

46178
PATENTE DE INVENCION
=====

D.Z.24 544

346178



Memoria Descriptiva
sobre

"Procedimiento para la obtención de poliamidas altamente transparentes"

Solicitante: BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en Ludwigshafen/Rhein,
República Federal Alemana.

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento perfeccionado para la obtención de poliamidas altamente transparentes por policondensación de dimetilbis-(4-amino-ciclohexil)-metano con un ácido dicarboxílico o derivados de este ácido. En

5.

346178 -2-

18 OCT.



particular, se refiere a la obtención de poliamidas transparentes a partir de un dimetil-bis-(4-aminociclohexil)-metano que contiene su isómero trans-trans en una proporción comprendida entre el 30 y el 80%.

5. Un método conocido para producir poliamidas transparentes consiste en policondensar sales del tipo diamina/ácido dicarboxílico a temperatura relativamente elevada y, eventualmente, bajo presión. Como diaminas, entran en consideración para este procedimiento, por ejemplo: diaminas alifáticas con cadenas carbonadas ramificadas, tales como trimetilhexametildiamina; derivados de ciclohexano, como son el bis-(4-aminociclohexil)-metano, bis(4-amino-3-metilciclohexil)-metano y 3-amino-metil-(3,5,5-trimetil-1-ciclohexilamina), o diaminas derivadas de fluoruros, por ejemplo, 9,9-bis-(3-aminopropil)-fluoruros. Otra clase de poliamidas transparentes igualmente conocidas se basan en tetrahidro-triciclo-pentadienildiaminas.

10. Sin embargo, la obtención de algunos de los compuestos a partir de los cuales se producen las poliamidas arriba mencionadas, es difícil y complicada. Las poliamidas así obtenidas poseen un punto de reblandecimiento relativamente bajo y son atacables por disolventes orgánicos. Algunas entre ellas tienen, además, el inconveniente de experimentar una cristalización posterior cuando se las almacena en presencia de calor y especialmente, cuando se las cuece con agua, lo cual conduce

15.
20.
25.
30.

346178

-3-



a que, al transformar estas poliamidas en cuerpos moldeados, éstos resultan turbios y deformados.

5. Un método, igualmente conocido, de fabricar cuerpos moldeados transparentes a base de poliamidas, consiste en policondensar mezclas de varios compuestos de partida formadores de poliamidas, por ejemplo una mezcla de caprolactama, la sal de bis-(4-amino-ciclohexil)-metano y ácido adipico y la sal de hexametilendiamina y ácido adípico, o en
10. mezclar homopoliamidas convencionales con poliamidas mixtas transparentes. Por regla general, estos copolímeros o mezclas de poliamidas tienen puntos de reblandecimiento más bajos que las homopoliamidas, no resisten al ataque de disolventes orgánicos,
15. poseen una fluidez en frío considerable y, además, al ser calentados, forman muchas veces esférulas y se enturbian simultáneamente.

20. Encontróse, sin embargo, que por policondensación de diaminas con ácidos dicarboxílicos o sus derivados tales como ésteres o cloruros, y eventualmente otras materias formadoras de poliamidas, se obtienen poliamidas altamente transparentes que no presentan los inconvenientes arriba descritas, cuando se las produce por policondensación de un
25. dimetil--bis-(4-amino-ciclohexil)-metano de la fórmula empírica $C_{15}H_{30}N_2$ con un ácido dicarboxílico con 6 hasta 10 átomos de carbono o derivados de este ácido.

30. Las poliamidas así obtenibles resultan particularmente estables cuando se las produce a



partir de un dimetil-bis-(4-amino-ciclohexil)-metano constituido por su isómero trans-trans en una proporción comprendida entre el 30 y el 80%, preferentemente entre el 50 y el 70%.

5. La producción de las poliamidas transparentes según el procedimiento de la presente invención resulta particularmente económica cuando se utiliza como ácido dicarboxílico, el ácido adípico o sus derivados tales como diésteres o dicloruros.
10. Una gran ventaja que ofrece los homopolímeros de ácido adípico y dimetil-bis-(4-amino-ciclohexil)-metano, la constituye su elevado punto de reblandecimiento, el cual suele ser en 20 hasta 70°C superior al punto de reblandecimiento de las poliamidas transparentes convencionales.
15. Era sorprendente el hecho de que el procedimiento de la presente invención permite obtener poliamidas altamente transparentes, en vista de que en la patente estadounidense 2.585.163, columna 3, renglones 25-30, se da a entender que la reacción del bis-(4-amino-ciclohexil)-metano con el ácido adípico no conduce a poliamidas transparentes.
20. En cambio, a partir del bis-(4-aminociclohexil)-metano y diácido dodecánico es posible obtener poliamidas transparentes según los procedimientos de policondensación usuales, aunque estos productos presentan la desventaja de que, en presencia de calor, tiende en mayor grado a cristalizaciones posteriores que los productos obtenibles según la presente invención, perdiendo entonces su transparencia.
- 25.
- 30.

346178 -5-

18 00



Y también en las poliamidas transparentes producidas a partir de dimetil-bis-(4-amino-ciclohexil)-metano y diácido dodecánico, se comprueba una tendencia considerablemente más marcada a la cristalización posterior que en las poliamidas correspondientes a base de ácido adípico.

5.

Las poliamidas transparentes objeto de la presente invención, pueden producirse en presencia de hasta un 70% de otras materias de partida formadoras de poliamidas, por ejemplo, lactamas o sales de diaminas usuales y ácidos dicarboxílicos, sin que los productos pierdan sus excelentes propiedades ópticas. Entre este grupo de copoliamidas, las más interesantes desde el punto de vista técnico son aquellas que contienen ácido adípico y caprolactama.

10.

15.

20.

25.

El dimetil-bis-(4-amino-ciclohexil)-metano de la fórmula empírica $C_{15}H_{30}N_2$, que ha de utilizarse conforme a la presente invención, se produce, según métodos convencionales, por hidrogenación de dimetil-bis-(4-oxi-fenil)-metano con hidrógeno a presión y temperatura elevadas, en presencia de catalizadores níquelados, seguida de un proceso de aminación del dioxidiciclohexilpropano formado por amoníaco, en presencia de catalizadores de hidrogenación, El dimetil-bis-(4-amino-ciclohexil)-metano se designa, en lo sucesivo, con la expresión abreviada "bisaminociclohexilpropano".

30.

De dichos procedimientos, suele resultar una mezcla de estereoisómeros del bisaminociclohexil-



- propano, compuesta principalmente del isómero trans-trans, de una proporción menor de isómero cis-trans y de un porcentaje inferior al 10% del isómero cis-cis. Como componente diamina se emplea, en el procedimiento de obtención de poliamidas altamente transparentes, convenientemente una mezcla de isómeros que contiene entre un 30 y un 80%, preferentemente entre un 50 y un 70% del isómero trans-trans.
5. En cambio, en caso de partir de una diamina trans-trans pura, y de ácido adípico, (p.f. de la sal: 262-63°C) se obtiene una poliamida cristalina, no transparente y frágil, con un punto de fusión demasiado elevado para su transformación según el método usual de hilado de masas fundidas.
10. Las poliamidas obtenidas según el procedimiento objeto de la presente invención son altamente transparentes, no experimentan ninguna cristalización posterior cuando se las expone durante un periodo prolongado a la acción del calor en presencia del aire o cuando se las cuece en agua, y no pierden su transparencia en el transcurso de tales operaciones. En comparación con otras poliamidas transparentes, las homopoliamidas obtenidas según el procedimiento de la presente invención poseen puntos de reblandecimiento y puntos de transición vítrea más elevados, una resiliencia mejorada y una excelente estabilidad a disolventes. Los nuevos productos objeto de la presente invención son superiores a las poliamidas alifáticas convencionales
15. (que se distinguen sobre todo por su gran tenacidad
- 20.
- 25.
- 30.

346178

-7-



- y firmeza) por su mayor resistencia a la flexión y rigidez en el intervalo de temperaturas desde 80 a 160°C, su absorción de agua disminuida y su transparencia clara, que constituye el factor decisivo para muchas aplicaciones. En comparación con las copoliamidas transparentes conocidas, las homopoliamidas transparentes obtenibles según la presente invención, y en parte también las copoliamidas que contienen los productos conforme a la presente invención, ofrecen la gran ventaja de tener un punto de reblandecimiento considerablemente más alto y una estabilidad dimensional al calor aumentada, de ser resistentes al ataque de la mayoría de los disolventes orgánicos y de presentar una resiliencia así como una resistencia a la flexión aumentadas.
- 5.
- 10.
- 15.

- Como ácidos dicarboxílicos con 6 hasta 10 átomos de carbono, entran en consideración los ácidos dicarboxílicos alifáticos de cadena ramificada o no, tales como ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido pimélico, ácido sebácico, ácido metilglutánico, ácido trimetiladípico; ácidos dicarboxílicos aromáticos, por ejemplo ácido isoftálico; ácidos dicarboxílicos aralifáticos, como ácidos fenilén-bis-acéticos, ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos, por ejemplo ácidos ciclohexandicarboxílicos. Se opera preferentemente con ácidos dicarboxílicos alifáticos de cadena sin ramificar, especialmente con ácido adípico.
- 20.
- 25.

30. Las propiedades de transformación de los

346178

-8-



- homopolímeros de la presente invención, que funden a temperaturas relativamente altas, pueden ser mejoradas incorporándoles, por condensación, un 1 hasta un 30% de compuestos usuales formadores de poli-
5. amidas, tales como lactamas y sales de ácidos dicarboxílicos alifáticos y diaminas, sin que estas adiciones alteren sensiblemente las demás propiedades mecánicas ni la resistencia a disolventes. Para obtener copoliámidas transparentes solubles, con puntos de reblandecimiento relativamente elevados, conviene policondensar un 20 hasta un 80% de una sal de bisaminociclohexilmetano y ácido dicarboxílico conjuntamente con un 20 hasta un 80% de otros compuestos formadores de poliámidas.
10.
15. Las nuevas poliámidas se producen según los procedimientos de policondensación convencionales. Un método apropiado consiste, por ejemplo, en calentar las sales de la mezcla de isómeros del bisaminociclohexilpropano y ácidos dicarboxílicos bajo presión en ausencia de oxígeno, eliminando el agua por lo menos en la última fase de la policondensación. Para acelerar la eliminación del agua, se puede hacer pasar gases inertes, por ejemplo nitrógeno, a través o por encima de la mezcla de policondensación, o realizar la policondensación bajo presión reducida. Las poliámidas nuevas pueden producirse también por policondensación interfacial o policondensación en disolución de la mezcla de isómeros del bisaminociclohexilpropano con los cloruros de ácidos dicarboxílicos, siempre que no se opere
20.
25.
30.

346178 -9-



con lactamas como materias de partida adicionales.

- La policondensación puede llevarse a efecto en presencia de aditivos usuales, por ejemplo: substancias que provocan la ruptura de las cadenas, tales como ácidos carboxílicos o sus derivados, o bien aminas, agentes que dan estabilidad frente al calor o a la luz, estabilizantes de la viscosidad de fusión, agentes de blanqueo óptico, rellenos o lubricantes.
- 5.
10. Las nuevas poliamidas transparentes de la presente invención pueden transformarse según los métodos de elaboración de termoplásticos; son apropiadas, por ejemplo, para la fabricación de cuerpos moldeados tales como planchas, tubos, varillas,
15. hilos estirables, cerdas y objetos moldeados por inyección de forma más variada.
- Las partes y porcentajes señalados en los siguientes ejemplos se refieren al peso, salvo indicación contraria.
20. Ejemplo 1:
- Una mezcla de 62 partes de bisaminociclohexilpropano, 38 partes de ácido adípico y 50 partes de agua se introducen en una autoclave (500 cm³), en donde se la trata tres veces con nitrógeno hasta ascender la presión a 20 atmos. Rel. cada vez, reduciendo la presión después de cada tratamiento. A continuación, se calienta la mezcla, durante 2 horas, bajo su presión propia, a 270°C, para luego reducir lentamente la presión en el interior de la autoclave y calentar simultáneamente la mezcla de
- 25.
- 30.



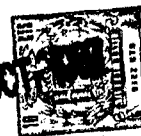
policondensación a 290°C, temperatura a la que se la deja por un espacio de 2 horas, para luego condensarla todavía durante una hora en el vacío, a aproximadamente 3 mm Hg.

5. Se obtiene un policondensado altamente transparente y tenaz. El valor K de la poliamida asciende a 70 (medido al 1% en ácido sulfúrico concentrado) y su punto de fluidez, a 280°C (medido en el banco de Kofler).
10. Su temperatura de transición vítrea DSC-1 asciende a 191°C. El producto, que resulta perfectamente transparente incluso en caso de superponer varias capas gruesas, se distingue por una gran rigidez, también a temperaturas elevadas, y no pierde su transparencia incluso al cocerlo durante varios días en agua o enfriar lentamente una masa fundida del material (por ejemplo: en el transcurso de 24 horas).
15. En contraposición a las poliamidas convencionales, el polímero de la presente invención no contiene monómeros extraíbles con agua ni componentes de bajo peso molecular, de suerte que la poliamida, una vez seca, puede someterse en seguida a los procesos usuales de transformación por inyección o extrusión.
20. Ejemplo 2:
25. 95 partes de la sal del bisamino ciclohexilpropano a utilizar conforme a la presente invención, y ácido adípico (punto de fusión 243-45°C)
30. se calientan en un recipiente de policondensación,

346178

-11-

1800



durante 2 horas conjuntamente con 5 partes de ϵ -caprolactama y 30 partes de agua, a 270°C bajo presión atmosférica, haciendo pasar nitrógeno por encima de la masa fundida.

5. Después de calentar el conjunto, en el transcurso de dos horas, a 290°C, se completa la policondensación continuando la reacción durante una hora más en el vacío.

10. La poliamida así obtenida es perfectamente transparente y extraordinariamente tenaz. La transferencia resulta inalterada después de cocer el producto en agua o enfriar lentamente la masa fundida poliamídica.

15. El valor K de la poliamida asciende a 73, su punto de fluidez a 255°C, aproximadamente.

EJEMPLO 3:

20. Bajo las condiciones descritas en el ejemplo 1, se policondensan en una autoclave 57,78 partes de bis-aminociclohexilpropano, 42,22 partes de ácido subérico, o 100 partes de la sal de estos dos componentes (p.f.: 235°C) y 50 partes de agua. Se obtiene un policondensado altamente transparente y tenaz, cuyo valor K asciende a 72 y cuyo punto de fluidez se eleva a 265°C.

25. Ejemplo 4:

30. Después de mezclar, en una autoclave, 35 partes de una sal de ácido adípico y hexametil-andiamina, 30 partes de ϵ -caprolactama, 21,70 partes de bisaminociclohexilpropano y 13,30 partes de ácido adípico con 50 partes de agua, se calienta

18361901

346178-12-

el conjunto durante 2 horas, bajo su presión propia, a 220°C. Mientras se reduce luego lentamente la presión en el interior de la autoclave, se calienta la mezcla de policondensación a 285°C, temperatura a la que se deja por un espacio de dos horas. A continuación, se policondensa durante una hora más, en el vacío.

5.

La poliamida perfectamente transparente y tenaz así obtenida posee un valor K de 76. Calentándola en metanol, se obtiene una disolución estable al 20% de esta poliamida, la cual puede ser transformada, por colado, en películas muy tenaces.

10.

Ejemplo 5:

15.

1.000 partes de agua, 2,81 partes de hidróxido de potasio y 5,95 partes de una mezcla diamínica a base de bisaminociclohexilpropano se introducen, a temperatura ambiente, en un reactor provisto de un mezclador intenso. Mientras se agita esta disolución diamínica, se le agrega una disolución de 5,08 partes de cloruro de tereftaloilo en 1.000 partes de cloruro de metileno. La mezcla de reacción descargada se lava con agua para neutralizarla y se seca. Se obtienen 8,5 partes de un polvo blanco del valor K 45 (medido al 1% en ácido sulfúrico concentrado).

20.

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

30.

346178 -13-



modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Alemania con fecha 18 de

5. Octubre de 1.966 bajo el número B 89 405 acogien-
dose por lo 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

10. 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE POLIAMIDAS ALTAMENTE TRANSPARENTES; caracterizandose por lo siguiente:

15. 1.- Procedimiento para la obtención de poliamidas altamente transparentes, por policondensación de diaminas con ácidos dicarboxílicos, caracterizado porque se policondensa dimetil-bis-(4-amino-ciclohexil)-metano con un ácido dicarboxílico con 6 hasta 10 átomos de carbono o sus derivados.

20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza un dimetil-bis-(4-amino-ciclohexil)-metano constituido por su isómero trans-trans en una proporción comprendida entre el 50 y el 70%.

25. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores caracterizado porque se emplean diésteres o dicloruros de ácidos dicarboxílicos con 6 hasta 10 átomos de carbono.

30. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores caracterizado porque como ácido

346178

-14-



dicarboxílico, se emplea ácido adípico.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores caracterizado porque se incorpora a la mezcla de condensación un 1 hasta un 80% de otras materias formadoras de poliamidas.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 4 y 5 caracterizado porque se policondensa la sal de dimetil-bis-(4-amino-ciclohexil)-metano y ácido adípico con un 1 hasta un 30% de otras materias formadoras de poliamidas.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 5 y 6, caracterizado porque se emplea caprolactama como materia formadora de poliamidas adicional.

8.- Procedimiento para la obtención de poliamidas altamente transparentes tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

18 OCT. 1961

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT:

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY
p. p. Firmados F. Hernández Rula