

Int. Cl.: C08G//B29C

401636



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT vormals Meister Lucius & Brünning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt/Main (Republica Federal Alemana) por: "PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR PIEZAS MOLDEADAS A PARTIR DE POLIAMIDAS"

Memoria Descriptiva

5 Numerosas poliamidas que en principio pueden obtenerse por procedimientos conocidos, no han adquirido, a pesar de su gran estabilidad térmica, ninguna importancia práctica, o bien tan solo escasa importancia práctica, debido a que su elaboración era hasta ahora imposible o muy difícil. En efecto, sus intervalos de fusión se encuentran frecuentemente en las proximidades o por encima de sus temperaturas de descomposición. Por otra parte son estas poliamidas



10 casi siempre insolubles en disolventes que pudieran permitir su elaboración en forma de fibras, hojas, etc.

15 Es sabido que las fuerzas intermoleculares, que son responsables de los altos puntos de fusión y, por consiguiente, de la insolubilidad, pueden ser reducidas mediante la introducción de sustituyentes en las cadenas de las poliamidas, especialmente en el nitrógeno de la amida, de modo que desciende el intervalo de fusión y aumenta la solubilidad de la poliamida.

20 Por otro lado descienden algunas propiedades mecánicas de las poliamidas al ascender el grado de sustitución, de modo que ya no pueden ser empleadas para la fabricación de ruedas dentadas, cojinetes y numerosas otras piezas técnicas, para las que se requiere dureza, resistencia al desgaste, resistencia al calor y resistencia frente a disolventes.

25 Ha sido descubierto ahora un procedimiento para la fabricación de piezas moldeadas a partir de poliamidas de alto punto de fusión, o que sean insolubles o difícilmente solubles en disolventes, o bien estén dotadas al mismo tiempo de ambas propiedades, procedimiento que está caracterizado por el hecho de que las poliamidas, que están sustituidas en el nitrógeno de la amida, son conformadas a partir de la fusión o de una solución, separándose los sustituyentes parcial o totalmente durante el conformado, después del conformado.

30



35

mado, o bien durante y despues del conformado de las poli-
amidas.

En el procedimiento conforme al invento, se parte de poliamidas que están sustituidas parcial o totalmente en el nitrógeno de la amida.

40

Como sustituyentes apropiados para el hidrógeno de la amida, demuestran ser radicales hidrocarburos alifáticos o aromático-alifáticos, en especial grupos alcoholes o cicloalcoholes con 2 a 12, preferentemente 2 a 8 átomos de carbono, y grupos aralcoholes con 7 a 20, preferentemente 7 a 12 átomos de carbono, que puedan ser desdoblados térmicamente como hidrocarburos no saturados. Especialmente favorables son los grupos n e i-propilo, y los i y terc.- butilo. Como sustituyentes pueden figurar también mezclas de dos o más de los grupos alcoholes, cicloalcoholes y aralcoholes citados.

50

Por lo general es necesario partir de poliamidas en las que al menos 10 % del hidrógeno de la amida está reemplazado por sustituyentes, con objeto de rebajar el intervalo de fusión de la poliamida suficientemente, o respectivamente aumentar suficientemente su solubilidad. Es preferible un grado de sustitución de 50 a 100 %.

55

Para la obtención de las poliamidas a emplear de acuerdo con el invento, se parte preferentemente de las diaminas, ácidos aminocarboxílicos y ácidos dicarboxílicos más



60 abajo indicados, así como de diaminas y ácidos aminocarbo-
xílicos que llevan N-sustituyentes tales como los descritos
más arriba a manera de ejemplo. También se pueden emplear
mezclas de en cada caso dos o más compuestos de estos gru-
pos de sustancias y, en lugar de los ácidos aminocarboxíli-
cos y ácidos dicarboxílicos, también sus derivados formado-
65 res de amidas, tales como, por ejemplo, los halogenuros de
los ácidos.

La obtención de las poliamidas N-sustituidas pue-
den tener lugar por los procedimientos conocidos, a partir
de diaminas N-sustituidas y ácidos dicarboxílicos (o de sus
70 derivados, tales como, por ejemplo, los cloruros de los áci-
dos), o respectivamente de aminoácidos N-sustituidos (o de
sus derivados).

Mediante copolicondensación de aminas N-sustitui-
das y de los correspondientes aminocompuestos no sustituidos,
75 con ácidos dicarboxílicos (o sus derivados) o respectivamen-
te de ácidos aminocarboxílicos N-sustituidos con los corres-
pondientes no sustituidos, se puede alcanzar fácilmente cual-
quier grado de sustitución deseado.

Las poliamidas que se obtienen conforme al invento,
80 son en especial poliamidas cuyos intervalos de fusión están
próximos a sus temperaturas de descomposición o por encima
de ellas, y/o que son insolubles o difícilmente solubles en
disolventes. Son en primer término poliamidas que se derivan



de

85

a) diaminas aromáticas y/o aromático-alifáticas y ácidos dicarboxílicos aromáticos (eventualmente mediante adición de ácidos aminocarboxílicos), o de

b) ácidos aminocarboxílicos aromáticos y/o aromático-alifáticos, o de

90

c) diaminas alifáticas y/o cicloalifáticas y ácidos dicarboxílicos aromáticos (eventualmente mediante adición de ácidos aminocarboxílicos), o de

d) diaminas aromáticas y/o aromático-alifáticas y ácidos dicarboxílicos alifáticos (eventualmente mediante adición de ácidos aminocarboxílicos), o de

95

e) diaminas cicloalifáticas y ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos (eventualmente mediante adición de ácidos aminocarboxílicos).

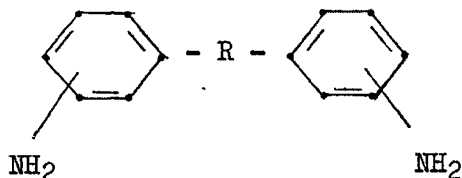
100

No obstante pueden ser también copoliámidas a base de las poliamidas de los diversos grupos a) a e).

De las sustancias citadas en los apartados a) a e), se pueden citar, a manera de ejemplo:

105

Como diaminas aromáticas, las que contienen 6 a 20 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, m y p-fenilendiaminas, 4,4', 3,4' y 3,3'-diaminodifenilo y otros diaminodifenilos y diaminas de la fórmula general



110 en la que R significa un radical bivalente tal como, por ejemplo, alcoholeno, arileno, -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -CO-, -CONH, -R'-O- R' (R' = radicales alcoholenos o arilenos, iguales o distintos);

Como diaminas aromático-alifáticas, las que contienen 7 a 20 átomos de carbono y con la fórmula general



120 en la que R'' significa un enlace químico simple o grupos alcoholenos iguales o distintos con 1 a 8 átomos de carbono, mientras que Ar representa un radical aromático bivalente, eventualmente sustituido, tal como, por ejemplo, m y p-xililendiamina, 2,5-dimetil-p-xililendiamina y 2,4-dimetil-m-xililendiamina;

como aminas alifáticas y cicloalifáticas, las que contienen 2 a 20 átomos de carbono, por ejemplo, compuestos con la fórmula general



(n = 2 a 10), cis-1,3, cis-1,4, trans-1,3, trans-1,4, trans-1,2-bis-aminometil-ciclohexanos, trans-1,2, cis-1,3, trans-

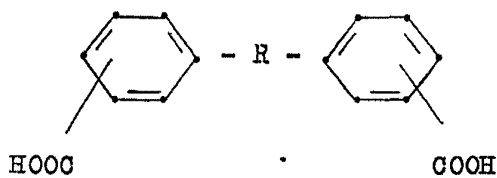


1,3-bis-aminometil-ciclopentanos y trans-1,2-bisaminometil-ciclobutano;

130

como ácidos dicarboxílicos aromáticos, los que contienen 7 a 20 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, el ácido tereftálico, el isoftálico, el 3,5-piridindicarboxílico, los 1,4 y 1,5-naftalindicarboxílicos y otros ácidos naftalindicarboxílicos, el 4,4'-difenildicarboxílico y ácidos dicarboxílicos de la fórmula

135

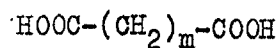


en la que R significa un radical bivalente, tales como, por ejemplo, alcoholeno, arileno, -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -CO-, -CONH, R'-O-R' (R' = radicales alcoholenos o arilenos iguales o distintos);

140

como ácidos dicarboxílicos alifáticos y cicloalifáticos, los que contienen 2 a 20 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, compuestos con la fórmula general

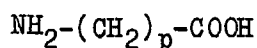
145



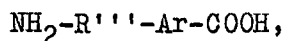
(m = 0 a 10), ácidos cis-1,3 y trans-1,3-ciclopentadicarboxílicos, ácidos trans-1,2, cis-1,3, trans-1,3, cis-1,4, trans-1,4-ciclohexadicarboxílicos, y ácido 4,4'-diciclohexil-dicarboxílico;



150 como ácidos aminocarboxílicos, los que contienen 2 a 20 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, compuestos de la fórmula general



(p = 1 a 11), ácido aminopiválico, ácidos m y p-aminobenzoi
155 co, así como ácidos aminocarboxílicos de la fórmula



en la que R''' significa un enlace químico simple o un grupo alcoholeno con 1 a 8 átomos de carbono, y Ar un radical aromático bivalente, eventualmente sustituido.

160 Las poliamidas N-sustituidas se obtienen, por ejemplo, fundiendo cantidades estequiométricas o aproximadamente estequiométricas de las correspondientes diaminas y ácidos dicarboxílicos, eventualmente agregando ácidos aminocarboxílicos N-sustituidos, o sales de los componentes o respectivamente de los ácidos aminocarboxílicos N-sustituidos, efectuándose la fusión a temperaturas de 200 a 300°C bajo la presión propia y bajo exclusión de oxígeno, después de lo cual se mantiene la masa fundida durante algún tiempo a dicha temperatura, se deja escapar lentamente la sobrepresión, se calienta la masa fundida durante algún tiempo, en una corriente
165 de gas inerte hasta temperaturas de 200 a 300°C, a continuación de lo cual se disminuye paulatinamente la presión y se sigue condensando durante algún tiempo en el vacío, a 200 a
170 300°C.



175 Ahora bien, en la obtención de las poliamidas N-
sustituidas hay que mantener condiciones, en las que los N-
sustituyentes no sean todavía desdoblados. Sorprendentemen-
te se pueden obtener con ayuda de la condensación en fusión
180 poliamidas, incluso a partir de diaminas impedidas estérica-
mente en grado muy fuerte (por ejemplo, N,N'-di-trec.-butil-
diaminas) y de ácidos dicarboxílicos, a temperaturas rela-
tivamente bajas (por ejemplo, de 230 a 240° C) y presión re-
ducida; en condiciones, por consiguiente, en las que la po-
licondensación discurre por lo general de manera muy lenta.

185 Si el punto de fusión de la sal de la diamina co-
rrespondiente y del ácido carboxílico se encuentra en una tem-
peratura a la que los N-sustituyentes se desdoblan ya rápi-
damente, entonces se aplica el conocido método de la conden-
sación en disolvente de diaminas y halogenuros dicarboxílicos.
190 Los halogenuros dicarboxílicos (o sus soluciones) se incorpo-
ran a soluciones de diaminas, eventualmente en presencia de
un retenedor de ácidos halogenados, tal como, por ejemplo, una
amina terciaria, a temperaturas de -50° a 100° C.

195 Como disolventes son apropiados, por ejemplo, disol-
ventes apróticos, tales como dimetilformamida, dimetilaceta-
mida, N-metilpirrolidona o hidrocarburos clorados. Si la dia-
mina es suficientemente hidrosoluble se puede emplear también
el método de condensación en interfase.

A base de sus intervalos de fusión, más bajos con



200 respecto a las poliamidas no sustituidas, y/o de sus mejores solubilidades en disolventes, pueden conformarse las poliamidas N-sustituidas fácilmente a partir de la fusión o respectivamente de soluciones.

205 Para el conformado a partir de una solución, son apropiados disolventes tales como, por ejemplo, dimetilformamida, cloroformo, acetona y metanol, según la solubilidad de la poliamida. Las soluciones se pueden hilar en seco o en húmedo, o pueden colarse, en forma de hojas,

210 El conformado a partir de la masa fundida, por ejemplo, mediante moldeo por inyección, extrusión o hilado a partir de masas fundidas, o respectivamente a partir de la solución, no ofrece problemas siempre que se apliquen temperaturas a las que no se desdoble todavía ningún N-sustituyente. En el caso de producirse al mismo tiempo un desdoblamiento

215 de N-sustituyentes durante el conformado, hay que cuidar, mediante la elección de condiciones adecuadas de presión y temperatura, de que el tiempo que dura el conformado sea igual o más breve que el tiempo que dura el desdoblamiento de los N-sustituyentes. Aplicando presión, se evita un espumado.

220 El desdoblamiento de los N-sustituyentes tiene lugar por vía puramente térmica a temperaturas de por encima de 150° C, preferentemente de por encima de 200° C, por un lado, y por debajo de las temperaturas de descomposición de los productos finales, por otro lado. El desdoblamiento puede ser tam

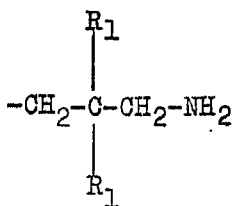


225 bién catalizado, por ejemplo, mediante la adición de sales de bases débiles con ácidos fuertes, tal como, por ejemplo, hidrocioruro de piridina. El desdoblamiento puede realizarse más o menos parcialmente, hasta completamente.

230 En una elección adecuada de los sustituyentes en el nitrógeno de la amida y de las condiciones para el desdoblamiento, no se degradan notablemente las cadenas de los polímeros. Así, por ejemplo, si se elige una diamina lineal, tal como la hexametilendiamina, para la sintetización de la cadena de la poliamida, entonces se introducen como N-sustituyentes grupos alcoholos ramificados, tales como, por ejemplo, el grupo isopropilo, el isobutilo o el butilo terciario.

235 En poliamidas a base de diaminas aromáticas, tal como, por ejemplo, la m-fenilendiamina, o a base de diaminas aromático-alifáticas, tales como, por ejemplo, las xililendiaminas, o a

240 base de diaminas ramificadas, por ejemplo, del tipo neopen-tilo



245 (R_1 = radicales alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, monovalentes, iguales o distintos), se pueden emplear también grupos alcoholos normales como sustituyentes.

Las condiciones para el desdoblamiento de los sus-



250 tituyentes dependen de la naturaleza de los sustituyentes y de la poliamida, así como de la forma que deba presentar el producto final.

255 Los más fáciles de desdoblar, son los grupos alcohilos ramificados. Para el desdoblamiento de grupos n-alcoholos se precisan condiciones más severas. Así, por ejemplo, se puede desdoblar el grupo butilo terciario a temperaturas de 200 a 300° C, mientras que para el desdoblamiento del grupo isopropilo o respectivamente el isobutilo son precisas temperaturas de más de 300° C, y para el desdoblamiento de grupos n-alcoholos, temperaturas de por encima de 350°.

260 Para la fabricación de fibras y hojas, se caldean lentamente las correspondientes piezas moldeadas de poliamidas N-sustituidas, comenzando con las temperaturas minimas necesarias para el desdoblamiento. Piezas moldeadas con un mayor grueso de pared, también se pueden confeccionar en el molde mediante un caldeo asimismo lento de las poliamidas conforme al invento. La velocidad de caldeo es aquí menor que en la fabricación de hojas. Ahora bien, el desdoblamiento de los N-sustituyentes puede llevarse a cabo también bajo presión, distendiéndose las piezas moldeadas, con preferencia después de enfriadas.

265

270

El producto terminado tiene un intervalo de fusión elevado, una temperatura de vidrio elevada, o una menor solubilidad, o bien posee simultáneamente estas propiedades. En



275 el caso extremo, es decir, cuando el desdoblamiento de los N-sustituyentes se lleva a cabo totalmente posee las propiedades de la poliamida no sustituida.

Ejemplos

280 Todas las viscosidades específicas reducidas se midieron en soluciones de 1 g de poliamida en 100 ml de fenol/tetracloroetano (en una relación de peso de 60 : 40), a 25± C.

1. a) Condensación de N,N'-di-terc.-butil-p-xililendiamina con isoftaloilcloruro:

285 4,968 g de N,N'-di-terc.-butil-p-xililendiamina y 4,2 g de trietilamina fueron hechos reaccionar a 20± C, en 50 ml de dimetilformamida, con 4,061 g de isoftaloilcloruro. La mezcla de la reacción se vertió en agua. La poliamida fué aspirada, se lavó hasta dejarla exenta de cloro, y se secó.

290 Poseía una viscosidad específica reducida de 1,03 dl/g, y era soluble en disolventes tales como cloroformo, acetona, dimetilformamida y dimetilacetamida.

b) Desdoblamiento de isobutileno a partir de la poliamida:

295 Una muestra de la poliamida fué disuelta en acetona, cogándose en forma de hoja. Esta se calentó a 240± C, y la temperatura fué elevada lentamente hasta 300± C (a una velocidad de 20± a la hora). Con ello se obtuvo una hoja no soluble en disolventes.



- 300 2. a) Condensación de N, N'-di-terc.-butil-p-xililendiamina con ácido adípico:
- Para la obtención de la sal se juntaron soluciones de 24,842 g de N,N'-di-terc.-butil-p-xililendiamina y respectivamente de 14,615 g de ácido adípico en metanol. La sal precipitada fué aspirada, se disolvió en agua,
- 305 se precipitó con acetona, se aspiró y se secó. La sal se fundió a 240º en un matraz, bajo atmósfera de nitrógeno, y se mantuvo durante 2 horas en una corriente de nitrógeno a dicha temperatura. A continuación se evacuó lentamente hasta una presión de 0,05 Torr, y se siguió condensando durante 4 horas a 230 a 240º C. La poliamida poseyó una viscosidad específica reducida de 1,2 dl/g, y fué soluble en disolventes tales como cloroformo y di
- 310 metilformamida.
- b) Desdoblamiento de isobutileno a partir de la poliamida:
- 315 Una muestra de la poliamida fué disuelta en cloroformo, y se coló en forma de hoja. Esta fué calentada hasta 240º C, y la temperatura se hizo ascender a 300º C en el transcurso de 2 horas. Se obtuvo una hoja que se decoloró a por encima de 350º C, y que resultó insoluble
- 320 en disolventes tales como dimetilformamida o fenol-tetracloroetano.
- Otra muestra de la poliamida conforme al ejemplo 2a fué fundida en un tubo de vidrio, bajo atmósfera de nitróge



325 no y a 200^o C, fue calentada hasta 240^o C, y se cal-
deó a 300^o C en el transcurso de 6 horas. Con ello se
obtuvo una pieza compacta de poliamida.

3. a) Condensación de N,N'-diisopropil-hexametilendiamina con
ácido tereftálico:

330 Para la obtención de la sal se calentaron durante una
hora, hasta llegar a hervir, 20,037 g de N,N'-diisopro-
pil-hexametilendiamina y 16,614 g de ácido tereftálico
en 250 ml de etanol. Después de extraído el disolvente,
se disolvió la sal en agua y se precipitó con isopropa-
nol.

335 La sal seca se policondensó en un matraz de vidrio, ba-
jo atmósfera de nitrógeno a 280^o C, de la manera que ha
sido descrita en el ejemplo 2a. La poliamida poseyó una
viscosidad específica reducida de 1,6 dl/g, y fué solu-
ble en disolventes tales como metanol y dimetilformamida.

340 b) Desdoblamiento de propileno a partir de la poliamida:

Una muestra de la poliamida se disolvió en metanol y se
coló en forma de hoja. Esta fué calentada a 340^o C, y
la temperatura se hizo ascender hasta 360^o C en el trans-
curso de 2 horas. Se obtuvo una hoja que ya no era solu-
345 ble en fenol-tetracloroetano.

4. a) Condensación de N,N'-diisobutil-hexametilendiamina con
ácido tereftálico:

Para la obtención de la sal, se disolvieron en etanol



350

22,842 g de N,N'-diisobutil-hexametilendiamina y 16,614 g de ácido tereftálico. La sal fué precipitada mediante adición de isopropanol a la solución, y se secó.

355

La sal fue policondensada en un matraz de vidrio a 260°C, tal como ha sido descrito en el ejemplo 2a. La poliamida poseía una viscosidad específica reducida de 1,3 dl/g, y era soluble en disolventes tales como dimetilformamida, N-metilpirrolidona y cloroformo.

360

b) Desdoblamiento de isobutileno a partir de la poliamida: Una muestra de la poliamida se fundió a 300°C en un matraz de vidrio, bajo atmósfera de nitrógeno, y se calentó a 360°C. En el transcurso de 1 hora se elevó la temperatura hasta 375°C. Con ello se obtuvo una pieza compacta de poliamida. Tenía una viscosidad específica reducida de 1,4 dl/g.

365

5. a) Condensación de N,N'-diisobutil-m-fenilendiamina con isoftaloilcloruro

370

22,036 g de N,N'-diisobutil-m-fenilendiamina fueron hechos reaccionar a 0°C, en 200 ml de dimetilformamida, con 20,303 g de isoftaloilcloruro. A continuación se vertió la mezcla de la reacción en agua y se aspiró la poliamida, lavándose hasta quedar exenta de cloro, y secándose. Poseyó una viscosidad específica reducida de 1,3 dl/g, y fué soluble en disolventes tales como dimetilformamida y dimetilacetamida.



375 b) Desdoblamiento de isobutileno a partir de la poliamida:
Una muestra de la poliamida se fundió en un tubo de vidrio, bajo atmósfera de nitrógeno, y se calentó a 350º C. En el transcurso de 3 horas se elevó la temperatura hasta 380º C. Con ello se obtuvo una pieza compacta de poliamida, que ya no era soluble en disolventes.

380 Esta patente de invención se corresponde a la depositada en Alemania (Republica Federal Alemana) con el número P 21 18 510.4 y tiene la prioridad de fecha 16 abril de 1971 por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vigente Estatuto sobre la Propiedad Industrial y del artículo 4º del Con
385 venio de la Unión de Paris.

REIVINDICACIONES
=====

390 1).- Procedimiento para fabricar piezas moldeadas a partir de poliamidas, caracterizado porque se moldean poliamidas, que están sustituidas en el nitrógeno de la amida, a partir de la masa fundida o de una solución, desdoblándose los sustituyentes parcial o totalmente durante el conformado, después del conformado, o respectivamente durante y después del conformado.

395 2).- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se conforman poliamidas en las que por lo menos 10% del hidrógeno de la amida están sustituidos por radicales hidrocarburos alifáticos o aromático-alifáticos, desdoblándose éstos por vía térmica.

A large, stylized handwritten signature or scribble in black ink, located at the bottom left of the page.



400 3).- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se conforman poliamidas en las que los sustituyentes en el nitrógeno de la amida son grupos alcoholos con 2 a 12, preferentemente con 2 a 8 átomos de carbono, pudiendo ser empleados eventualmente como mezcla de dos o más de estos grupos.

405 4).- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se conforman poliamidas en las que como sustituyentes en el nitrógeno de la amida se emplean grupos n-propilo, i-propilo, i-butilo o terc.-butilo.

410 5).- "PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR PIEZAS MOLDEADAS A PARTIR DE POLIAMIDAS"

Esta memoria consta de 18 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 10 de abril de 1.972

A handwritten signature in black ink, consisting of a stylized, cursive name that appears to be 'G. O.' or similar, written over a horizontal line.

A large, handwritten signature in black ink, written in a cursive style, located at the bottom left of the page.