

NO. C.086 69/26

P.- 36.248

U.S. Application  
No 584.309

345084

**Memoria descriptiva**



para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en Elizabeth, Nueva Jersey, Estados Unidos de América

por: "UN METODO DE PREPARAR UNA POLIAMIDA" (Clase Internacional Co8g)

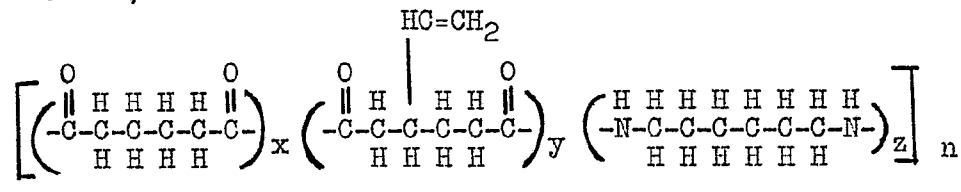
=====

23.10.67.



La presente invención se refiere a poliamidas lineales modificadas con vinilo. Más específicamente, la presente invención se refiere a poliamidas lineales formadas por diácidos y diaminas primarias, y que tienen sustituyentes vinílicos colgantes en el resto ácido de algunos de los grupos que se repiten. Genéricamente, las poliamidas de la presente invención serán denominadas vinilnylons. En su aspecto más específico, la presente invención se refiere a un vinilnylon formado por ácido adípico, ácido beta-viniladípico y hexametiléndiamina.

Según la invención, se proporciona un método para preparar una poliamida: (a) haciendo reaccionar un ácido dicarboxílico, por ejemplo ácido adípico, con hexametiléndiamina, y deshidratando el producto de reacción así formado, o (b) haciendo reaccionar un ácido dicarboxílico, por ejemplo ácido adípico, con pentacloruro de fósforo o cloruro de tionilo, y haciendo reaccionar luego el cloruro de diácido así formado con hexametiléndiamina; caracterizado porque se prepara una poliamida lineal sólida de ácido adípico, ácido beta-viniladípico y hexametiléndiamina, de fórmula:



donde (x+y) es sustancialmente igual a z, x es de 50 a 98% de (x+y), y es de 2 a 50% de (x+y), y n es de 50 a 120, empleando como ácido dicarboxílico una mezcla de ácido adípico y ácido beta-viniladípico.

Las poliamidas lineales se forman por reacción



de ácidos dicarboxílicos con diaminas primarias, generalmente de forma equimolar, seguida por deshidratación. El peso molecular se controla usando el ácido o la amina en exceso, o usando una cantidad predeterminada de un ácido o amina monofuncionales, por ejemplo ácido acético o metilamina. Por tanto, ambos restos terminales de la cadena pueden ser del mismo tipo, es decir, cada grupo terminal estará determinado por el compuesto presente en exceso, o por el compuesto monofuncional. Sin embargo, el ácido y la amina están de todas formas en proporciones sustancialmente equimolares, y el término "equimolar" se usará en lo sucesivo para hacer referencia tanto a las proporciones equimolares exactas como al producto obtenido usando cualquiera de los reaccionantes en exceso, o añadiendo un ácido o amina monofuncionales.

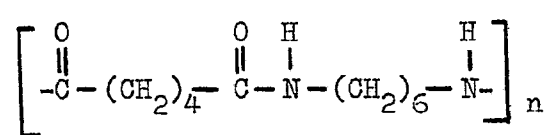
El nylon 66, formado por ácido adípico y hexa metiléndiamina, ha conseguido gran éxito comercial como fibra sintética. Esta fibra ha sido usada ampliamente como cordoncillo para neumáticos, pero padece varias deficiencias, entre las cuales se encuentra la mala adhesión del cordoncillo al caucho del neumático, y la tendencia del cordoncillo a deformarse y formar zonas planas cuando un automóvil que tiene tales neumáticos permanece en reposo durante la noche. Ello es debido a un fenómeno llamado "fluencia lenta bajo carga", tendencia de las cadenas moleculares adyacentes del nylon a desplazarse las unas en relación a las otras, cuando están sometidas a tensiones. Además, el nylon 66 es un material termoplástico y no puede ser termoendurecido. La presente invención proporciona poliamidas lineales (similares al nylon 66) con grupos vi

23.10.67.



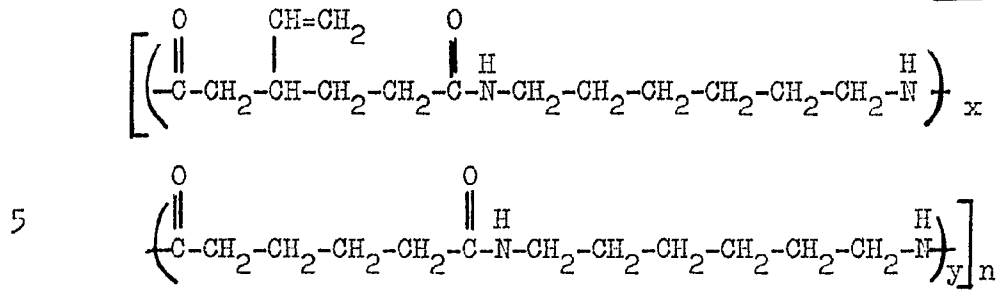
vinilo colgantes, que se pueden usar para reticular, ya sea con otras cadenas de nylon o con las cadenas moleculares de caucho u otros polímeros. Así se proporcionan mejores características de adhesión, menos "fluencia", propiedades de termoendurecimiento, y mayor resistencia a la tracción, lo que hace al vinilnylon 66 modificado muy útil para cordoncillos de neumáticos y similares, o para ser usado en la producción de artículos moldeados. Por ejemplo, un cordoncillo tejido de vinilnylon 66 puede ser usado en un neumático que tenga un cuerpo de caucho butilo y/o una banda de rodadura de caucho butilo.

La unidad de poliamida que se repite de la técnica anterior es generalmente lineal, conteniendo un resto ácido y un resto de diamina, tal como el nylon 66 "sin modificar":

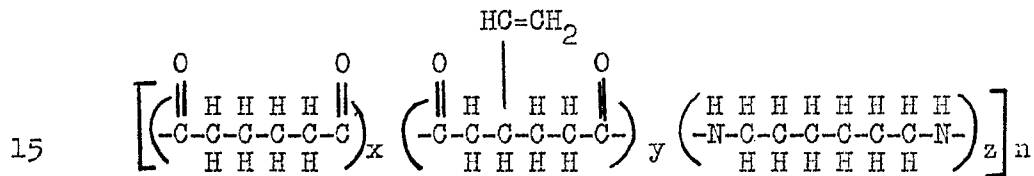


El número de unidades que se repiten, indicado por "n", puede estar comprendido entre 50 y 120. Un valor adecuado para n es aproximadamente 100.

El ácido beta-viniladípico ha sido preparado por ozonolisis y oxidación de vinilciclohexeno. Véase la patente EE.UU. 3.202.704. En la presente invención, preferiblemente de 2 a 50% del resto ácido es ácido beta-viniladípico. El polímero resultante tiene la siguiente fórmula:



donde x es de 2 a 50 e y es de 98 a 50, siendo n de 50 a  
 120. Esto se puede expresar más convenientemente en función  
 10 de las proporciones relativas de ácidos y diamina, y en lo  
 sucesivo se empleará este método más sencillo:



donde (x+y) es sustancialmente igual a z, x es de 50 a  
 98% de (x+y), y es de 2 a 50% de (x+y), y n es lo suficien-  
 20 temente grande para que se trate de un producto sólido, y,  
 como se ha dicho antes, puede estar comprendido convenien-  
 temente entre 50 y 120.

Se ha propuesto (patente EE.UU. 2.174.619) que  
 los nylons de la técnica anterior sean modificados para  
 incluir insaturación, pero tal invención trataba de insa-  
 25 turación que se refería a los átomos de carbono del "es-  
 queleto", y producía una poliamida que no se destinaba a  
 ser usada como fibra. La insaturación en el "esqueleto"  
 es menos deseable, debido a que la degradación en la insa-  
 turación provoca una reducción del peso molecular de la ca-  
 30 dena polímera.

23.10.67.



La patente EE.UU. 2.482.526 expone un agente humectante obtenido haciendo reaccionar hexametiléndiamina con ácidos succínicos y succinámicos alcohol- o alquénil-sustituídos, pero no expone ningún polímero en el que se emplee tanto un diácido como un vinildiacido que haya reaccionado con la diamina.

Por examen de las fórmulas estructurales de los vinylnylons modificados de la presente invención, se puede ver que los grupos vinilo colgantes presentan una funcionalidad insaturada que no implica a los átomos de carbono del esqueleto, y que es adecuada para nuevas reacciones, tales como reticulación. Este tipo de función está enteramente ausente de las poliamidas lineales de la técnica anterior.

El ácido beta-viniladípico se usa junto con el ácido adípico, para controlar el grado de "modificación" del nylon (es decir, el número medio estadístico de grupos vinilo colgantes por unidad repetida de nylon). La relación molar entre ácido beta-viniladípico y ácido adípico determinará el número de grupos vinilo colgantes de la cadena de nylon. Así, para una relación de 2 moles de ácido beta-viniladípico por 98 moles de ácido adípico, se introducirán 2 grupos vinilo por cada 100 unidades repetidas de la cadena de nylon (ya que cada unidad repetida contiene un resto ácido). Esto es lo que se denomina 2% de vinylnylon.

#### Procedimiento

Los vinylnylons modificados de la presente invención se pueden producir de un cierto número de maneras. Cuando más de aproximadamente el 50% de las unidades repetidas de la cadena de nylon contienen un grupo vinilo colgante, se denomina 50% de vinylnylon.

30  
23.10.67.



5        tidas contiene un grupo vinilo colgante, el producto poli-  
          liamídico es susceptible de reticulación bajo condiciones  
          de temperatura tales como las empleadas en la deshidrata-  
          ción. Así, la formación de sal y deshidratación solo se  
          utilizan cuando se ha de efectuar una modificación menor  
          del 50%.

#### Formación de sal y deshidratación

10        Cuando se desea una modificación de la polia-  
          mida menor del 50%, la formación de sal diamónica, seguida  
          por deshidratación, es el método preferido para obtener  
          vinilnylon. Como se ha dicho antes, cuando se pretende  
          efectuar una modificación mayor del 50%, el nylon produc-  
          to tiende a reticularse, y este procedimiento solo se pue-  
          de usar en tal caso excluyendo rigurosamente el oxígeno  
15        de la zona de reacción. De lo contrario, durante la opera-  
          ción de deshidratación tendrá lugar la reticulación.

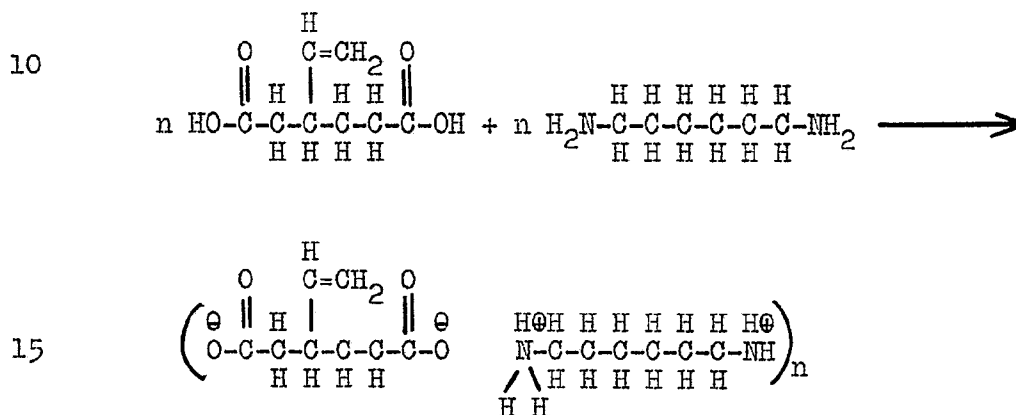
20        La formación de sal se efectúa haciendo reac-  
          cionar el ácido beta-viniladípico y ácido adípico (en las  
          proporciones deseadas) con hexametildiamina, para obte-  
          ner la sal diamónica. (Preferiblemente, el ácido beta-vi-  
          niladípico constituirá de 2 a 50% del total de resto áci-  
          do del polímero producto). La sal diamónica resultante se  
          somete luego a deshidratación, para obtener el nylon pro-  
          ducto.

25        Por ejemplo, se pueden hacer reaccionar 10 mo-  
          les de ácido viniladípico, 40 moles de ácido adípico y 50  
          moles de hexametildiamina, para obtener una modifica-  
          ción del 20% en el nylon 66, teniendo una fórmula estruc-  
          tural como la que se muestra en el ejemplo 5.

30        La formación de sal se puede efectuar a cual-  
23.10.67.



quier presión deseada y a temperaturas de aproximadamente 0°C hasta el punto de ebullición del disolvente, por ejemplo 100°C. Se prefiere trabajar a presión atmosférica y temperatura ambiente, para simplificar los requisitos de equipo. Prescindiendo del ácido adípico, para mayor claridad, la reacción se puede representar esquemáticamente como:



El beta-viniladipato de hexametildiamonio, que es la sal producto intermedio, se convierte luego en el nylon por calentamiento hasta la temperatura de fusión, convenientemente en ausencia de oxígeno. La temperatura de fusión es de aproximadamente 180°C a aproximadamente 300°C. La deshidratación se inicia preferiblemente a presiones altas, tal como 21 kg/cm<sup>2</sup> manom., y se concluye bajo presión reducida, tal como 0 kg/cm<sup>2</sup> manom. Al final, la presión se puede reducir por debajo de la presión atmosférica, hasta aproximadamente 0,1 mm Hg abs. La conversión de la sal se efectúa por eliminación de agua, como se muestra a continuación:





La preparación de cloruro de ácido se puede efectuar de la siguiente forma. El ácido beta-viniladípico y ácido adípico se pueden hacer reaccionar con un compuesto tal como pentacloruro de fósforo o cloruro de tionilo, para obtener los respectivos cloruros de diácido. Esta reacción se puede efectuar convenientemente tratando a reflujo cloruro de tionilo o  $\text{PCl}_5$ , en benceno, a presión atmosférica. El pentacloruro de fósforo o cloruro de tionilo se usarán convenientemente en exceso estequiométrico, para asegurar la conversión total de las agrupaciones carboxílicas de los diácidos, a cloruro de ácido.

Los cloruros de diácidos se hacen reaccionar luego con la diamina, para producir el polímero, sin que se requiera la deshidratación de la sal. Esta reacción se puede efectuar usando cantidades esencialmente estequiométricas de cloruro de diácido y diamina, a temperatura de aproximadamente 0 a  $100^\circ\text{C}$  y a presión atmosférica. Así se evitan las mayores temperaturas, y no se experimenta reticulación del polímero.

Las propiedades de los vinilnylons de la presente invención pueden ser ilustradas por el vinilnylon 66, que se produce reemplazando de 2 a 100% (preferiblemente de 2 a 50%) del ácido adípico por ácido beta-viniladípico. Por referencia a la fig. 1, donde se exponen las curvas de esfuerzo-tensión de las películas no orientadas, se vé que la inclusión de tan poco como 2% de ácido beta-viniladípico hace aumentar espectacularmente la resistencia a la tracción del nylon 66, y reduce su tendencia al estiramiento. En el vinilnylon 100%, la curva de esfuerzo-tensión es mucho menor que en el nylon no modificado, lo

23.10.67.



que indica mayor estiramiento. Así, la resistencia a la tracción y la elasticidad del nylon pueden ser controladas mediante el grado de modificación vinílica. Obsérvese que los vinilnylons 2% y 5% presentan características superiores a las de tanto el nylon 66 como el vinilnylon 100%.

Las características de adhesión de los nylons modificados se comparan en las figs. 2 y 3 con las del nylon no modificado. En la fig. 2, se vé que el beta-vinilnylon 66 (modificado al 100%) tiene una adhesión al caucho butilo aproximadamente 10 veces mayor que la obtenida con nylon 66 no modificado. Con 2% y 5% de modificación se obtiene una adhesión de 2 a 3 veces mayor que la que se puede obtener con nylon 66 no modificado.

La fig. 3 muestra valores similares cuando se añadió óxido de cinc al nylon no modificado, en un intento de promover la reticulación con el caucho butilo. No se observó ningún efecto.

Las figs. 2 y 3 se discuten con mayor amplitud en el ejemplo 7, más adelante.

#### Ejemplo 1

Se preparó un vinilnylon modificado al 2%, que contenía 2% de ácido beta-viniladípico, destilando primero 118 g (1,02 moles) de hexametiléndiamina. Se preparó una solución de 3,4 g (0,2 mol) de ácido beta-viniladípico y 143,2 g (0,98 mol) de ácido adípico en 1300 ml de etanol absoluto, y se filtró con un filtro de succión. Se añadió rápidamente a la solución de ácido adípico y etanol la hexametiléndiamina, en solución en 200 ml de etanol absoluto. La mezcla resultante fue agitada durante 5 horas, 23.10.67.

8 NOV 1967

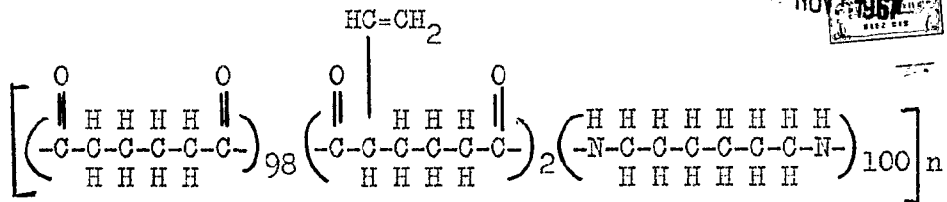


y se dejó reposar durante la noche. La temperatura de  
reacción fue aproximadamente de 60 a 70°C como máximo. La  
mezcla de reacción fue filtrada, lavada con dos porciones  
de 200 ml cada una de etanol absoluto frío, y comprimida  
5 con una placa de caucho. Luego se secó la torta en un hor-  
no de vacío, durante la noche, a 90°C. El sólido seco pesó  
257,54 g, lo que representa un rendimiento del 98% de sal  
de nylon.

En un recipiente de vidrio se cargaron 100 g  
10 de la sal de vinilnylon al 2% y 50 ml de agua destilada,  
y se puso en un autoclave. Se barrió cinco veces el reac-  
tor con nitrógeno, a 17,6 kg/cm<sup>2</sup>. Finalmente, se aplicó  
calor al reactor, bajo 17,6 kg/cm<sup>2</sup> de presión de nitrógeno,  
para llevar la temperatura hasta 274°C, durante 4 horas.  
15 La presión fue mantenida a 17,6 kg/cm<sup>2</sup> durante este tiempo,  
mediante un regulador de presión de retorno. Luego se re-  
dujo lentamente la presión, durante un período de 2,5 horas,  
manteniéndose la temperatura a 274°C durante media hora  
adicional después de un barrido con nitrógeno a 17,6 kg/  
20 cm<sup>2</sup>.

El beta-viniladipato de hexametiléndiamonio  
al 2% fue convertido en el vinilnylon, pesando 85,68 g el  
taco de polímero. El polímero fue roto con un martillo y  
pulverizado en un molino Wiley. Luego se determinó el peso  
25 molecular por viscosimetría en ácido fórmico como disol-  
vente, a 25°C, y resultó ser aproximadamente igual a  
20.000. El punto de fusión era aproximadamente 266°C. El  
producto sólido de poliamida lineal tenía la fórmula:

23.10.67.

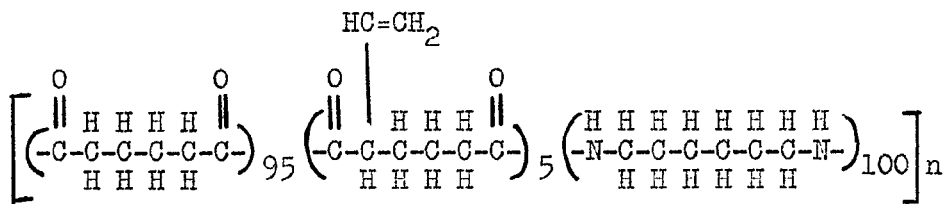


5

Ejemplo 2

Se siguió el mismo método expuesto en el ejemplo 2, para preparar vinilnylon modificado al 5%. En esta experiencia, 8,6 g de ácido beta-viniladípico y 138 g de ácido adípico en solución en 1100 ml de etanol absoluto fueron cargados en el matraz, y se añadieron 118,4 g de hexametildiamina en 200 ml de etanol absoluto. Las proporciones elegidas produjeron vinilnylon modificado al 5% en moles. La sal seca pesó 265,4 g. El producto de poliamida lineal sólida tenía la fórmula:

15



20

El peso molecular del vinilnylon producido fue aproximadamente 15.000.

Ejemplo 3

Se utilizó el mismo procedimiento del ejemplo 2, para preparar un vinilnylon modificado al 10%, eligiéndose las proporciones para proporcionar 10% en moles de resto ácido adípico con sustituyente beta-vinilo. En esta experiencia se combinaron 17,2 g (0,10 mol) de ácido beta-viniladípico y 131,5 g (0,90 mol) de ácido adípico,

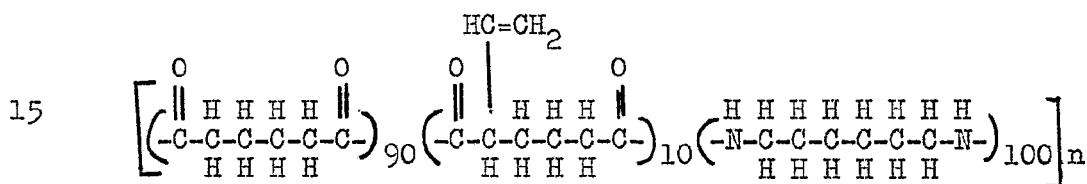
30  
23.10.67.



con 118,4 g (1,02 moles) de hexametiléndiamina.

La sal fue secada en un horno de vacío a 70°C, y pesó 240,1 g, lo que representa un rendimiento del 91%.

Tras convertir la sal en nylon, por calentamiento a 277°C durante aproximadamente de 5 a 7 horas, el polímero resultante mostró un peso molecular igual a 26.000, y un punto de fusión igual a 256°C. Este producto no era completamente soluble en ácido fórmico, lo que indica que había habido algo de reticulación. El alto peso molecular se puede achacar probablemente a la ligera cantidad de reticulación. El producto de poliamida lineal sólida tenía la fórmula:



Ejemplo 4

Se preparó un vinilnylon al 20%, como se ha discutido en el ejemplo 2, usando 34,4 g (0,20 mol) de ácido beta-viniladípico y 116,90 g (0,80 mol) de ácido adípico, con 118,4 g de hexametiléndiamina (1,02 moles). La sal que se obtuvo pesó 248,0 g.

Después de convertir a vinilnylon, la determinación del peso molecular indicó un peso molecular de aproximadamente 10.000. El producto de poliamida lineal sólida tenía la fórmula:





### Ejemplo 6

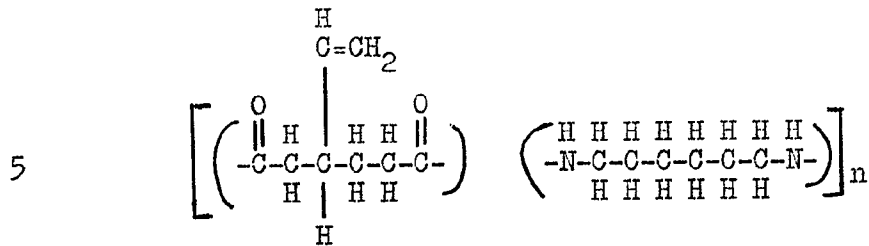
Se preparó un beta-vinilnylon modificado al 100%, haciendo reaccionar primero ácido beta-viniladípico con cloruro de tionilo, para obtener el cloruro de diácido. Se preparó en un mezclador una mezcla de 3,0 g de hexametiléndiamina, 4,0 g de hidróxido sódico al 50% en peso, 20 ml de solución de aerosol al 5%, 25 ml de cloruro de metileno y 150 ml de agua de hielo. Se añadió a esta mezcla, en una sola porción, una solución de cloruro de beta-viniladipilo (4,0 g) en 25 ml de cloruro de metileno. Durante la adición se agitó el mezclador, y se continuó la agitación durante 5 min. La mezcla de reacción fue vertida luego en 1000 ml de agua destilada.

La mezcla resultante fue digerida en un baño de vapor de agua, durante 2 horas, para eliminar cloruro de metileno. La mezcla resultante fue filtrada, produciendo un sólido que fue lavado dos veces con 250 ml de agua, y luego fue filtrado. El sólido filtrado fue secado durante la noche en un horno de vacío a 65°C, produciendo un sólido que pesaba 3,72 g, lo que representa un rendimiento del 74%. El sólido se descompuso sin fundir, cuando fue calentado al aire. En un tubo herméticamente cerrado en el que se había hecho el vacío, el sólido fundió a de 150 a 155°C. El punto de fusión, según se determina por análisis térmico diferencial bajo nitrógeno, fue 192°C. Este polímero fue sometido a análisis de resonancia magnética nuclear y rayos X. El análisis de resonancia magnética nuclear confirmó la presencia de grupos vinilo colgantes, mientras que el análisis de rayos X mostró una estructura parcialmente cristalina. El producto de poliamida lineal

23.10.67.



sólida tenía la fórmula:



El peso molecular fue aproximadamente 17.000.

Ejemplo 7

10 Se efectuó una serie de ensayos de adhesión, para comparar las características de adhesión de los vinilnylons con las de nylons 66 sin modificar. Se prepararon muestras formando emparedados de película de 0,1 mm de vinilnylon y nylon, entre dos capas de 3 mm de caucho butilo. El caucho butilo estaba elaborado con 50 partes de negro de humo de canal, 5 partes de óxido de cinc, 3 partes de ácido esteárico, 2 partes de azufre, 1 parte de disulfuro de tetrametiltiltiuram y 0,5 partes de disulfuro de benzotiazilo, por cada 100 partes de butilo, para acti

15

20 var la vulcanización, y todas las muestras fueron sometidas a condiciones de vulcanización (150°C durante 40 min en un molde cerrado, a 85 kg/cm<sup>2</sup>).

25 Algunas de las películas de nylon fueron mezcladas con óxido de cinc, para activar la reticulación de los nylons modificados con el caucho.

30 Las muestras fueron peladas usando una máquina Instron, algunas de cuyas características son las mandíbulas movibles y el registro de la fuerza necesaria para pelar la muestra, a velocidad constante de desplazamiento de las mandíbulas. Los bloques de caucho fueron unidos a

23.10.67.



las mandíbulas del Instron, y las muestras fueron peladas por la interfase caucho-nylon.

5                    Los resultados de estos ensayos se muestran esquemáticamente en las figs. 2 y 3. En la fig. 2 se muestran las curvas de adhesión de los vinilnylons con caucho butilo. Estas películas de nylon estaban elaboradas sin óxido de cinc. Como se vé por la fig. 2, el vinilnylon al 100% proporciona con el caucho butilo una adhesión aproximadamente 10 veces mayor que la obtenida con nylon sin modificar. Los nylons modificados al 2% y 5% presentaron características que caen en general en el área rayada, presentando una adhesión de 2 a 3 veces mayor que la obtenida con nylon no modificado. Así, se vé que los grupos vinilo colgantes de los nylons modificados de la presente invención proporcionan cualidades de adhesión añadidas, para ser usados junto con caucho butilo. Ello es un valioso perfeccionamiento para usos tales como cordoncillos para neumáticos.

10

15

20                    La fig. 3 muestra las curvas de adhesión de vinilnylons mezclados con óxido de cinc, usando bloques de butilo o emparedados de butilo, como en la fig. 2. Como se verá por la fig. 3, el beta-vinilnylon 66 modificado al 2% y 5% mostró aproximadamente una adhesión doble que la del nylon 66 no modificado.

25                    Por comparación de las figs. 2 y 3, se observa que el óxido de cinc no tiene efecto apreciable sobre las cualidades de adhesión, ya sea del nylon del caso base o de los nylons modificados. Los nylons modificados continuaron siendo superiores en cuanto a cualidades de adhesión.

30

23.10.67.





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

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

Madrid,

P. A.

Alberto de Elzabur  
P. A.



LEYENDAS EN LOS DIBUJOS

Fig. 1

- A - Vinilnylon-nylon 5% (5 pruebas)
- B - Vinilnylon-nylon 2% (3 pruebas)
- C - Nylon Dn Pont (1 prueba)
- D - Vinilnylon reticulado (2 pruebas)
- E - Vinilnylon ( 1 prueba)

Fig. 2

- F - Vinilnylon 100%
- G - Vinilnylon 2%, 5%
- H - Nylon

Fig 3

- I - Vinilnylon 66+ZnO 2%, 5%
- J - Nylon 66+ZnO

3.04

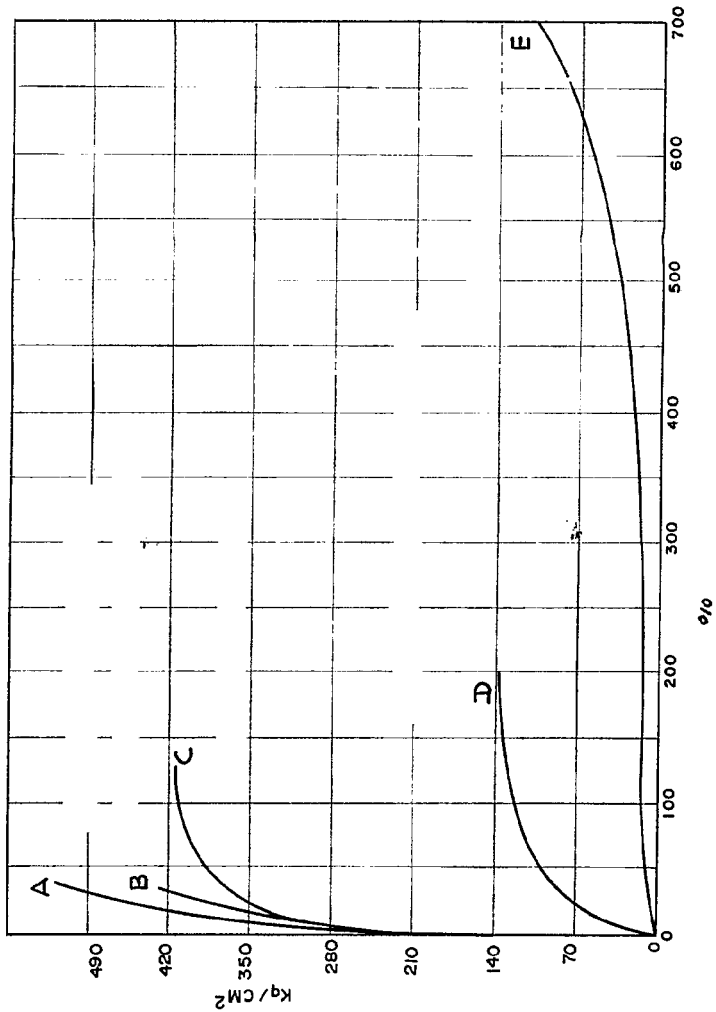


FIG. 1

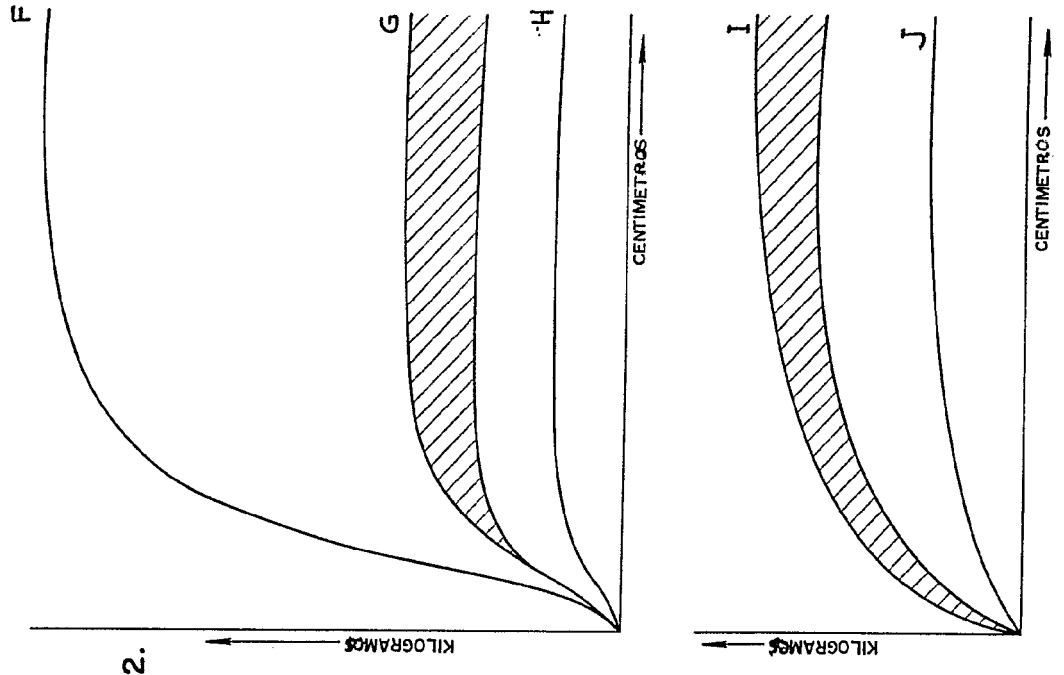


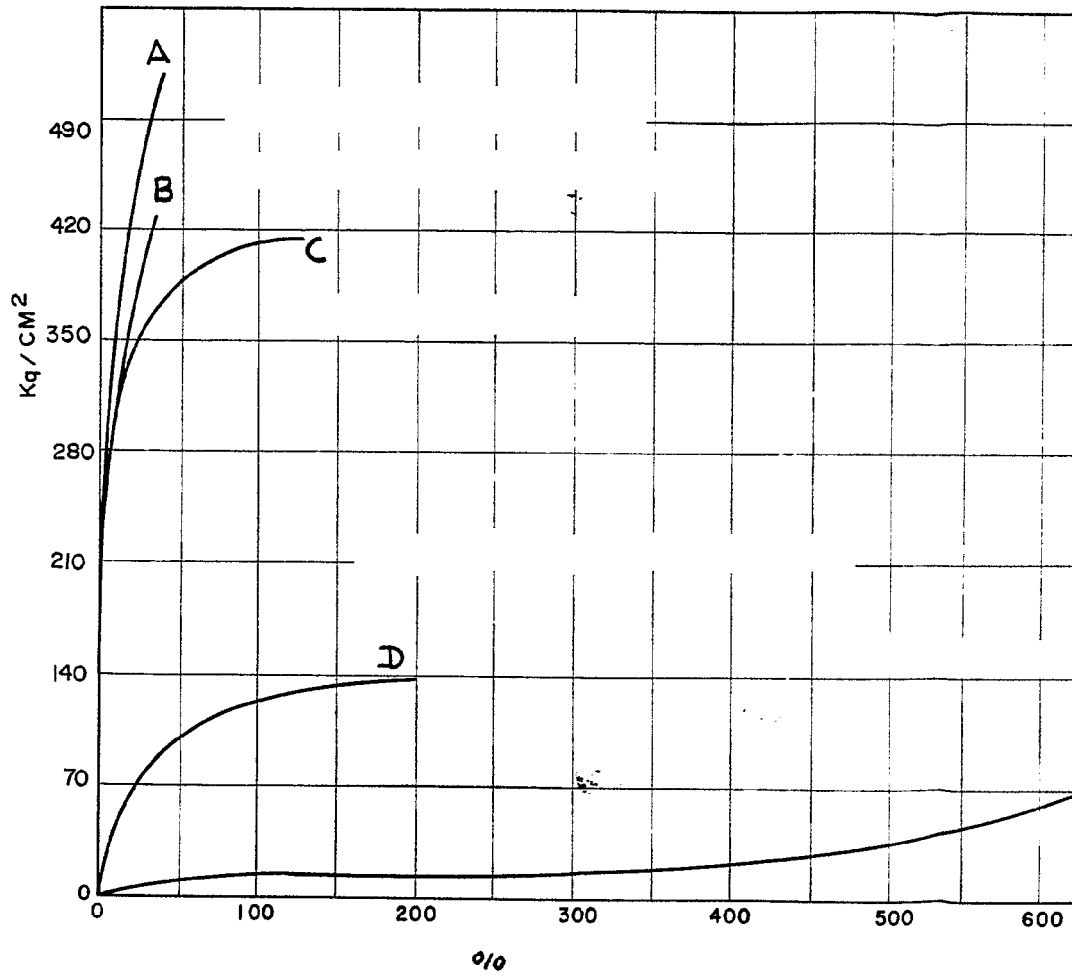
FIG. 2.

FIG. 3.

POOR QUALITY

3-1-54

FIG. 1



POOR  
QUALITY

345-84



FIG. 2.

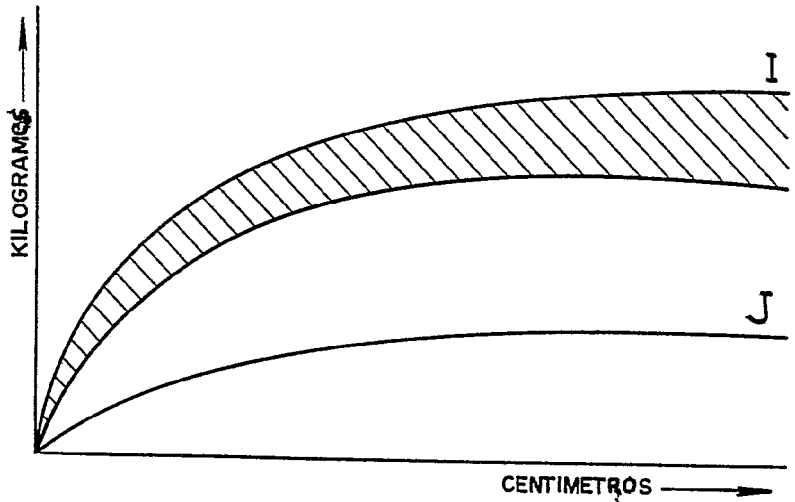
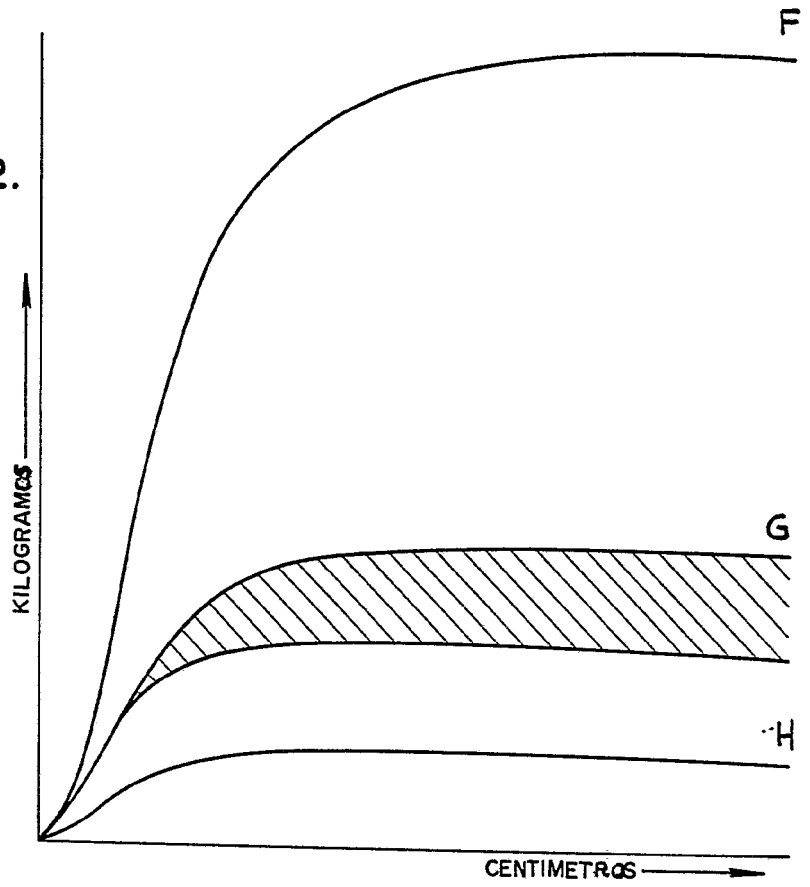
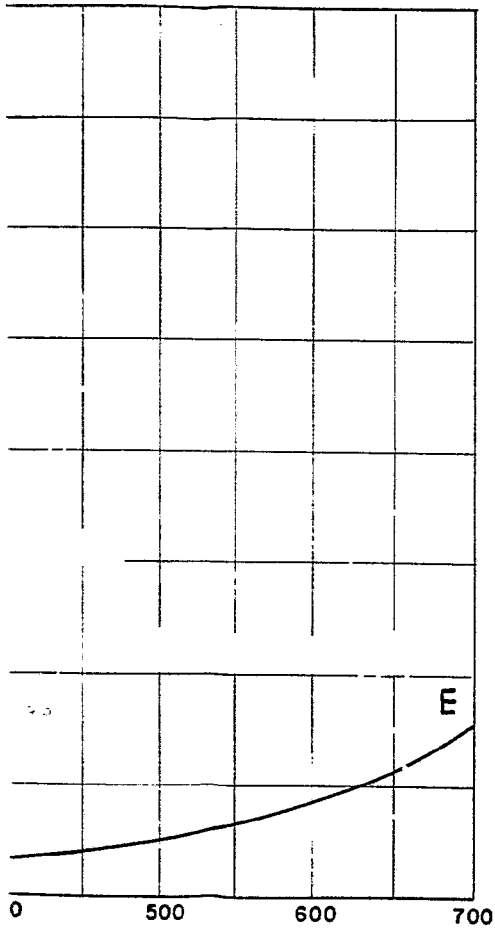


FIG. 3.

Handwritten notes or signatures at the bottom right of the page.