

P - 35.796

Pos.VGF 1285 Sp



343700

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de GLANZSTOFF AG

entidad / ~~de nacionalidad~~ alemana

con domicilio en Glanzstoff-Haus, Wuppertal-Elberfeld, República Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE POLIAMIDAS CON ENLACES EMER" (Clase Internacional 008g)

19-8-67

POOR
QUALITY

17 U SEP 1961

Es conocido que los grupos éter en las poliamidas modifican las propiedades de estas poliamidas; así, por ejemplo, aumentan la capacidad de absorción de humedad, la capacidad de retención de agua (índice de hinchamiento) y la afinidad para los colorantes, y disminuye la carga electrostática. Los productos de este tipo, descritos en la bibliografía, se muestran sin embargo generalmente como poco utilizables, ya que en la condensación de poli- (éter-amidas) puras aparece la mayor parte de las veces un craqueo o descomposición (O. Bayer. Angew. Chem. 61 (1.949) 233)

Especialmente, ya se han descrito poliamidas que contienen etilen-bis(β -aminopropil) éter como componente de éter. Las decoloraciones o pérdidas de color y la pronunciada disminución de las propiedades mecánicas de las poliamidas puras a base de éter-diaminas y ácidos dicarboxílicos, hacían precisa de antemano una condensación mixta de los productos de partida ya indicados, con sustancias formadoras de poliamidas acreditadas, empleándose estas últimas en un gran exceso.

Así, la memoria de la patente alemana Nº 758.619 describe un procedimiento para la fabricación de poliamidas por condensación de ácidos dicarboxílicos y diaminas y/o ácidos aminocarboxílicos o derivados formadores de amidas de estas sustancias, en el que solo se empleaba hasta un 10% de diaminas, cuya cadena hidrocarbonada estaba interrumpida por 2 o más átomos de oxígeno. Las mejores poliamidas, que se podían fabricar según este procedimiento, se obtenían cuando la porción que no contenía ningún grupo éter, consistía a su vez en un condensado mixto de

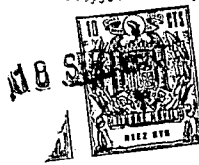


5 epsilon-caprolactama y la sal de hexametilenodiamina y ácido adípico en la proporción de 4:6 a 6:4. Sin embargo, los productos de condensación sinterizados eran por naturaleza de calidad débil o mala, con lo que los hilos fabricados a partir de los mismos jamás pudieron conseguir importancia.

10 A partir de la memoria de la patente británica nº 487.734 se conocen poliamidas de ácido adípico y 3,3-diaminodipropil-éter. Sin embargo, el producto de policondensación, que tenía un punto de fusión de 185-190°C, era de peso molecular tan bajo, que a partir del mismo no se pudieron fabricar hilos técnicamente utilizables.

15 La memoria de la patente británica nº 565.350 describe un procedimiento para la fabricación de copoliamidas, en el cual, junto con 75 a 95 partes de cantidades equimoleculares de hexametileno diamina y ácido adípico, se condensan 5 a 25 partes de cantidades equimoleculares de una éterdiamina y un ácido dicarboxílico, para obtener una poliamida. Como éterdiaminas, se citan, entre otras, 20 también el etilén-bis-(3-aminopropil)-éter y el propilén-bis-(3-aminopropil)-éter. A partir del ejemplo en el que se utiliza, como éterdiamina, el etilén-bis-(3-aminopropil)-éter, que, según lo indicado en esta memoria de patente, conduce a los mejores resultados, se puede observar que incluso la pequeña adición de solamente 5 partes 25 de esta éterdiamina tiene como consecuencia una pronunciada disminución de la "viscosidad intrínseca", lo cual influye de forma negativa sobre las propiedades mecánicas de las fibras obtenidas a partir de las mismas.

30 De acuerdo con la memoria de la patente británica nº 574.713, en la que también se describe la condensa-



ción del etilén-bis-(β -aminopropil)éter con ácidos dicarboxílicos, el condensado de la éterdiamina indicada con ácido adípico se mostraba como una resina quebradiza, que apenas era apropiada para la fabricación de fibras a escala técnica.

Ya que estos procedimientos, que databan de la época de 1945, solo conducían a resultados demasiado insatisfactorios en lo que se refiere a la utilización de éterdiaminas para la fabricación de poliamidas, también se continuaron posteriormente los experimentos para hacer aprovechables a estos compuestos para la fabricación de poliamidas.

Según datos de Chemical Abstracts 49 (1955)4514-4515, por ejemplo la condensación de la sal de ácido adípico del butilén-(β -aminopropil)-éter conducía no obstante solo a productos demasiado coloreados de pardo, que eran inapropiados para la fabricación de fibras.

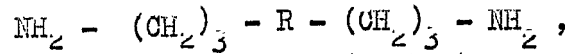
Kawakatsu e Imoto (Kôgyô Kagaku Zasshi 59 (1956)1217-19; Chemical Abstracts (1958) 14534) realizaron experimentos para condensar la sal de ácido adípico del etilén-bis-(β -aminopropil)-éter con la sal de ácido adípico de hexametilendiamina. Según este trabajo, sin embargo, sustancialmente solo son susceptibles de ser hilados los productos de policondensación con un contenido de sal de ácido adípico de etilén-bis-(β -aminopropil)-éter de 10% como máximo. Los productos de policondensación, que se obtenían por adición de más de 10% de sal de ácido adípico de etilén-bis-(β -aminopropil)-éter, ya no podían ser hilados a causa de su fragilidad, demasiado grande.

El objeto del invento es un procedimiento para la

343700



fabricación de poliamidas con enlaces éter, a base de sales de ácido adípico de éterdiaminas de la fórmula



5 en la que R significa los grupos -O- y -O-(CH₂)_n-O-, y n puede ser de 2 a 4, por calentamiento de los compuestos indicados, solos o en mezcla con la sal de ácido adípico de hexametilenodiamina hasta temperaturas a las que se forman poliamidas, caracterizado, porque se utilizan sales de ácido adípico de éterdiaminas que contienen menos de 1% en moles de olaminoéter, preferiblemente menos de 10 0,5% en moles.

Las sales de ácido adípico de éter-diaminas, que se pueden emplear para la fabricación de las poliamidas o copoliamidas de acuerdo con el invento, son : adipato de 15 bis-(3-aminopropil) éter, adipato de etilén-bis-(3-aminopropil) éter, adipato de propilén-bis-(3-aminopropil)-éter y adipato de butilén-bis-(3-aminopropil) éter. Entre estos compuestos, el adipato de etilén-bis-(3-aminopropil) éter se muestra especialmente apropiado, sobre todo 20 a causa de los más altos puntos de fusión de los productos que se pueden fabricar a partir del mismo.

De importancia decisiva, tanto como la aptitud del policondensado para ser transformado como para sus propiedades, es la pureza de los productos de partida, es decir la éterdiamina o de sus sales. Solo cuando las éterdiaminas contienen menos que 1,0% en moles de olaminoéter, es posible llegar a policondensados cuya viscosidad 25 relativa se encuentra entre 2,0 y 3,5, y que son bien aptos para ser transformados.

30 Además de ello, también hay que prestar atención al

343700



5 mantenimiento de determinadas condiciones de procedimiento en la policondensación. Así, en la condensación previa se debe escoger una temperatura de reacción lo más baja posible. Esta debe diferenciarse solo poco del punto de fusión del condensado previo y de ninguna manera debe sobrepasar una temperatura de 250°C. En la etapa de condensación final se emplea una temperatura superior en 10 a 60°, según el tipo del producto de partida. En la fabricación de copoliamidas con mayores proporciones de éterdiaminas, por ejemplo de 70% o más, o de poliamidas, que como componente amínico contienen exclusivamente una éterdiamina, la condensación previa está indicada para la presión normal o para una sobrepresión de como máximo 10 atmósferas manométricas.

15 Manteniendo las condiciones de acuerdo con el invento es posible fabricar en cualquier proporción de mezclas, a partir de las éterdiaminas indicadas y de ácido adípico, tanto homocondensados como también copoliamidas - en mezcla con sal de ácido adípico de hexametileno diamina. Los productos son poliamidas incoloras y duras con viscosidades en solución (η_{rel}) entre 2 y 3,5. La viscosidad en solución es medida en soluciones al 1% en peso en ácido fórmico al 90% a 25°C en un viscosímetro de Ostwald, y constituye la viscosidad relativa:

25
$$\eta_{rel} = \frac{\text{tiempo de caída de la solución}}{\text{tiempo de caída del disolvente puro}}$$

Los polímeros pueden ser transformados en hilos, láminas o películas, que se caracterizan por interesantes propiedades. Especialmente, hay que resaltar que los

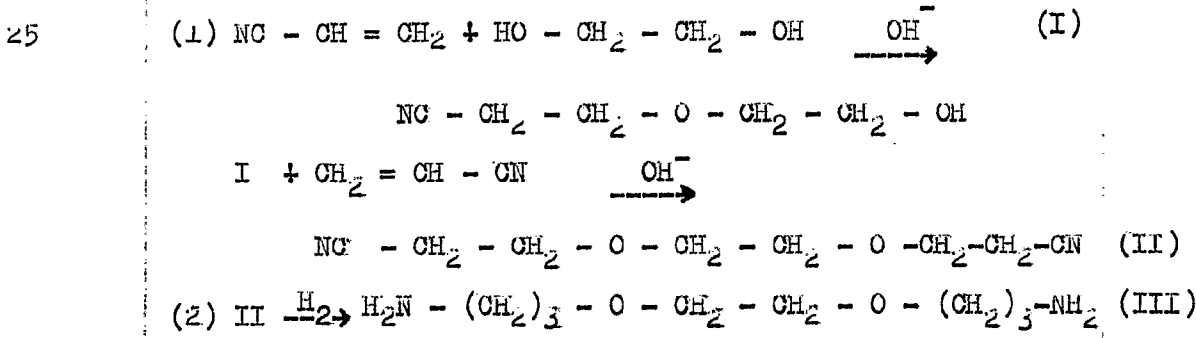
343700



hilos a base de homopolíéteramidas o copolíéteramidas, con humedades o grados higrometricos del aire entre bajos y medios, muestran una capacidad de absorción de humedad que es similarmente pequeña que la de las más conocidas poliamidas a base de caprolactama o de ácido adípico y hexametilenodiamina, en los que el rápido procedimiento de secado después del lavado constituye una ventaja muy esencial con relación a las fibras naturales.

Con mayores grados hidrométricos del aire, por el contrario, la capacidad de absorción de humedad de los productos que se pueden fabricar de acuerdo con el invento, alcanza los altos valores ordinariamente conocidos prácticamente solo en las fibras naturales. Además, la capacidad de retención de agua puede variar dentro de los límites de aproximadamente 10 a 90%.

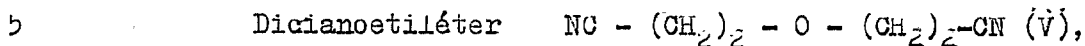
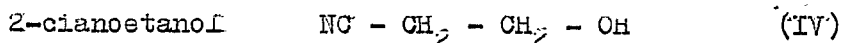
La preparación de las éterdiaminas (ilustradas en el ejemplo por el etilen-bis-(3-aminopropil)-éter) se efectúa según un principio fundamental de por si conocido: En una primera etapa los glicoles (en el esquema de reacción etilén-glicol) en presencia de álcalis acuosos y a 25-40°C se adicionan al acrilonitrilo, y en una segunda etapa los dinitrilos formados son hidrogenados a las correspondientes diaminas, en presencia de cobalto Raney.



343700



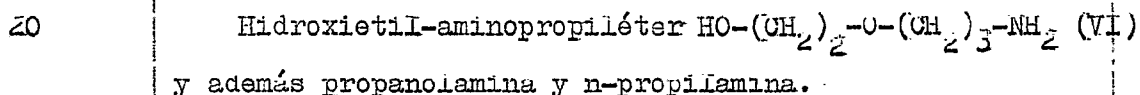
El producto formado en la primera etapa de reacción además del cianoétil-hidroxiéter (I), contiene en cantidad de impurezas, principalmente



ya que también el agua presente entra a la reacción (I). (El dicianoéter (V) se puede preparar a partir de acrilonitrilo y agua).

10 La purificación por destilación de la mezcla de nitrilos obtenida en la primera etapa no conduce a ningún éxito, en parte a causa de las diferencias demasiado pequeñas entre los puntos de ebullición, pero principalmente por el hecho de que los dinitrilos (II) se descomponen en la lenta destilación en las columnas.

15 Bajo las condiciones de la hidrogenación pueden aparecer disociaciones o descomposiciones hidrolíticas, alcoholíticas e hidrogenantes de los enlaces éter, mediante las cuales resultan a su vez, de nuevo, productos que contienen hidroxilo, especialmente



25 Para evitar o reprimir esencialmente la formación de los subproductos perjudiciales para la fabricación de las poliamidas con enlaces éter de acuerdo con el invento, especialmente el oíaminoéter (por ejemplo el VI), se deben adoptar medidas especiales, para las que no se reivindica aquí ninguna protección. Los dinitrilos (II) son extraídos del producto de la reacción (I), mezclado con agua, con hidrocarburos clorados, especialmente cloroformo, y de esta manera son liberados del compuesto hidroxii-

30



lado (IV) especialmente perturbador. Mediante una subsi-
guiente y rápida destilación se obtiene entonces el dese-
do etilén-bis-(3-cianoetil)-éter (II) en forma muy pura.
(punto de ebullición 140°C a 15 mm de Hg), mientras que
5 el dicianoéter (V) pasa a las cabezas. Mediante la adi-
ción de pirogalol también se puede reprimir ampliamente
la descomposición durante la fabricación del dinitrilo.

A causa de las disociaciones hidrolíticas o alcohó-
líticas posibles durante la hidrogenación, los disolven-
tes o diluyentes utilizados deben estar además completa-
10 mente exentos de agua y de alcoholes. Para esto se han
acreditado especialmente el benceno, el tolueno, el ci-
clohexano y especialmente el tetrahidrofurano.

El deseado etilén-bis-(3-aminopropil)-éter (III)
15 puede ser liberado fácilmente del olaminoéter (VI), espe-
cialmente perjudicial por destilación fina o de precisión
en una columna, siempre que la proporción del mismo sea
pequeña, tal como se logra mediante la separación con hi-
drocarburos clorados de los nitrilos.

20 Cuando el diaminoéter (III) se fabrica de acuerdo
con el procedimiento descrito en la recientísima biblio-
grafía (Chemical Abstracts 1955, pagina 4514 volumen 49;
I.N.Nazaro , G. A. Shvekhgeimer y V.A.Rudenko (Inst. Org.
Chem. , Acad. Sci. U.S.S.R., Moscú), es decir especialmen-
25 te sin eliminación o separación del cianoetil-hidroxietil
éter (I) por tratamiento con hidrocarburos clorados - el
diaminoéter (III) resultante contiene hasta 40% en moles
de olaminoéter (VI).

30 Posteriormente se muestra en los ejemplos que ya
cantidades muchísimo más pequeñas de olaminoéter (VI) in-

343700



fluyen de manera extraordinariamente desfavorable sobre la fabricación de las poliamidas o sobre sus propiedades.

5 Para experimentar o determinar la pureza del aminoéter se pueden utilizar distintos métodos. Así, por ejemplo, la determinación de los puntos de fusión mixtos de los adipatos por determinación de los puntos de fusión de referencia permite una detección del olaminoéter en una cantidad hasta de 1 a 2 % en moles (véase tabla I).

10

Tabla I

Puntos de fusión mixtos de los adipatos de (III) y de (VI) con hasta 10% en moles de VI

15

Contenido de adipato de VI en % en moles Punto de fusión en °C en el bloque de Kofler

20

0	128,5
0,5	128 - 128,5
1	127 - 127,5
3	126 - 126,5
5	125 - 125,5
10	122,5-123
100	87 - 88

25

También están muy exactamente diferenciados los puntos de fusión del derivado dibenzoílico del etilen-bis-(3-aminopropil)-éter (III) y del hidroxiaminopropil-éter (VI).

Derivado dibenzoílico de III 106,2° (p. de f. determinado ópticamente, según Kofler.)

Derivado dibenzoílico de VI 67,0°

30

Una idéntica exactitud del experimento la propor-

21-8-67

343700



ciona el espectro de infrarrojos aunque las bandas de las oscilaciones de OH- y de -NH se superponen (véase figura 1). El método de detección mas exacto lo constituye sin embargo la determinación por cromatografía en papel (valor de R_F del diamino éter (III) = 0,3; valor R_F de olaminoéteres (VI) = 0,5). Sin procedimientos especiales de enriquecimiento se pueden detectar cualitativamente impurezas de olaminoéteres (VI) en cantidades hasta de 0,1% en moles. Mediante concentraciones comparativas es posible un análisis cuantitativo hasta dentro del margen de 0,2 a 0,5% en moles de (VI). (Papel : Schleicher & Schull número 2043; disolvente:butanol-ácido acético-agua; revelador:ninhidrinaacetato de cadmio).

En la policondensación se puede partir de los componentes puros de diamina y ácido dicarboxílico. Por razones estequiométricas y de fácil manipulación se prefieren no obstante como materiales de partida las sales de cantidades equimoleculares de éterdiamina y diamina y de ácido dicarboxílico. Se trabaja siempre bajo gas protector. Para la fabricación de las poliamidas de acuerdo con el invento se han mostrado especialmente apropiadas las poliamidas a base de los componentes etilen-bis-(3-amino propil)-éter, hexametilendiamina y ácido adípico.

La policondensación de los materiales de partida puede realizarse con o sin disolvente. Se lleva a cabo en dos etapas:

En la primera etapa (condensación previa) la temperatura de reacción debe escogerse lo mas baja posible, es decir debe diferenciarse solamente poco del punto de fusión del condensado previo resultante, y en ningún caso debe pasar



de 250°C, para que las pérdidas de amina permanezcan lo más pequeñas posibles y se evite una degradación térmica. Se puede condensar con o sin adición de agua. La fabricación del condensado previo se verifica generalmente bajo presión elevada o bajo presión normal, y eventualmente bajo agitación. En la fabricación de homocondensados de sales de ácido adípico de éterdiaminas, o de copoliamidas con una mayor proporción de éterdiaminas, por ejemplo de aproximadamente 70% en moles o mas, es necesaria una condensación previa bajo la presión normal o bajo una sobrepresión de como máximo 10 atmósferas manométricas, cuando se desea obtener productos finales con viscosidades en solución de al menos aproximadamente 2.

En la segunda etapa (condensación final) el condensado previo es condensado completamente a una temperatura superior en aproximadamente 10 a 60°C, hasta lograr la viscosidad en solución deseada. En esta etapa, independientemente de la proporción en moles de los productos de partida en las copoliamidas, es conveniente trabajar bajo vacío para acortar el tiempo de reacción.

La policondensación de la sal de ácido adípico de éterdiamina con la sal de ácido adípico de hexametilendiamina puede realizarse sin adición de catalizadores. Sin embargo, se muestra conveniente añadir, antes de la condensación, ácido bórico en cantidades entre 0,01 y 0,5% en moles, referidas a los monómeros. Mediante esta adición se logra tanto una estabilización de la macromolécula como una acción catalítica. Para limitar el tamaño de la molécula se pueden añadir, en pequeñas cantidades, los estabilizadores ácidos o básicos usuales.

343700



Seguidamente se explican aún más las propiedades físicas esenciales de las poliamidas de acuerdo con el invento;

5 Al crecer el número de enlaces éter en la cadena polímera de condensados mixtos de alcoholen-bis-(3-amino propil)-éter, hexametilendiamina y ácido adípico, se eleva también la capacidad de retención de agua de los productos, sin que disminuyan viscosidad ni su peso molecular por debajo del margen en que aquellos son bien susceptibles de ser hilados. Esto constituye una notable ventaja con relación a los procedimientos conocidos indicados en la introducción de esta memoria. Mediante el procedimiento de acuerdo con el invento es posible fabricar poliamidas con enlaces éter bien susceptibles de ser transformadas, cuya capacidad de retención de agua puede variar dentro de los límites de 15 a 89% (la capacidad de retención de agua de la lana y del algodón es de 42 o 45%). Las poliamidas pueden tener por lo tanto, según su composición, un poder de retención de agua casi del doble del de las fibras naturales indicadas.

10

15

20

La Tabla 2 da un cuadro de conjunto sobre el poder de retención de agua de condensados mixtos que se prepararon de acuerdo con el ejemplo 11, a partir de sal de ácido adípico de etilén-bis-(3-aminopropil)-éter y sal de ácido adípico de hexametilendiamina en las proporciones molares de 9:1 a 1:9.

25

343700

18 SEP



Tabla 2.

	Proporción molar ⁺	Capacidad de retención de agua ⁺⁺
5	9 : 1	89 %
	8 : 2	72 %
	7 : 3	66 %
	6 : 4	44 %
	5 : 5	33 %
10	4 : 6	28 %
	3 : 7	21 %
	2 : 8	17 %
	1 : 9	14 %

15 +) En la proporción molar, el primer número se refiere siempre al adipato de diaminoéter.

++) La capacidad de retención de agua fue determinada de acuerdo con la norma DIN 53.814.

20 Otra importante propiedad de las poliamidas de acuerdo con el invento es la absorción de humedad de diferente intensidad con distintos grados higrometricos del aire. Homocondensados y condensados mixtos raspados o limados, con un grado higrometico relativo del aire de 65%, absorben en el estado de equilibrio solo un poco mas de

25 agua que las poliamidas raspadas o limadas a base de ácido adipico y hexametilendiamina (véase figura 2). Por el contrario, con un grado higrométrico relativo del aire de 100%, la absorción de humedad aumenta fuertemente, dependiendo de las proporciones molares de la éterdiamina

30 en el polímero. En condensados mixtos, que contienen



aproximadamente 70% del componente de sal de éterdiamina se alcanza un máximo (véase figura 3).

De manera análoga se comportan también los hilos a base de las poliamidas de acuerdo con el invento. Tal como se puede observar en la figura 4, en los márgenes de grado higrométrico relativo del aire hasta de 60% se absorben prácticamente las mismas cantidades de agua que se absorben por las poliamidas a base de caprolactama o de ácido adípico y hexametilendiamina, mientras que con grados higrométricos del aire entre 60 y 100% tiene lugar una absorción de humedad que se corresponde aproximadamente con la del algodón bajo las mismas condiciones.

Con ello se ha logrado fabricar por primera vez una fibra de poliamida sintética que en márgenes de alto grado higrométrico del aire posee la misma capacidad de absorción de humedad que una fibra natural, y que simultáneamente muestra una pequeña capacidad de absorción de humedad en los márgenes de grado higrométrico inferiores, cosa que es especialmente ventajosa. Este comportamiento es muy importante para el rápido secado de productos textiles después del lavado. Además, la sensación de calor cuando se lleva un vestido debe depender esencialmente de la magnitud de la diferencia entre la capacidad de absorción de humedad con un grado higrométrico relativo del aire de 65% y la capacidad de absorción de humedad con un grado higrométrico relativo del aire de 100% (véase Melliland Textilberichte 44, 1963, 141).

Para ilustrar estas propiedades sirve la tabla 3, en la cual se han comparado entre sí las capacidades de absorción de humedad de distintas fibras con grados higr

343700



metricos relativos del aire de 65% y de 100%.

Tabla 3

5 Capacidad de absorción de humedad de fibras naturales y sintéticas con un grado higrometrico relativo del aire de 65% y de 100%.

10	Designación de la fibra	Capacidad de absorción de humedad en %, con un grado higrometrico relativo del aire de		Diferencia en % 100-65
		65 %	100%	
	Lana de oveja	13	32	19
	Algodón crudo	8,5	22,2	14
	Lana de celulosa o viscosilla	9,5	32	22,5
15	Poliamida con enlaces éter (véase ejemplo 9)	5,3	22,8	17,5
	Poliamida de caprolactam	3,9	8,4	4,5
	Poliamida de ácido adipico y hexametenodiamina	3,8	7,7	3,9
20	Politereftalato de etileno	2,9	7,4	4,5
	Poliacrilonitrilo	1,8	2,7	0,9

25 De la tabla 4 se desprende el hecho de que las propiedades textiles de las poliamidas con enlaces éter no son peores que las de los hilos de poliamidas usuales en el comercio. Los condensados mixtos fueron fabricados a partir de sal de ácido adipico de etilen-bis-(3-aminopropil)-éter, y sal de ácido adipico de hexametenodiamina en las proporciones molares de 1:1 y 1:2, de acuerdo con el ejemplo 9.

30 343700



Tabla 4.

Datos textiles	Condensado mix to 1 : 1		Condensado mix to 1 : 2	
	seco	húmedo	seco	húmedo
Titulo en denier	64	-	63,4	-
Resistencia mecánica en g	282	160	220,4	223,8
Resistencia mecánica en g/den	4,4	2,5	3,75	38,2
Alargamiento, en %	41,1	51,8	31,5	36,3

5

10

El procedimiento es explicado aún más con ayuda de ejemplos:

Ejemplo 1.- Preparación de los materiales de partida puros.

15

La preparación de los materiales de partida, que no se reivindica, se describe para la preparación del etilen-bis-(3-aminopropil)-éter.

20

a) Etilen-bis(2-cianoetil)-éter. En un matraz de 3 bocas de 2 litros con refrigerador y agitador montados en cima se mezclan 450 g de etilenglicol con 45 g de KOH al 40% en peso. Bajo agitación e introducción de nitrógeno, se disuelven allí inmediatamente 4,5 g de pirogalol y seguidamente se introducen por goteo, en el transcurso de aproximadamente 6 horas, 1000 cm³ de acrilonitrilo recientemente destilado. A una temperatura interior de 30°C, la reacción de la mezcla de reacción dura entonces todavía tres horas aproximadamente. Entonces se neutraliza con ácido clorhídrico diluido y se separan los sedimentos del fondo. El producto de reacción es mezclado con 600 cm³ de cloroforno y es lavado tres veces con 375 ml en total de agua. La capa de disolvente separada es secada sobre cloruro de calcio. Seguidamente, después de expulsar el clo-

25

30



roformo, se destila el producto a 140°C y bajo 0,15 mm de Hg. El rendimiento es de aproximadamente 90% en peso de dinitrilo. A causa de la inestabilidad del dinitrilo, la destilación debe tener lugar rápidamente (índice de refracción $n_D^{20} = 1,4490$). De manera conveniente, se mantiene al dinitrilo bajo atmósfera de nitrógeno.

b) Etilen-bis-(3-aminopropil)-éter. 1000 g de etilen-bis-(2-cianoetil)-éter son mezclados con 1200 cm³ de tetrahidrofurano absolutamente anhidro, y añadiendo de 50 a 100 g de catalizador de cobalto Raney, después de introducir a presión 500 cm³ de amoníaco líquido, se hidrogena en un autoclave rotatorio de 4,5 litros. La hidrogenación se verifica en el espacio de 6 horas a aproximadamente 100°C y 120 atmósferas manométricas de presión de hidrógeno. Subsiguientemente la mezcla es separada por decantación del catalizador y es filtrada.

El tetrahidrofurano es expulsado y recuperado.

La destilación del etilen-bis-(3-aminopropil)-éter se verifica en una columna a 96°C y 0,2 mm de Hg, o a 145°C y 14 mm de Hg.

Rendimiento, aproximadamente 90%, índice de refracción $n_D^{20} = 1,4634$.

El 2-hidroxi-etil-3-aminopropil éter no pudo ser detectado por cromatografía en papel por lo tanto, el contenido de la citada impureza se encuentra por debajo de 0,1% en moles.

c) Sal de ácido adípico de etilen-bis-(3-aminopropil)-éter. 663,3 g de ácido adípico son suspendidos en 2000 cm³ de etanol y, bajo agitación, se introducen por goteo 800 g de etilén-bis-(3-aminopropil)-éter. Resulta

18



una solución transparente. Después de enfriar, la sal ha precipitado completamente. Se filtra con succión y se lava con etanol frío. Subsiguientemente se recrystaliza la sal nuevamente a partir de etanol y se seca a 45°C en una estufa de vacío durante aproximadamente 6 horas; rendimiento 90% en peso. Cristales en forma de bastoncillos, de punto de fusión 128,5°C, medido ópticamente según Koffler.

Los puntos de fusión de otras sales de ácido adipico de éterdiaminas, que fueron preparadas de acuerdo con el procedimiento antes explicado, son:

Adipato de bis-(3-aminopropil)éter	136-137°C
Adipato de propilen-bis-(3-aminopropil)-éter	130-131°C
Adipato de butilen-bis-(3-aminopropil)-éter	130-135°C

Ejemplo comparativo.

Preparación de los materiales de partida según la más reciente bibliografía (Chemical Abstracts 1955, pág. 4514 vol. 49 I.N.Nazarov, G.A.Shvekhgeimer y V.A. Rudenko).

A una mezcla de 744 g de etilenglicol (12 moles) y 75 g de KOH al 40% se añade bajo refrigeración 1272 g de acrilonitrilo (24 moles) en un espacio de 6 horas a 30°C, y se agita la mezcla durante 4 horas. Seguidamente se deja reposar durante la noche y subsiguientemente se neutraliza con HCl diluido, se filtra y se destila.

Se obtienen 1957 g de producto. 500 g de este producto son hidrogenados a una presión de hidrógeno de 130 atmósferas manométricas, con 50 g de níquel Raney en presencia de 1,2 litros de metanol, que está saturado con gas amoníaco. La temperatura de reacción es de 100°C.



La destilación fraccionada del producto de hidrogenación proporciona:

7,0 g de fracción de cabezas, p. de eb. 60-86°C a 0,2 mm de Hg; 406,5 g de fracción principal o intermedia, p. de eb. 86 a 93°C a 0,2 mm de Hg; 35,6 g de primera fracción de colas, p. de eb. 93 a 160°C a 0,2 mm de Hg; 17,8 g de segunda fracción de colas, p. de eb. 160°C a 0,2 mm de Hg; 25,7 g de residuo.

Los 406,5 g de fracción principal o intermedia corresponden a un rendimiento de 77,8%, cuando se supone que está presente el etilen-bis-(3-aminopropil)-éter puro. Sin embargo, un análisis indica que el producto contiene 38,8% en moles de olaminoéter.

Ejemplo. 2.-

Fabricación de un policondensado a base de bis-(3-aminopropil)-éter y ácido adípico. 100 g de sal de ácido adípico de bis-(3-aminopropil)-éter con un punto de fusión de 136-137°C son encerrados en un tubo bomba puesto bajo vacío, después de barrer con nitrógeno, y son condensados previamente a 210°C en un espacio de 3 horas en un horno de agitación u oscilante, son enfriados, y son secados a aproximadamente 50°C. La viscosidad en solución η_{rel} es de 1,24; el punto de fusión es de 193-200°C y el peso molecular es de 3500.

50 g del polímero de baja viscosidad son fundidos en un matraz a aproximadamente 220°C para la condensación ulterior, y son condensados en un espacio de 3 horas, bajo agitación e introducción de nitrógeno, en un vacío de 0,3 mm de Hg hasta una viscosidad en solución de 2,40. Se obtiene una poliamida dura e incolora de un punto de

343700



fusión de 204 a 208°C. Peso molecular aproximadamente 18.000. La poliamida puede ser hilada a la forma de hilos y puede ser laminada a la forma de láminas. La capacidad de retención de agua, medida siempre según la norma DIN 53.814, es de 20%. La resistencia a la rotura de los hilos es de 3,6 g/deniers en estado seco.

Ejemplo 3.-

Fabricación de un policondensado a base de sal de ácido adípico de etilen-bis-(3-aminopropil) éter. 3 kg. de adipato de etilen-bis-(3-aminopropil)-éter con un punto de fusión de 128,5°C son cargados, sin agua, en un autoclave de 10 litros, después de añadir 0,576 g de ácido bórico (0,1% en moles). Después de barrer tres veces con nitrógeno, se conecta el agitador al alcanzar una temperatura interior de 180°C, y se mantiene la masa fundida durante 2 horas a 180-200°C. Toda la condensación previa global tiene lugar bajo presión normal y paso de nitrógeno sobre la masa fundida. El agua separada es retirada pasando por un refrigerador y es recogida en un colector de cabezas.

Después de la fabricación del condensado previo, realizada de esta manera, el autoclave es puesto bajo un vacío de 0,1 mm de Hg en un espacio de media hora, y se eleva la temperatura hasta 220°C durante 3 horas bajo continua agitación. Seguidamente el policondensado es extruído en agua bajo presión de nitrógeno y es retirado en forma de filamentos incoloros y transparentes. La viscosidad en solución del policondensado, η_{rel} es de 3,11 y el punto de fusión es de 178-180°C.

343700



Ejemplo 4.-

Fabricación de un plicondensado a base de propilen-bis-
(3-aminopropil)-éter y ácido adípico. 33,00 g de propi-
len-bis-(3-aminopropil)-éter son mezclados con 29,20 g de
5 ácido adípico y son fundidos a 180°C a la presión normal
en un matraz de condensación. Bajo agitación, se mantie-
ne una temperatura de reacción de 180°C hasta la completa
separación del agua. Después de elevar la temperatura in-
terior hasta 200°C, se disminuye la presión hasta 0,15 mm
10 de Hg, y se condensa ulteriormente durante 3 horas. El po-
límero obtenido tiene una viscosidad en solución η_{rel}
de 2,28, y funde a 167-168°C.

Ejemplo 5.-

Fabricación de un policondensado a base de sal de
15 ácido adípico de butilen-bis-(3-aminopropil)éter. 65 g de
sal de ácido adípico de butilen-bis-(3-aminopropil)éter
son encerrados en un tubo bomba puesto bajo vacío, des-
pués de barrer con nitrógeno, y son condensados previa-
mente en un horno de agitación oscilante a 170°C durante
20 3 horas. El condensado previo obtenido (punto de fusión
160-162°C) es desmenuzado y es secado en vacío a 50°C.

Para la condensación ulterior, el condensado previo
secado es fundido bajo nitrógeno en un matraz de condensa-
ción, y es condensado bajo agitación en el espacio de 3
25 horas, a 0,3 mm de Hg, hasta una viscosidad en solución
de 2,10. Se obtiene un polímero incoloro, que funde a
166°C. El peso molecular es de aproximadamente 16.000, y
la capacidad de retención de agua es de aproximadamente
30%.

343700



Ejemplo 6.-

Fabricación de un copolicondensado a base de sal de ácido adípico de bis-(3-aminopropil)-éter y sal de ácido adípico de hexametilendiamina, proporción molar 1:1.

5 27,8 g de adipato de bis-(3-aminopropil)-éter son mezclados con 26,2 g de sal de ácido adípico de hexametilendiamina, y son fundidos bajo nitrógeno a la presión normal y a 220°C; seguidamente se condensa previamente bajo agitación, durante 2 horas, a la presión normal. Después de ele
10 var la temperatura interior hasta 240°C, se establece el vacío (de 0,2 mm de Hg) y se condensa hasta el final en el espacio de dos horas. Se obtiene un policondensado, que funde a 223/225°C y posee una viscosidad en solución $\eta_{rel} = 2,35$.

15 Ejemplo 7.-

Fabricación de un copolicondensado a base de sal de ácido adípico de etilen-bis-(3-aminopropil)-éter y sal de ácido adípico hexametilendiamina, proporción molar 10:1.

20 64,40 g de adipato de etilen-bis-(3-aminopropil)-éter son mezclados con 5,24 g de sal de ácido adípico de hexametilendiamina y son fundidos bajo presión normal en un matraz de condensación barriendo con nitrógeno a 180°C. Bajo agitación, se mantiene una temperatura de reacción de 180 a 200°C hasta la completa separación del agua. Después
25 de elevar la temperatura interior hasta 220°C, se establece un vacío de 0,2 mm de Hg y se condensa ulteriormente durante 3 horas. Después de enfriar, se obtiene un condensado incoloro sólido que funde a 172-175°C y posee una viscosidad en solución η_{rel} de 2,23.

343700



Ejemplo 8.-

Fabricación de un copolicondensado a base de sal de ácido adípico de etilen-bis-(3-aminopropil) éter y sal de ácido adípico de hexametenodiamina, proporción molar 8:2 .- 2492,9 g de adipato de etilen-bis-(3-aminopropil) -éter son mezclados con 507, 1 g. de sal de ácido adípico de hexametenodiamina y son cargados en un autoclave de 10 litros. Después de barrer con nitrógeno, se calienta a 180° a la presión normal bajo una débil corriente de nitrógeno durante 2 horas. El agitador es conectado después de alcanzar una temperatura interior de 180°C.

Después de terminarse la separación de agua se establece un vacío de aproximadamente 0,1 mm de Hg y se condensa hasta el final durante 3 horas bajo agitación, hasta obtener una viscosidad en solución η_{rel} de 2,05. La temperatura interior es elevada hasta 220°C en la etapa de vacío. El producto es retirado en agua.

Ejemplo 9.- Fabricación de un copolicondensado a base de sal de ácido adípico de etilen-bis-(3-aminopropil)-éter y sal de ácido adípico de hexametenodiamina, proporción molar 1:1. 3 kg de adipato de hexametenodiamina (1 mol) y 3,688 kg de sal de ácido adípico de etilen-bis-(3-aminopropil)-éter (1 mol; punto de fusión 128,5° C) son disueltos en 4,46 kg de agua. Esta solución de sales al 60% es cargada en un autoclave con agitador, de 20 litros, después de añadir 0,707 g de ácido bórico (0,1 % en moles, referido a los 3,688 kg de sal de ácido adípico de etilen-bis-(3-aminopropil)-éter. Inmediatamente se condensa previamente durante 3 horas, a 210°C, bajo agitación y a una presión de aproximadamente 10 atmósferas manométricas. En un espacio de 1 hora y 30 minutos



18 55

se expande hasta la presión normal y simultaneamente se eleva la temperatura hasta 240°C. Se sigue agitando a esta temperatura todavía durante 1,5 horas inmediatamente se para o interrumpe el agitador y se hace pasar nitrógeno sobre la masa fundida, todavía durante media hora. Entonces el policondensado es extruido a través de una hiler a de hendidura o ranura y es retirada en forma de una banda. El producto secado al aire es recortado y secado. Los recortes son transparentes e incoloros, el rendimiento es de 5,4 kg = 86% de la teoría, la viscosidad en solución η rel es de 2,47. el punto de fusión es de 205 a 212°C, el peso molecular es de aproximadamente 20.000 y la densidad es de 1,14 (a 20°C.)

Ejemplo 10.-

Fabricación de un copolicondensado a base de sal de ácido adipico de etilen-bis-(3-aminopropil)-éter y sal de ácido adipico de hexamtilenodiamina, proporción molar 1:4. 3,25 kg de adipato de hexamtilenodiamina (4 moles) y 1 kg de adipato de etilen-bis-(3-aminopropil)éter (1 mol) con un punto de fusión de 128,5°C, son cargados en un autoclave de 10 litros después de añadir 0,096 g de ácido bórico. Después de barrer tres veces con nitrógeno se conecta el agitador al alcanzar una temperatura interior de 220°C, y la masa fundida es mantenida a 220-240°C durante dos horas. Toda la condensación previa se verifica bajo presión normal y paso de nitrógeno. El agua separada es retirada a través de un refrigerante y es recogida en un colector. Después de la preparación, así realizada, del condensado previo, el autoclave es puesto bajo un vacío de 0,1 mm de Hg en el espacio de 30 minutos, y se eleva

343700



la temperatura a 280°C durante 3 horas con agitación con-
 tinua. El policondensado es extruido seguidamente en agua
 en forma de filamento transparente e incoloro. La visco-
 sidad en solución del policondensado, η_{rel} es de 2,78,
 y el punto de fusión es de 236 a 240°C.

5

Ejemplo 11.-

Fabricación de copolicondensados a base de sal de
ácido adípico de etilen-bis-(3-aminopropil)-éter y sal
de ácido adípico de hexametilenodiamina en las proporciones
molares de 9:1 a 1:9. El modo de trabajo para la fabri-
 cación de los condensados previos y finales es, para las
 proporciones molares de 9:1 a 7:3, la misma que en el
 Ejemplo 7, para las proporciones molares de 6:4 a 1:9, la
 misma que en el ejemplo 9 o 10. Las tablas 5 y 6 dan un
 cuadro de conjunto sobre las condiciones de trabajo y los
 resultados.

10

15

Tabla 5.

Proporción molar	Condensación previa		Condensación ulterior	
	Temperatura de reacción °C	Punto de fusión °C.	Temperatura de reacción °C	Punto de fusión, °C.
9:1	180	143/149	223	171/175
8:2	180	149/154	223	174/176
7:3	180	166/172	240/242	177/183
6:4	180	170/180	240/243	196/199
5:5	185	203/206	240	205/212
4:6	190	208/214	240/243	214/218
3:7	190	215/218	240/243	227/232
2:8	220	222/226	281	236/240
1:9	220	234/239	281	238/243

20

25

30

343700



Tabla 6

	Condensado previo		Condensado ulterior		
	Proporción molar [†]	Viscosidad en solución η_{rel}	Peso molecular	Viscosidad en solución η_{rel}	Peso molecular ^{††}
5	9:1	1,16	2000	2,17	17500
	8:2	1,14	2000	2,01	14000
	7:3	1,14	2000	2,30	19500
	6:4	1,14	2000	2,38	20000
	5:5	1,16	2000	2,08	19500
10	4:6	1,15	2000	2,64	20500
	3:7	1,15	2000	3,00	30000
	2:8	1,25	3000	2,78	23000
	1:9	1,25	3000	2,64	30000

15 [†]) En la proporción molar el primer número se refiere al adipato de diaminoéter

^{††}) Por determinación de los grupos carboxilo terminales.

20 Ejemplo 12.- Fabricación de un copolicondensado a base de sal de ácido adípico de butilén-bis-(3-aminopropil) éter y sal de ácido adípico de hexametenodiamina, proporción molar 5:1 . 70,00 g de adipato de butilén-bis-(3-aminopropil)éter son mezclados con 10,48 g de sal de ácido adípico de hexametenodiamina, y son fundidos

25 bajo presión normal y barrido con nitrógeno a 180°C. La condensación previa, que tiene lugar a esta temperatura bajo agitación, dura 2 horas. Seguidamente, el recipiente de reacción es puesto bajo un vacío de 0,2 mm de Hg y es condensado hasta el final a 180°C durante 3 horas. La vis

30 cosidad en solución del policondensado η_{rel} es de 2,47 y

343700



el punto de fusión es de 154-156°C.

Ejemplo 13.-

5 Absorción de humedad de los policondensados raspa-
dos, que fueron fabricados a partir de adipato de etilen-
bis-(3-aminopropil)-éter puro y a partir de las mezclas
con sales de ácido adípico de hexametilendiamina en las
proporciones molares de 1:9 a 9:1 . Los policondensados
fabricados de acuerdo con los ejemplos 3 y 11 fueron ras-
pados y tamizados (a través de un tamiz de 20 mallas por
10 cm²). Para determinar la capacidad de absorción de hume-
dad, las raspaduras secas fueron sometidas en una cámara
climatizada a 20°C (\pm 1°C) a grados higrométricos rela-
tivos del aire de 65% y de 100%. En las figuras 2 y 3 se
representan la absorción de humedad de los policondensa-
15 dos antes indicados en comparación con poliamidas a base
de hexametilendiamina y ácido adípico.

Ejemplo 14.-

(Ejemplo comparativo con relación al Ejemplo 3.)

20 Para obtener un cuadro experimental sobre la medida real
de la perturbación de la policondensación de poliamidas
con enlaces éter, que se puede esperar de un contenido de
olaminoéter (VI), se fabricaron condensados añadiendo el
compuesto (VI). La receta seguidamente descrita correspon-
de aproximadamente a composiciones tales como las que se
25 pueden obtener cuando se considera erróneamente como sus-
tancia pura a un diaminoéter (III) impurificado con (VI).
La influencia sobre las propiedades del policondensado
de la presencia de VI es tan evidente, que solamente se
experimentaron copolicondensados con hasta 10% en moles
30 de VI.

343700



La sal empleada tenía la siguiente composición: †)
(1-x) moles de diaminoéter (III); 2x moles de olaminoéter (VI) ; 1 mol de ácido adípico.

†) Pesos moleculares : III = 176,26; VI = 119,16;
ácido adípico = 146,14.

La fracción molar x de la "impureza" fue hecha variar entre 0,005 y 0,10. La policondensación de los mismos resultados, independientemente de que se mezclen las sales neutras fabricadas individualmente, o de que una suspensión de ácido adípico en etanol sea neutralizada con la mezcla de aminas calculada según la receta antes descrita. Los condensados fueron fabricados de acuerdo con el ejemplo 3. Las viscosidades en solución y las temperaturas de fusión de los policondensados están reunidas en la Tabla 7.

Tabla 7

Policondensado a base de (1-x) moles de adipato de diaminoéter y x moles de adipato de olaminoéter.

x	Viscosidad en solución	P. de f. °C
0,005	2,17	178-182
0,01	1,92	177-182
0,03	1,56	179-180
0,05	1,39	178-180
0,10	1,23	174-177

Con ello se muestra que el valor de viscosidad que se puede alcanzar está determinado limitativamente por el contenido de olaminoéter: ya con 10% en moles, que pueden estar presentes fácilmente en el diaminoéter III, sin utilizar métodos especiales de purificación, no se pueden obtener policondensados con valores de viscosidad de sola-

18 SEP 1967



mente 1,3. La causa de las dificultades de condensación descritas en la bibliografía estriba por lo tanto realmente en las porciones presentes detectables de olaminoéter en el diaminoéter.

5 La presente solicitud que corresponde a la formulada en la República Federal Alemana, con fecha 2 de Agosto de 1.966, bajo el Nº G 47.579, IVa/39c, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

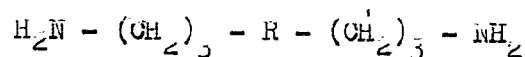
10

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:

15

1.- Procedimiento para la fabricación de poliamidas con enlaces éter, a base de sales de ácido adípico de éterdiaminas de fórmula



20

en que R significa los grupos -O- y -O- (CH₂)_n-O- y n puede ser 2 a 4, por calentamiento de los compuestos indicados, solos o en-mezcla con sal de ácido adípico de hexametilendiamina, hasta temperaturas a las que se forman las poliamidas, caracterizado porque se utilizan sales de ácido adípico de éterdiaminas, que contienen menos de 1% en moles de olaminoéter.

25

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-

343700

22-8-67



terizado porque se utilizan sales de ácido adípico de éter diaminas que contienen menos de 0,5 % en moles de olaminoéter.

5 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza sal de ácido adípico de etilen-bis-(3-aminopropil) éter, que contiene menos de 0,5% en moles de hidroxietil-aminopropil éter.

10 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la condensación previa de las sales de ácido adípico de éterdiaminas, que contienen menos de 1,0% en moles de olaminoéter, solas o en mezcla con sal de ácido adípico de hexametilendiamina, se realiza a temperaturas que se diferencian poco del punto de fusión del condensado previo, hasta de 250°C como máximo, y la condensación final se realiza a una temperatura que supera
15 en 10 a 60°C a la temperatura de condensación previa.

20 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la condensación previa de sales de ácido adípico de éterdiaminas, solas o en mezclas con sal de ácido adípico de hexametilendiamina, que contienen 70% en moles o más de sal de ácido adípico de éterdiamina, se realiza bajo la presión normal o bajo una sobrepresión de como máximo 10 atmósferas manométricas,

25 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la condensación se realiza después de añadir 0,01 a 0,5 % en moles de ácido bórico, referido a los materiales de partida.

7.- Procedimiento para la fabricación de poliamidas con enlaces éter.

343700



Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines especificados.

Esta Memoria consta de treinta y dos hojas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

P. A.

18 SEP 1955

Alberto de Eizabara
[Handwritten signature]

343700

22-8-67

IAS/.

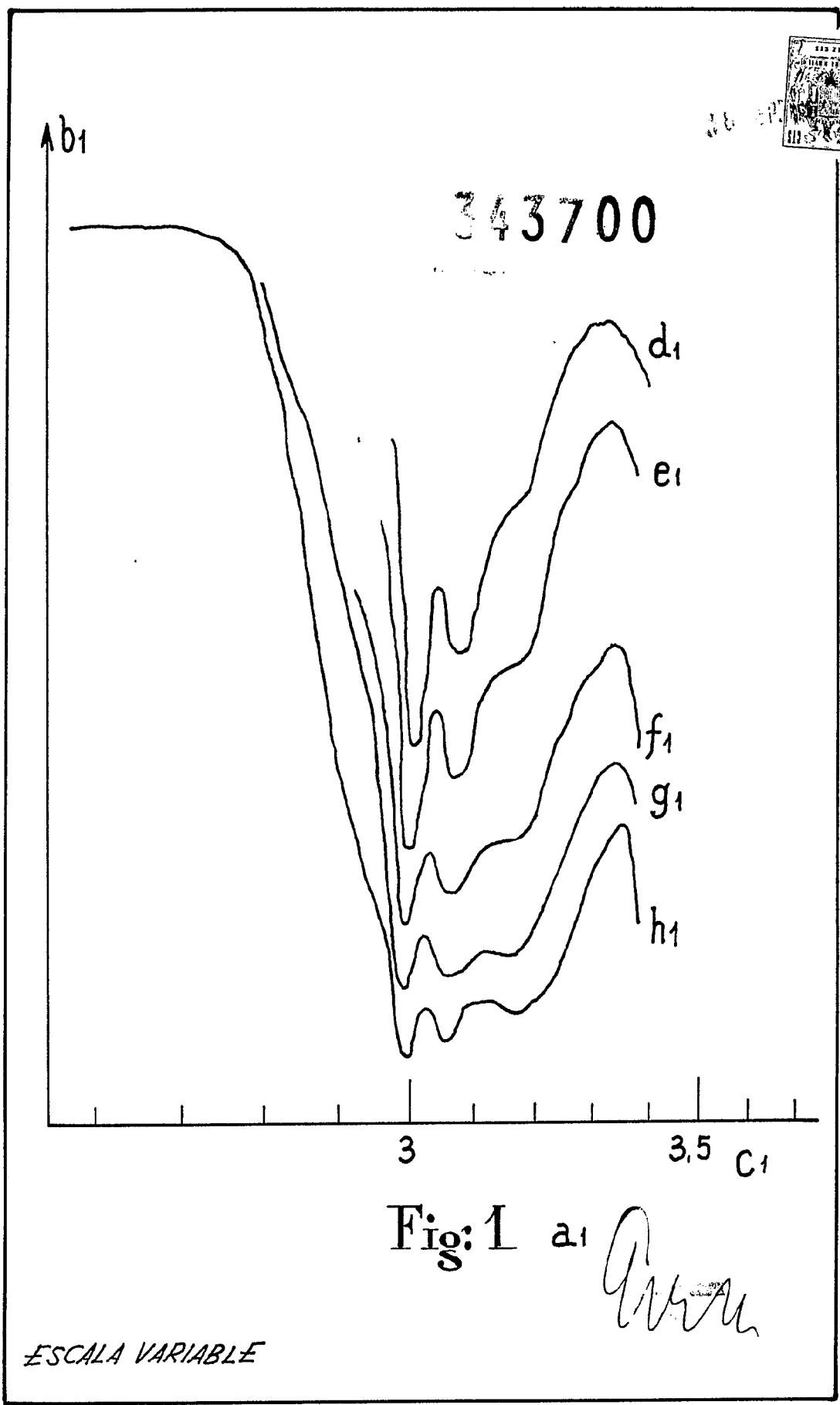


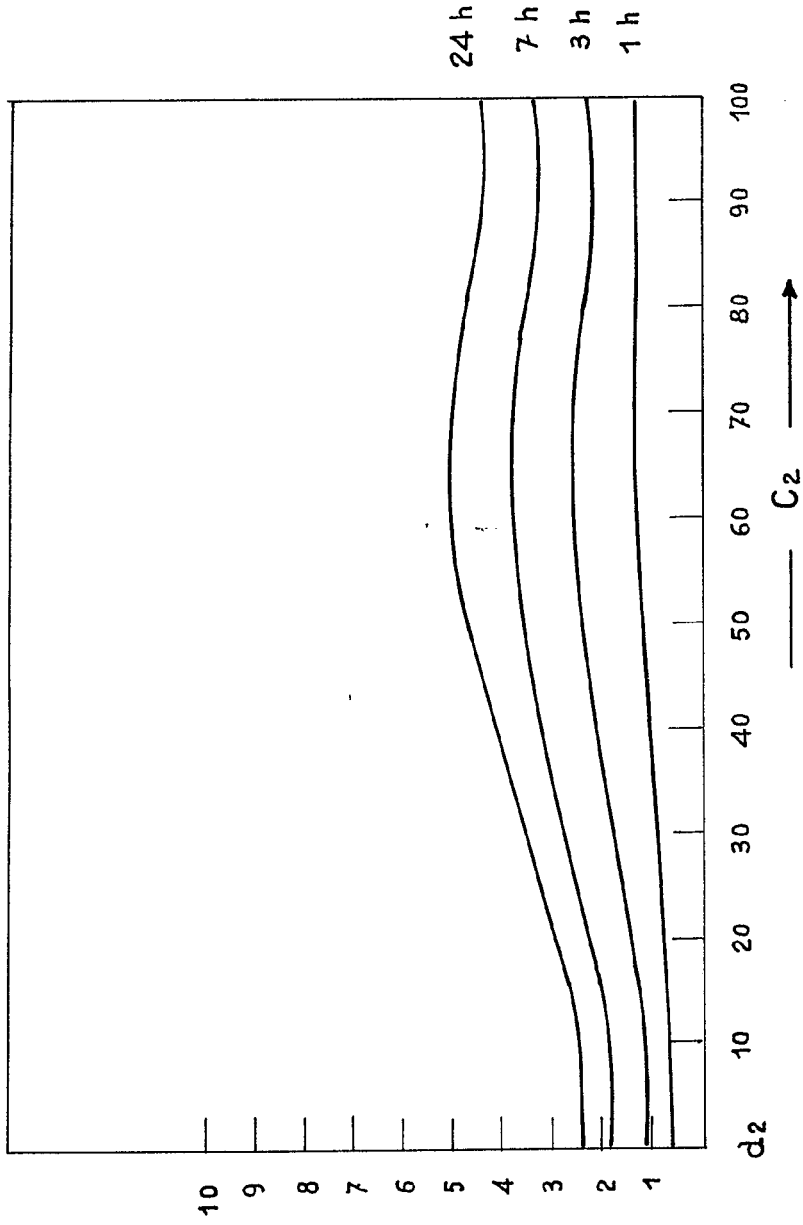
Fig: 1 a1

[Handwritten signature]

ESCALA VARIABLE



343700

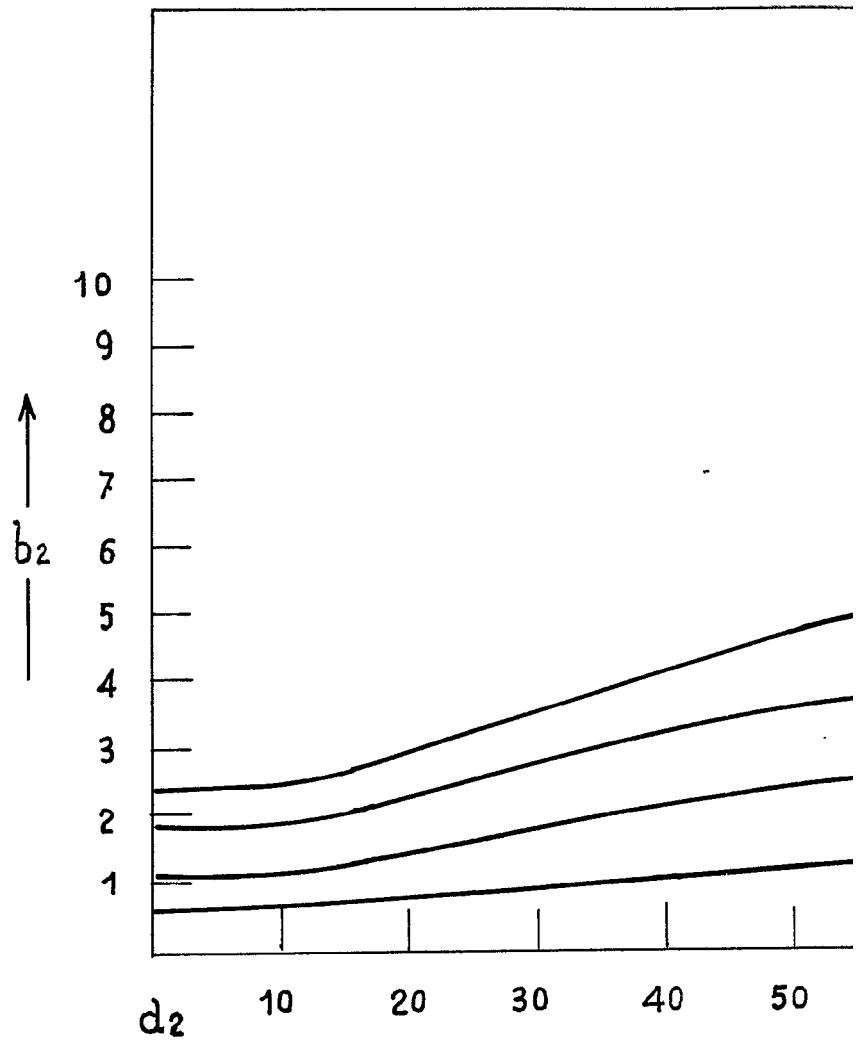


343700

Fig:2 a2

Arma

343700



Fig

ESCALA VARIABLE



343700

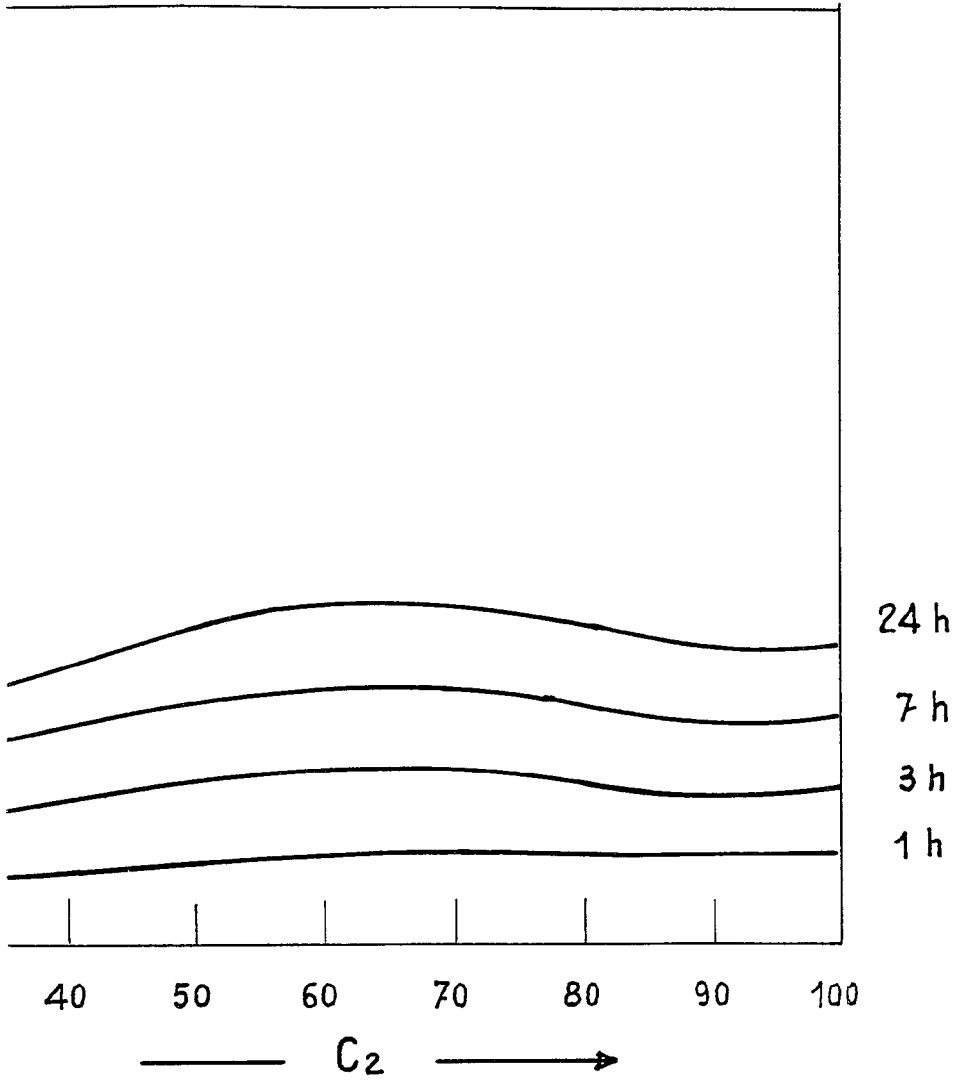


Fig: 2 a₂

Arma



343700

16
15
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1

b_3 ↑

343700

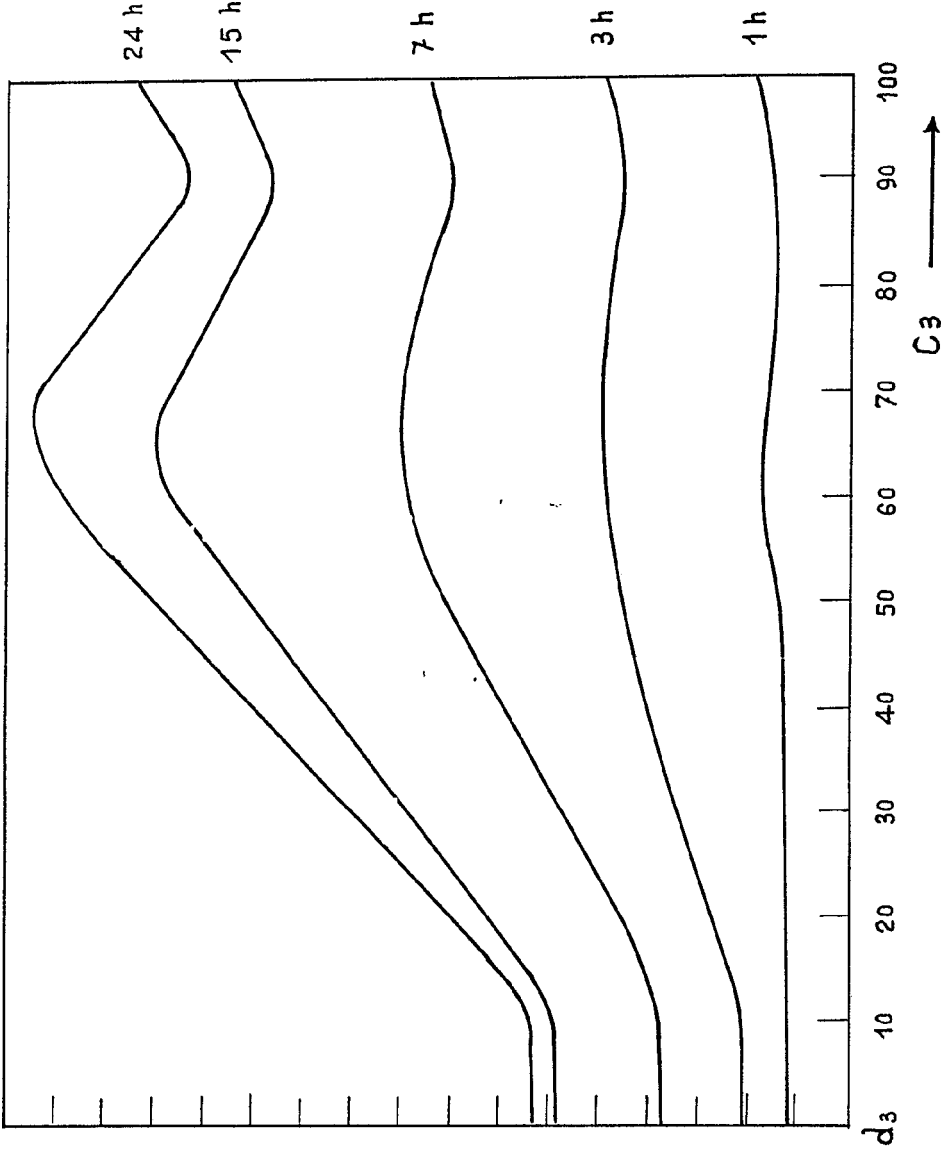
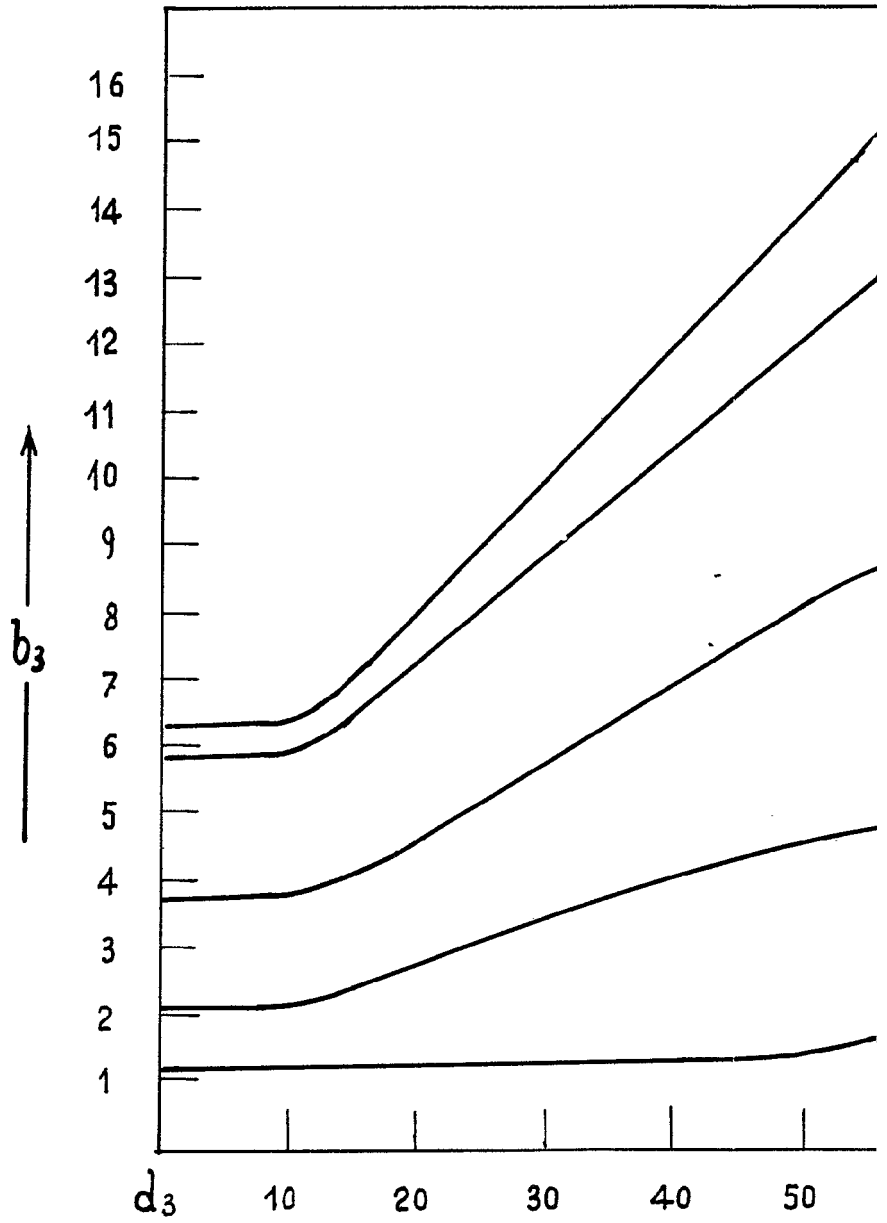


Fig. 3 a 3

Handwritten signature or initials.

343700



F_i

ESCALA VARIABLE



343700

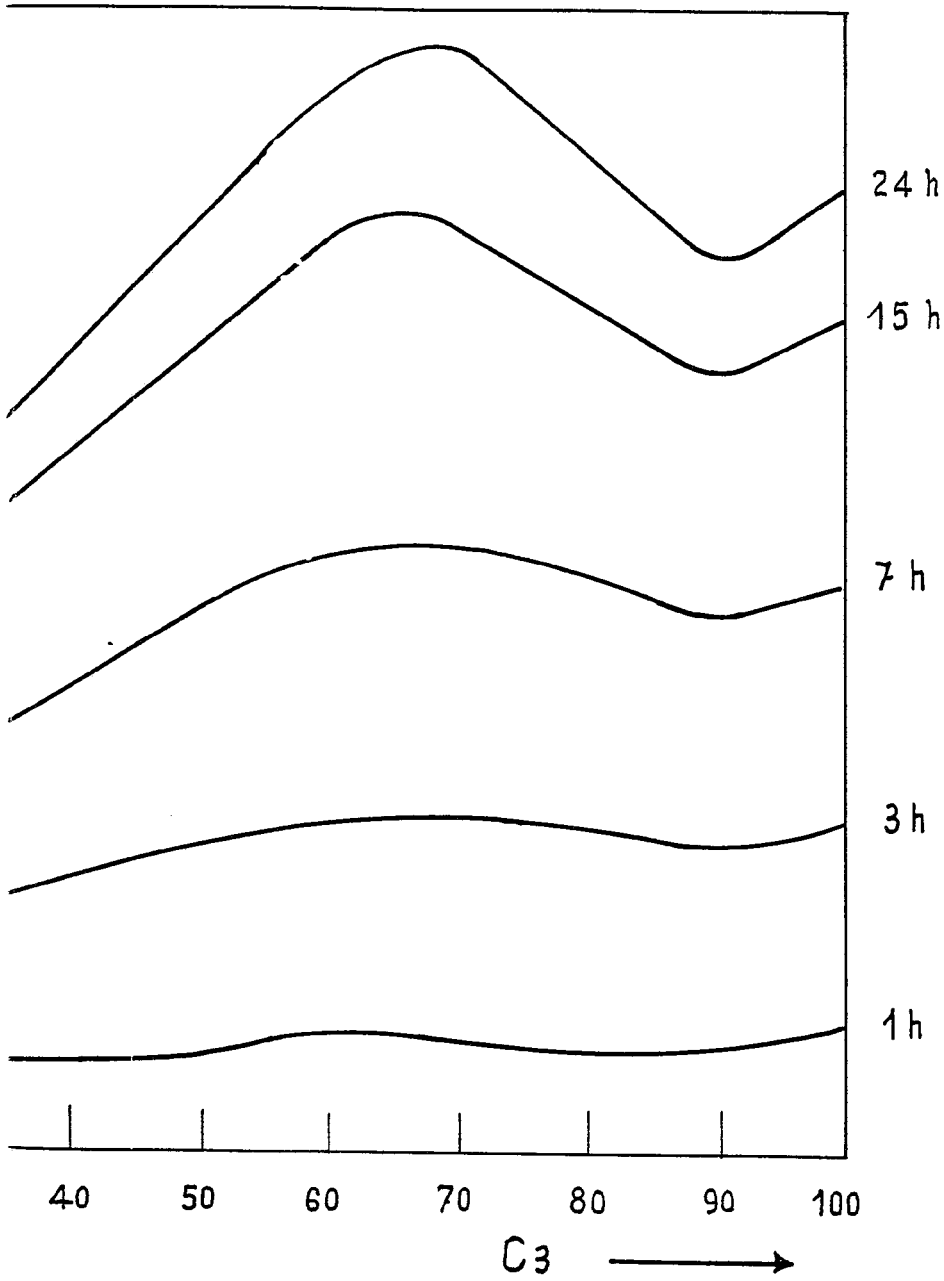


Fig: 3 a 3

Arsh



3A3700

3A3700

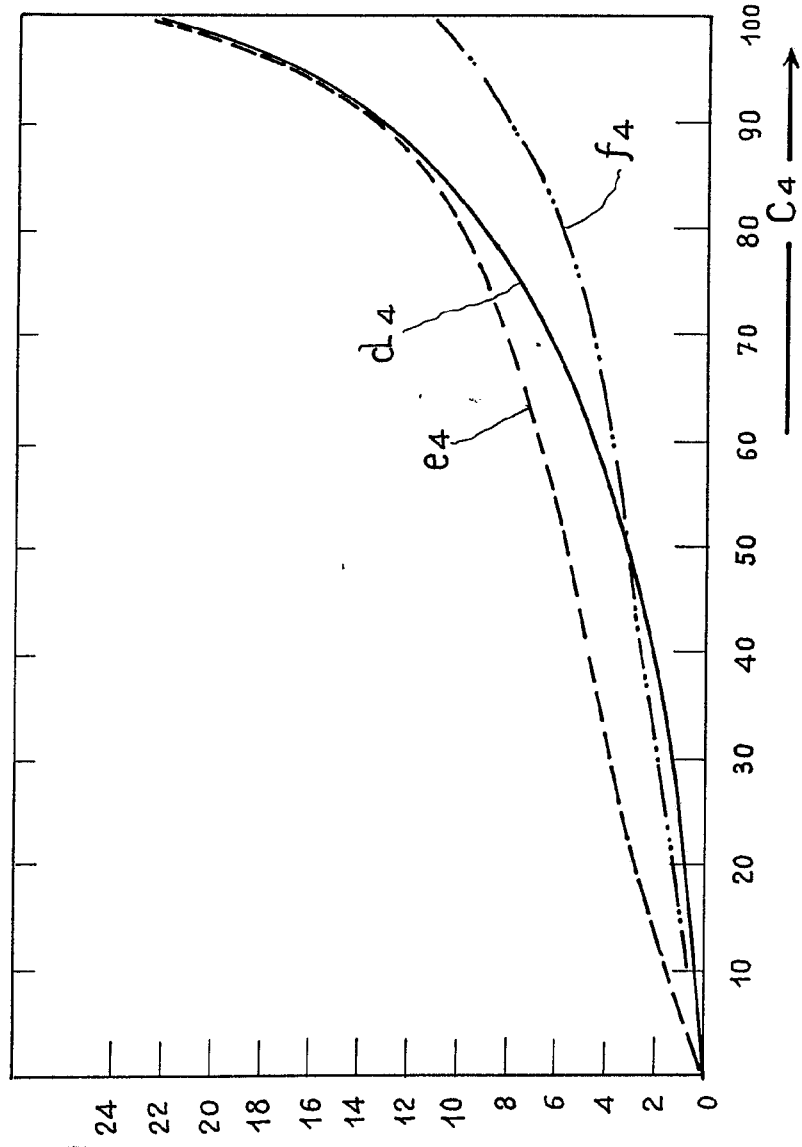


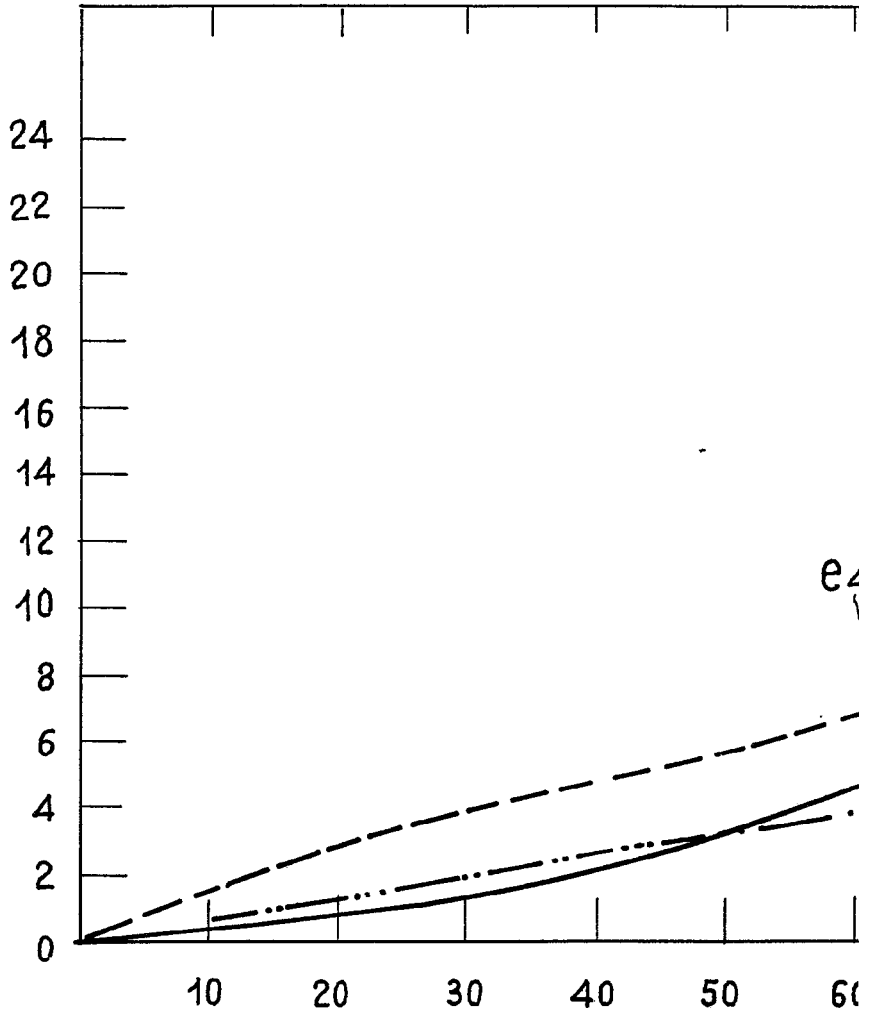
Fig: 4 a4

Arta

343700



b_4



e_4

Fig: 4

ESCALA VARIABLE

343700 18 S
[Stamp]

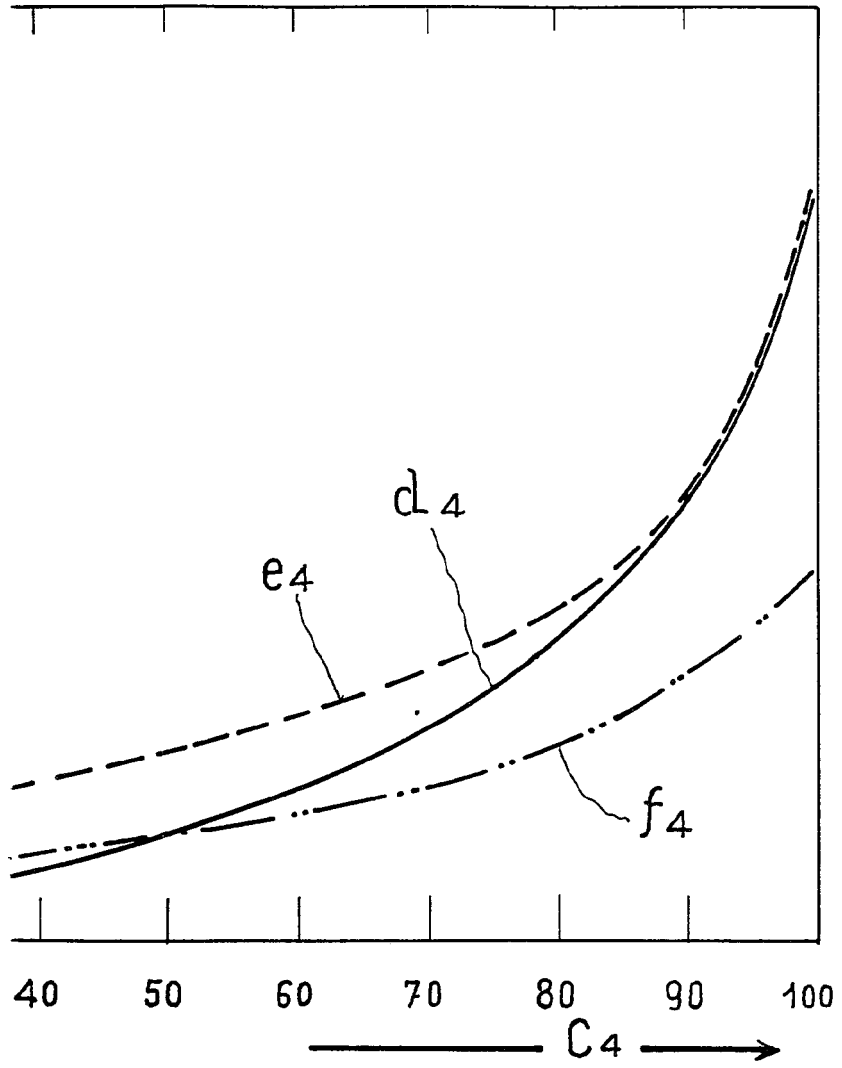


Fig: 4 a₄

Arwa