión atmosférica, a una temperatura de aproximadamente 175 a 200°C. El catalizador ácido y/o la poliamina pueden ser añadidos al principio de esta operación de precondensación, o en un momento posterior del procedimiento. Después se sigue calentando el precondensado, a las temperaturas y durante los tiempos requeridos, para obtener el polímero de poliamida de la viscosidad intrínseca deseada, generalmente a una temperatura comprendida entre 150 y 250°C, durante de 1 a 72 horas.

La poliamina añadida participa en la policondensación reaccionando con grupos carboxílicos terminales de las moléculas de cadena policondensada, y formando enlaces de poliamina entre las cadenas.

EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos no limitativos ilustrarán más las formas en que se puede llevar a la práctica la invención.

EJEMPLO 1

En un recipiente de reacción de vidrio, provisto de tuberías de alimentación de gas y descarga de gas, se calientan 25 g (0,15 moles) de ácido 7-amino-4-



3 1

tia-enántico (punto de fusión, 172°C), bajo nitrógeno, a 180°C y 1 atm durante 1 hora. Los productos volátiles resultantes son separados con el nitrógeno. El producto de reacción es un producto precondensado que es líquido a aproximadamente 180°C.

5

Después se eleva la temperatura hasta 220°C, y se continúa el calentamiento a esta temperatura durante 2 horas. Después de ello se interrumpe el suministro de nitrógeno, y se continúa el calentamiento durante 3 horas a presión reducida (0,5 mm Hg), manteniéndose la temperatura entre 220 y 225°C.

10

El procedimiento produce una poliamida sólida blanca que tiene un punto de fusión de aproximadamente 190 a 195°C, y una viscosidad intrínseca (medida en m-cresol a 25°C) aproximadamente igual a 0,50.

EJEMPLO 2

Se repite la preparación del precondensado según se describe en el ejemplo 1, salvo en que el calentamiento a 180°C fue extendido durante 2 horas. Después de enfriar hasta de 20 a 25°C, el precondensado se obtiene en forma de producto frágil que puede ser molido fácilmente para formar polvo. El punto de fusión de este precondensado es de 175 a 178°C, y la viscosidad intrínseca es igual a 0,32.

20

25

El precondensado así obtenido es usado luego en experimentos de polimerización, en los que el precondensado pulverizado es calentado a de 160 a 165°C a presión reducida (0,5 mm Hg) durante periodos de tiempo

342134

31 AGO.



variables, tras lo cual se mide la viscosidad intrínseca de la poliamida resultante.

Los resultados son los siguientes:

al cabo de 24 horas, viscosidad intrínseca igual a 0,78
5 al cabo de 32 horas, viscosidad intrínseca igual a 1,00
al cabo de 64 horas, viscosidad intrínseca igual a 1,38
al cabo de 72 horas, viscosidad intrínseca igual a 1,84

El punto de fusión de las poliamidas así obtenidas es de aproximadamente 190 a 195°C.

10

EJEMPLO 3

Se repite la preparación de poliamida según se describe en el ejemplo 1, salvo en que ahora se añade 0,5% en moles (0,975 g) de ácido ortofosfórico al ácido 7-amino-4-tia-enántico, antes de la formación del
15 precondensado.

La viscosidad intrínseca de la poliamida resultante es ahora igual a 0,78.

EJEMPLO 4

Se repite la preparación de poliamida según se describe en el ejemplo 1, salvo en que ahora se añade 0,2% en moles (0,085 g) de fosfato de tributilo al ácido 7-amino-4-tia-enántico, al principio.
20

La viscosidad intrínseca de la poliamida ahora obtenida es igual a 0,85.

29.8.67

-7-

342134



EJEMPLO 5

Se repite la preparación de poliamida según se describe en el ejemplo 1, salvo en que ahora se añade 2,1% en moles (0,375 g) de hexametiléndiamina al ácido 7-amino-4-tia-enántico, y se mantiene entre 230 y 232°C la temperatura a que se efectúa el calentamiento de policondensación a presión reducida.

La viscosidad intrínseca de la poliamida resultante es ahora igual a 1,32.

10

EJEMPLO 6

Se repite la preparación de poliamida según se indica en el ejemplo 5, salvo en que ahora se añaden 2,1% en moles (0,375 g) de hexametiléndiamina y 0,05% en moles (0,0075 g) de ácido ortofosfórico, al ácido 7-amino-4-tia-enántico.

La viscosidad intrínseca de la poliamida resultante es ahora igual a 1,76.

En los ejemplos anteriores, las medidas de viscosidad intrínseca se hicieron en todos los casos en m-cresol, a 25°C.

Las poliamidas obtenidas según la invención tienen puntos de fusión comprendidos aproximadamente entre 190 y 200°C. Estas poliamidas son adecuadas para producir, en un procedimiento de hilado, filamentos útiles que pueden ser estirados, que se prestan para la producción de hilos para la industria textil. Además, estas poliamidas pueden ser tratadas para formar película

342134



las útiles, y materiales de hoja autoestables.

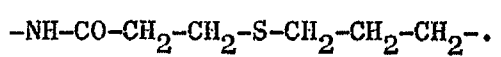
Se entenderá que la invención puede ser llevada a la práctica por métodos y realizaciones específicos distintos de los ilustrados en los ejemplos anteriores, y por tanto solo está limitada por el espíritu y ámbito de las reivindicaciones siguientes.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el 22 de Junio de 1966, con el número 6608623, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Procedimiento para preparar una políamida lineal de alto peso molecular, formadora de fibra y película, que comprende calentar ácido 7-amino-4-tiaenántico a una temperatura comprendida aproximadamente entre 125 y 250°C, hasta que se forma una cadena polimérica que tiene unidades que se repiten, de fórmula:



2.- Procedimiento según la reivindicación 1,

342134



donde el ácido es calentado en presencia de una poliamina.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, donde dicha poliamina es líquida a la temperatura de dicho calentamiento.

4.- Procedimiento según la reivindicación 2, donde dicha poliamina está presente en cantidad de aproximadamente 0,1 a 5% en moles, en relación con dicho ácido.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, donde dicho calentamiento se efectúa en presencia de ácido mineral, o de un éster alcohólico inferior del mismo.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, donde dicho ácido o éster mineral está presente en cantidad de aproximadamente 0,1 a 5% en moles, en relación con dicho ácido 7-amino-4-tia-enántico.

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, donde dicho calentamiento se efectúa en presencia de, además, una poliamina presente en cantidad de aproximadamente 0,1 a 5% en moles, en relación con dicho ácido 7-amino-4-tia-enántico.

8.- Un procedimiento para la preparación de una poliamida de alto peso molecular, lineal, formadora de fibras y películas.

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

342134

31



Esta Memoria consta de once hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid,

31 AGO. 1966

Alberto de Elzaberré
For. Pol.

342134

29.8.67

-11-

MMP