

348966



PATENTE DE INVENCIÓN

SC 3035.

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la preparación de poliamidas"

Solicitante: SOCIETE RHODIACETA,
entidad francesa, residente en
21, rue Jean-Goujon, Paris 8e,
Francia.

Este invento se refiere a poliamidas hidrolizables, que contienen en su cadena ciclos aromáticos, dotadas de excelentes propiedades térmicas y, en especial, una gran estabilidad durante un calentamiento prolongado a temperatura elevada, en presencia de aire.

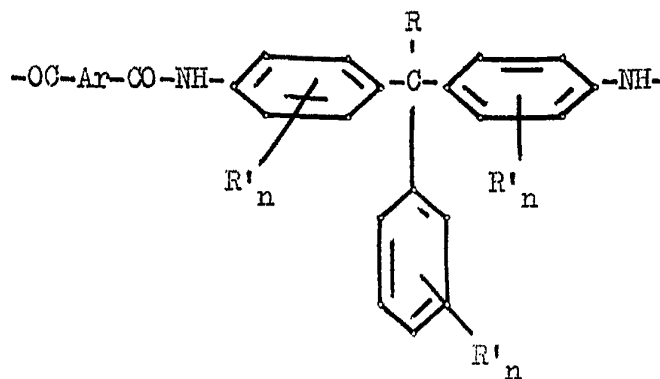
5.



- Es bien sabido que las poliamidas cuya cadena está constituida por núcleos aromáticos ligados por los grupos amido $-CO-NH-$, tienen una elevada estabilidad al calor, y soportan sin descomposición temperaturas del orden de 300 a 400°C. Estas poliamidas tienen además propiedades físicas, químicas y mecánicas tales que, en el campo de los hilos, de las películas, los revestimientos y los objetos moldeados, gozan de mercados importantes.
- 5.
10. Sin embargo, la extrusión de estas poliamidas aromáticas, en estado fundido, es prácticamente imposible, ya que para alcanzar las viscosidades necesarias, es necesario trabajar a temperaturas muy elevadas, que ocasionan una cierta degradación del polímero.
15. Por otra parte, la solubilidad de las poliamidas aromáticas en los disolventes corrientes, es a menudo reducida, y resulta difícil obtener soluciones de concentración suficiente para extruirse en seco o en húmedo. Esta solubilidad puede aumentarse por adición de sales minerales solubles y disociables en iones en el disolvente, pero es poco posible eliminar totalmente estas sales minerales de los productos moldeados que se preparan a partir de estas soluciones. Estas sales constituyen por tanto cargas que pueden modificar de modo inaceptable determinadas propiedades del polímero.
- 20.
- 25.
30. La presente invención se refiere a nuevas poliamidas de termostabilidad elevada, solubles, a concentración relativamente alta, en disolventes corrientes.



Estas poliamidas están constituidas en gran parte, por el motivo de repetición de fórmula general:



en la que, Ar es un radical aromático divalente,

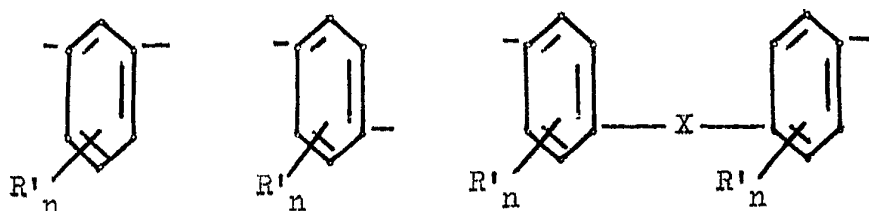
5. R es H o un radical alcoholo de menos de 6 átomos de carbono,

los símbolos R', idénticos o distintos, se eligen en el grupo que comprende los átomos de halógeno y los radicales no formadores de amidas, especialmente alcoholos alcoxilos,

10. n es un número entero, de 0 a 4.

En el sentido de este invento, por radical aromático divalente, se entiende un radical en el que las dos valencias libres pertenecen a átomos de carbono que forman parte de un ciclo bencénico. Este radical,

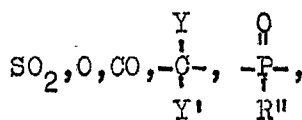
15. es de la forma:



en la que

R' y n se definen como anteriormente, y

X es un radical alcoholeno, cicloalcoholeno, cicloalcoholideno, o



o un radical que en su cadena contiene funciones amida, éster, sulfamida, éter,

Y e Y' son radicales alcoholo, cicloalcoholo o arilos, idénticos o distintos, y

5. R'' es un radical alcoholo, arilo o cicloalcoholo.

Las poliamidas de acuerdo con este invento, tienen en general puntos de fusión superiores a 300°C. En forma de objetos moldeados o conformados, soportan, sin deformación, temperaturas superiores a 150 é incluso a 250°C, y sus propiedades mecánicas a esta temperatura son todavía satisfactorias.

Sus propiedades eléctricas, y en especial la resistividad transversal y la constante dieléctrica, en función de la temperatura, mucho menos que las de las poliamidas corrientes.

15. No se alteran apreciablemente por una permanencia prolongada a temperatura elevada, del orden de 200°C., en atmósfera inerte e incluso en presencia de aire.

20. Las poliamidas aromáticas derivadas de bis (amino-4 fenil)-1,1 fenil-1 alcano, sustituido o nó, son solubles en el metacresol a 25°C. En la dimetilformamida, la dimetilacetamida, el dimetilsulfóxido, etc. es posible preparar soluciones concentradas de viscosidad suficiente para moldear por via húmeda o por vía seca. Estas soluciones pueden, por ejemplo, extruirse en forma de hilos o de películas, colarse en forma de

25.

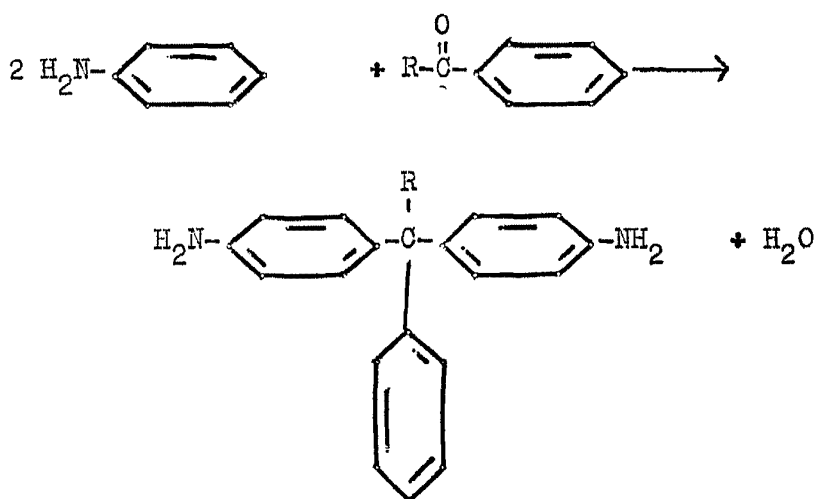


películas o de placas, utilizables para la preparación de barnices y de aglutinantes para estratificado, etc.

5. Las poliamidas de acuerdo con este invento, y en especial las derivadas de ácidos iso- y tereftálico, con respecto a las poliamidas alifáticas, presentan una estabilidad notablemente mejorada a la hidrólisis en medio neutro, alcalino o ácido.

10. Las poliamidas de acuerdo con este invento, se preparan con preferencia, por reacción de un bis(amino-4 fenil)-1,1 fenil-1 alcano, sobre un diácido aromático, o con preferencia un derivado formador de amida de este diácido, y más especialmente, un dihalogenuro.

15. Los bis(amino-4 fenil)-1,1 fenil-1 alcanos pueden obtenerse por condensación en medio ácido de la anilina, eventualmente sustituida, sobre el benzaldehído o una alcohol fenil cetona, de acuerdo con el esquema de reacción siguiente:





5. Los halogenuros de ácidos utilizados para preparar los polímeros de este invento, son con preferencia los cloruros de ácido, como el cloruro de isoftaloilo, el cloruro de tereftaloilo, los bis(cloroformil-4 fenil-1)éter o sulfona, etc.

De acuerdo con este invento puede ponerse en reacción uno o varios derivados aminados con uno o varios ácidos, para obtener copolímeros de propiedades mecánicas, en especial, variadas.

10. Ejemplo 1 -

15. En un mezclador de laboratorio, se coloca una solución de 13,7 partes en peso de bis(amino-4 fenil)fenil metano en 130 partes de tetrahydrofurano y una solución de 10,6 partes de Na_2CO_3 en 100 partes de agua. A la mezcla agitada se agrega rápidamente una solución de 10,15 partes de cloruro de tereftaloilo en 130 partes de tetrahydrofurano anhidro. La agitación del medio se continúa durante 5 minutos; este último se presenta luego en forma de solución viscosa blanca. Se precipita el polímero por adición de 10 partes de agua. Después de lavado y secado, se obtienen, con un rendimiento del 95%, un polímero dotado de una viscosidad inherente de 1,57 medida en el m-cresol a 25°C y a una concentración del 0,5%.

25. Un examen de balance térmico, con una velocidad de elevación de temperaturas de $2,2^\circ\text{C}$, por minuto, permite observar:

30. Bajo nitrógeno, una pérdida de peso que empieza a 344°C , permanece hasta 432°C y se acentúa ostensiblemente a partir de esta temperatura;



ENE 1962

-7-

Bajo aire, una ligera ganancia de peso hacia 323°C, y una pérdida importante a partir de 425°C,

5. Este polímero puede disolverse hasta concentraciones importantes en disolventes corriente, tales como la dimetilformamida, la dimetilacetamida, la hexametilfosforamida, el dimetilsulfóxido, y la N-metilpirrolidona.

10. A partir de una solución al 20% en la dimetilformamida, es posible por depósito en una placa de vidrio y evaporación del disolvente en estufa ventilada a 100°C obtener películas caracterizadas por las propiedades mecánicas siguientes:

Temperatura °C	Resistencia a la ruptura (kg/mm ²)	Alargamiento a la rotura %	Módulo de elasticidad (kg/mm ²)
22	8,0	4,5	334
180	4,1	4,1	173

15. Tratados durante 30 horas a 170°C, en el aire, estas películas tienen todavía una resistencia a la rotura de 0,9 kg/mm², un alargamiento a la rotura de 2,3% y un módulo de 47 kg/mm².

Ejemplo 2 -

20. En condiciones idénticas a las del ejemplo 1, pero sustituyendo el cloruro de tereftaloilo por el cloruro de isoftaloilo, se obtiene un polímero de viscosidad inherente 0,80 medida en el metacresol a una concentración del 0,5% y a 25°C.



Un examen de balance térmico realizado en las mismas condiciones del ejemplo 1, pone en evidencia:

5. - bajo nitrógeno, una pérdida de peso que se inicia a 322°C, permanece débil hasta 430°C y se acentúa a partir de esta temperatura;

bajo aire, una pérdida de peso que empieza a 340°C, permanece débil hasta 408°C y se acentúa a partir de esta temperatura.

10. Este polímero puede disolverse en los mismos disolventes del ejemplo 1.

A partir de una solución al 20% en la dimetilformamida, pueden conseguirse películas caracterizadas por las propiedades mecánicas siguientes:

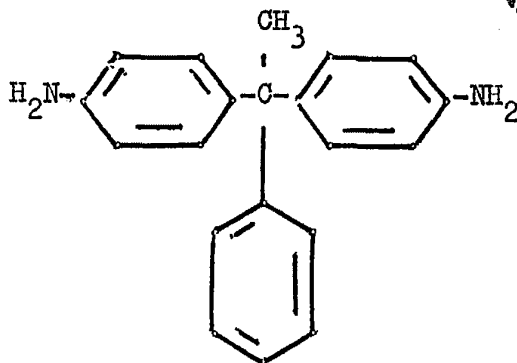
Temperatura °C	Resistencia a la ruptura (kg/mm ²)	Alargamiento a la ruptura %	Módulo de elasticidad (kg/mm ²)
22	4,78	3,27	208,2
180	0,83	4,50	59,5

15. Tratados durante 30 horas a 170°C, en el aire, estas películas se convierten en frágiles.

Ejemplo 3 -

En un mezclador de laboratorio, se coloca una solución de 28,8 partes de bis(amino-4 fenil)1,1 fenil-1 etano.

20.



- (obtenido por condensación de la acetofenona sobre el clorhidrato de anilina) en 250 partes de tetrahidrofurano y una solución de 21,2 partes de Na₂CO₃ anhidro en 200 partes de agua. A la mezcla agitada, se le añade rápidamente una solución de 20,3 partes de cloruro de tereftaloilo en 250 partes de tetrahidrofurano anhidro, Se deja que la agitación continúe durante 5 minutos y se añaden 1000 partes de agua para precipitar el polímero que, después de lavado y secado tiene una viscosidad inherente medida en el metacresol a una concentración del 0,5% y a 25°C, de 1,61.

Un examen del balance térmico realizado en condiciones idénticas a las de los ensayos anteriores, pone en evidencia:

15. -bajo aire, una pérdida de peso que empieza a 360°C y se acentúa a partir de 416°C.
-bajo nitrógeno, estas dos temperaturas se desplazan ligeramente hacia arriba.

Ejemplo 4 -

20. En un reactor de un litro, de vidrio, provisto de un sistema de agitación y de una envoltura termométrica se colocan 28,8 partes de bis(amino-4



- fenil)-1,1 fenil- etano y 300 partes de N-metil- α -
pirrolidona anhidra. Se enfría la solución con baño
de nieve carbónica-acetona hasta obtener un barro; a
continuación se agregan rápidamente 20,3 partes de
5. cloruro de tereftaloilo anhidro; el medio reaccional
se convierte primero en fluido, luego se cuaja rápida-
mente en forma de masa; se mantiene el baño de nieve
carbónica-acetona durante 15 minutos a partir de la
10. introducción del cloruro de ácido, luego se deja re-
tornar el medio de reacción a la temperatura ambien-
te. Se continúa la agitación durante 2 horas, durante
las cuales la viscosidad del medio aumenta acusadamen-
te. Puede obtenerse el polímero seco o en polvo, por
precipitación de la solución en la N-metil- α -pirro-
15. lidona por el agua. Este polímero tiene una viscosidad
de 1,29 en el metacresol.
- La solución de polímero en la N-metil-pirro-
lidona, puede transformarse directamente en películas
o hilos, a condición de eliminar el ácido clorhídrico
20. procedente de la reacción. Para ello, puede hacerse
pasar a través de la solución una corriente de amoníaco.
- El ácido clorhídrico precipita entonces en
forma de cloruro amónico; después de la filtración, se
obtiene una solución directamente moldeable.
25. A partir de esta solución, puede obtenerse
películas dotadas de las características siguientes:



Condiciones de medición y tratamiento aplicado	Resistencia a la ruptura (kg/mm ²)	Alargamiento %
22°C	8,89	7,5
180°C	4,68	21,7
Medidas a 22°C en películas tratadas durante 30 horas a 200°C en el aire	7,78	6

Este polímero posee por tanto propiedades dinámométricos en caliente y después del tratamiento térmico, excelente y notablemente superiores a las de los primeros de los ejemplos 1 y 2.

5. Ejemplo 5 -

En las mismas condiciones del ejemplo 4, pero sustituyendo el cloruro de tereftaloilo por el cloruro de isoftaloilo, se obtiene un polímero dotado de una viscosidad inherente de 1,24 en el m-cresol. Un examen del balance térmico pone en evidencia una pérdida de peso que empieza a 360°C y se acentúa a partir de 400°C en aire.

10.

Las películas preparadas de igual modo poseen las características siguientes:



Condiciones de medición y tratamiento aplicado	Resistencia a la ruptura (kg/mm ²)	Alargamiento %
22°C	8,17	6,9
180°C	3,52	14,3
Medidas a 22°C en películas tratadas durante 30 horas a 170°C	6,6	5
Medidas a 22°C en películas tratadas durante 30 horas a 200°C en el aire	7,24	4,45

En este polímero se encuentran las buenas propiedades térmicas del polímero del Ejemplo 4.

5. A partir de la solución preparada en este ejemplo, es difícil obtener hilos; por el contrario, elevando la concentración de la solución hasta un contenido del 22% de materia seca, pueden obtenerse fácilmente dichos hilos; se coloca la solución concentrada en la cabeza de una célula de filatura en la que está montada una hilera de 6 orificios de 0,2 mm; se inyecta en la célula aire caliente a 300°C y se obtiene un hilo dotado de una tenacidad de 2,1 g/d y un alargamiento a la rotura del 21%.

Ejemplo 6 -

15. A la mezcla agitada de 15,8 partes de bis(amino-4 metil-3 fenil)-1,1 fenil-1 etano, 220 partes de tetrahidrofurano, 10,6 partes de Na₂CO₃ y 100 partes de agua, se añaden 10,15 partes de cloruro de isoftaloilo.



Se agita el medio durante 5 minutos y se precipita el polímero con 100 partes de agua. El polímero se lava y se seca y presenta las características siguientes:

- Viscosidad inherente en el m-cresol a 0,5% y 25^o: 0,60
- 5. Punto de fusión : superior a 350^oC
- Soluble en: dimetilformamida, dimetilacetamida
n-metilpirrolidona

Ejemplo 7 -

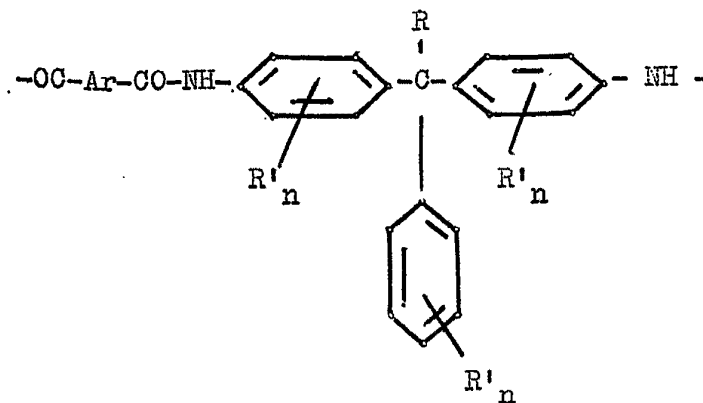
- 10. Si se sustituye el cloruro de isoftaloilo por el cloruro de tereftaloilo, se obtiene un polímero de características:

- Viscosidad inherente: 0,84
- Punto de fusión: 350^oC
- 15. Soluble en: dimetilformamida, dimetilacetamida,
n-metilpirrolidona

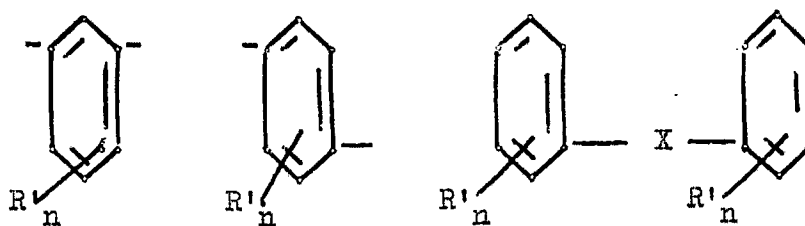
N O T A

- 20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Francia con el número PV. 90 288 de 6 de Enero de 1967, acogiéndose por lo
- 25. tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIAMIDAS"; caracterizándose por lo
- 30. siguiente:

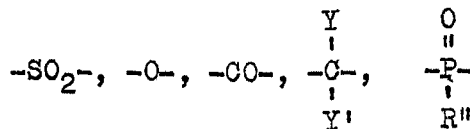
1ª - Procedimiento para la preparación de poliamidas, constituidas en su mayor parte por el motivo de repetición de fórmula general,



5. en la que R es H o un radical alcohilo de menos de 6 átomos de carbono, los símbolos R', idénticos o distintos, se eligen en el grupo que comprende los átomos de halógeno y los radicales no formadores de amidas, especialmente alcoholos y alcoxilos, n es un número entero, de 0 a 4, Ar es un radical divalente elegido en el grupo,
- 10.



en las que R' y n se definen como anteriormente, X es un radical alcohileno, cicloalcohileno, cicloalcohilideno, un grupo

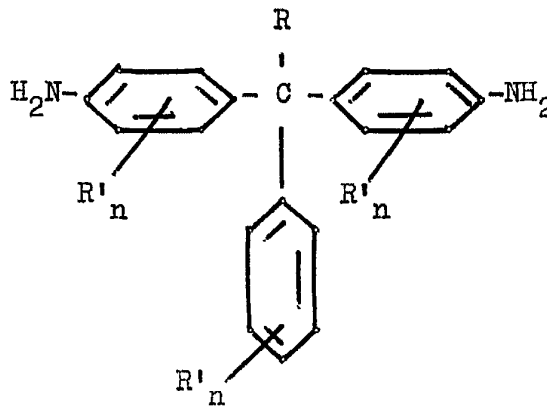


un radical que contiene en la cadena funciones amida,

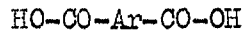


éster, sulfamida, éter, Y e Y' son radicales alcoholo, cicloalcoholo o arilo, idénticos o distintos, R'' es un radical alcoholo, arilo, o cicloalcoholo, caracterizado porque se hace reaccionar una diamina de fórmula general

5.



en la que los símbolos se definen como anteriormente, con un diácido de fórmula general



en la que Ar se define como anteriormente, o uno de sus derivados formadores de amida.

10.

2ª - Procedimiento para la preparación de poliamidas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

15.

Madrid,

SOCIETE RHODIACETA,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY
 p. p. Firmador: F. Hernández Ruiz

5 ENE. 1968