

406375

406375



Int. Cl.<sup>2</sup>: C 08 G

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  
& Brünig, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt/  
Main (Republica Federal Alemana) por: "PROCEDIMIENTO PARA LA  
OBTENCION DE POLIAMIDAS TRANSPARENTES"

Memoria Descriptiva

Hace decenios que se conocen poliamidas de diaminas alifáticas y de ácidos dicarboxílicos alifáticos. Dichas poliamidas - según su composición - son materias cristalinas de elevados puntos de fusión, o bien materias amorfas de temperaturas de transición de segundo orden relativamente bajas. Las poliamidas alifáticas cristalinas encuentran empleo en el moldeo por inyección. Las poliamidas alifáticas amorfas pueden ser elaboradas perfectamente en láminas, bandas, placas, tubos y piezas moldeadas por inyección. Sin embargo, debido a

406375



10 las bajas temperaturas de transición de segundo orden de las poliamidas, pueden ser empleadas sólo a bajas temperaturas, lo cual, naturalmente, limita grandemente su utilidad.

Las poliamidas de m-xililendiamina o de mezclas de m-xililendiamina y p-xililéndiamina con ácidos dicarboxílicos han sido descritas en muchas Patentes. Las poliamidas des-  
15 critas son cristalinas en muchos casos y pueden ser elaboradas en hilos. Con m-xililendiamina pueden producirse con ácido pimélico o ácido azelaico poliamidas amorfas y transparentes. Estas poliamidas, sin embargo, tienen el inconveniente  
20 de que sus temperaturas de transición de segundo orden son, en general, inferiores a 100° C. Los cuerpos moldeados de estas poliamidas no pueden, por consiguiente, ser empleados a elevadas temperaturas.

Es además sabido que la m-xililendiamina con ácido isoftálico, con mezcla de ácido isoftálico y de ácido tereftálico forma poliamidas transparentes (Patente USA 2.766.222).  
25 Estas poliamidas tienen solamente una resistencia mínima al choque, es decir que su empleo queda excluido para muchas aplicaciones.

30 Ahora bien, se ha descubierto un procedimiento para la obtención de poliamidas transparentes por policondensación de diaminas y de ácidos dicarboxílicos, y respectivamente de sus halogenuros, ésteres, nitrilos o amidas ácidos, de manera en si conocida y en condiciones corrientes, caracterizado por

406375



35

el hecho de emplearse:

a) m-xililendiamina o mezclas de p-xililendiamina y cuando menos un 50% molar, y con preferencia cuando menos un 65% molar, de m-xililendiamina, y

40

b) mezclas de cuando menos un ácido dicarboxílico aromático, que contiene de 7 a 20 átomos de C, y preferiblemente de 8 a 14 átomos de C, especialmente ácido dicarboxílico mononuclear que lleva grupos carboxilo en posición meta o para, y cuando menos un ácido dicarboxílico alifático saturado que contiene de 5 a 20 átomos de C, y con preferencia de 6 a 12 átomos de C siendo la proporción del ácido dicarboxílico alifático y respectivamente de los ácidos dicarboxílicos del 10 al 90% molar, con preferencia del 30 al 70%, o bien mezclas de los correspondientes derivados de ácido dicarboxílico.

45

50

Las diaminas m-xililendiamina y p-xililendiamina, necesarias para la obtención de las poliamidas según la invención, pueden obtenerse por hidrogenación de dinitrilo de ácido isftotálico y respectivamente de dinitrilo de ácido tereftálico.

55

Como ácidos dicarboxílicos aromáticos que pueden ser transformados juntamente con ácidos dicarboxílicos alifáticos con m-xililendiamina y respectivamente mezclas de cuando menos el 50% molar, y con preferencia cuando menos el 65% molar, de m-xililendiamina y p-xililendiamina, son adecuadas las que tienen de 7 a 20 átomos de C, con preferencia de 8 a 14 átomos



60 de C, o mezclas de estos ácidos dicarboxílicos. Son particularmente adecuados los ácidos dicarboxílicos mononucleares que llevan grupos carboxilo en posición meta o para, ante todo el ácido isoftálico, el ácido tereftálico o mezclas de ácido isoftálico y de ácido tereftálico.

65 Otros ventajosos ejemplos de ácidos dicarboxílicos aromáticos para emplear según la invención son el ácido 2,5-piridindicarboxílico, el ácido 4,4'-difenildicarboxílico, el ácido 1,4-naftalindicarboxílico, el ácido 1,5-naftalindicarboxílico, el ácido 2,6-naftalindicarboxílico, y el ácido 4,4'-  
70 difenilsulfondicarboxílico.

También pueden emplearse mezclas de los ácidos dicarboxílicos aromáticos, y especialmente mezclas de ácido 4,4'-difenilsulfondicarboxílico y de ácido isoftálico.

75 Como ácidos dicarboxílicos alifáticos que son transformados juntamente con ácidos dicarboxílicos aromáticos con m-xililendiamina y respectivamente mezclas de m-xililendiamina y p-xililendiamina, son adecuados los que tienen de 5 a 20 átomos de C, y con preferencia de 6 a 12 átomos de C, ante todo el ácido adipínico. Otros ventajosos ejemplos de ácidos  
80 dicarboxílicos alifáticos para emplear según la invención son el ácido 2-metilglutárico, el ácido 2-metilglutárico, el ácido pimélico, el ácido suberínico, el ácido azelaico, el ácido sebácico y el ácido 1,10-decandicarboxílico.

También pueden emplearse mezclas de los ácidos di-



85 carboxílicos alifáticos.

La obtención de las poliamidas según la invención se verifica por procedimientos conocidos, creados para la obtención de polihexametilenadipamida. Las diaminas y los ácidos dicarboxílicos, eventualmente con adición de agua y/o  
90 de ácido acético, son cargados en un autoclave de acero sin óxido. A veces, es conveniente hacer previamente las sales de las diaminas y de los ácidos dicarboxílicos. Los componentes son calentados, agitando, a 200 - 250º C. aproximadamente. Luego, se descarga el vapor de agua y se eleva la temperatura hasta 260 - 300º C. aproximadamente. A esta temperatura,  
95 se agita durante 30 minutos aproximadamente en corriente de nitrógeno. Por fin, se evacúa y se sigue condensando ulteriormente hasta que la poliamida ha alcanzado el peso molecular deseado.

100 A menudo, es ventajoso añadir un exceso de hasta el 5% en peso, y preferiblemente del 0,5 - 2% en peso, de m-xililendiamina y respectivamente de la mezcla de m-xililendiamina y p-xililendiamina, para compensar las pérdidas debidas a la destilación de xililendiaminas en la policondensación.

105 Las poliamidas pueden también ser obtenidas de m-xililendiamina y respectivamente de una mezcla de m-xililendiamina y p-xililendiamina y de halogenuros ésteres, nitrilos o amidas de ácido dicarboxílico, por procedimientos conocidos.



110

Se obtienen poliamidas de pesos moleculares particularmente elevados y de buenas propiedades mecánicas si se condensan ulteriormente las poliamidas obtenidas en autoclave de agitador en una ulterior fase del procedimiento, y con preferencia en una prensa de extrusión de doble tornillo sin fin y bajo vacío.

115

Las poliamidas según la invención de la fórmula general

$R_3 \left[ \text{HN-R}_1\text{-NH-CO-R}_2\text{-CO} \right]_x R_4$  - donde representan

$R_1$  un resto de m-xilileno, sustituido en 0 a 50% molar, y con preferencia de 0 a 35% molar por un resto de p-xileno,

120

$R_2$  cuando menos un resto de hidrocarburo aromático bivalente existente en distribución estadística en la macromolécula, con 5 a 18 átomos de C, con preferencia 6 a 12 átomos de C, especialmente mononuclear, enlazado en posición meta o para, y cuando menos un resto de hidrocarburo alifático saturado, existente también en distribución estadística en la macromolécula, que contiene de 3 a 18 átomos de C, y con preferencia de 4 a 10 átomos de C, siendo la proporción del resto alifático y respectivamente de los restos del 10 al 90% molar, y preferiblemente del 30 al 70% molar,

125

130

$R_3$  H o  $\text{OC-R}_2\text{COOH}$  y

$R_4$  OH o  $\text{NH-R}_1\text{-NH}_2$ , y donde

x indica el grado de la polimerización, sirviendo de medida de la misma la viscosidad específica reducida de la solu-



135 ción al 1% en fenol/tetracloroetano (en la relación ponderal 60:40) a 25º C., de 1,0 - 2,5 dl/g, y con preferencia 1,5 a 2,0 dl/g

se distinguen por su elevada transparencia, buena resistencia a los choques y buenas propiedades dieléctricas, siendo  
140 extraordinariamente adecuadas para su elaboración por el procedimiento de moldeo por inyección. Poseen temperaturas de transición de segundo orden generalmente superiores a 100º C. y pueden ser perfectamente elaboradas por el procedimiento de moldeo por inyección. Son adecuadas para la fabricación

145 de artículos moldeados por inyección que pueden ser empleados también con elevadas temperaturas. Algunas de las poliamidas según la invención, y especialmente las que contienen p-xililendiamina en combinación con ácido tereftálico, pueden cristalizar con un templado suficientemente largo a temperaturas superiores a la temperatura de transición de segundo orden, siendo entonces opacas. Pero estas poliamidas pueden ser  
150 elaboradas por el procedimiento de moldeo por inyección en cuerpos moldeados transparentes.

Son particularmente adecuadas las poliamidas de la  
155 fórmula anteriormente indicada en las que  $R_2$  representa una mezcla de restos p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> o/y m-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> y -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> distribuidos estadísticamente sobre la macromolécula.

Los cuerpos moldeados de las poliamidas según la invención son transparentes y poseen buenas propiedades die-



160 léctricas. Debido a sus elevadas temperaturas de transición de segundo orden, los cuerpos moldeados pueden ser utilizados todavía a temperaturas relativamente elevadas sin pérdida de sus buenas propiedades mecánicas.

165 Las poliamidas según la invención pueden ser empleadas en todos los casos en los que tienen importancia la transparencia y las buenas propiedades mecánicas a elevadas temperaturas. Pueden ser elaboradas, por ejemplo, en láminas, placas, tubos, revestimientos de cables y, de manera particularmente ventajosa, por moldeo por inyección, en piezas industriales.

170

Ejemplos

Se ejecutaron las mediciones de viscosidad en soluciones de 1 g de poliamida en 100 ml de fenol-tetracloroetano (en la relación ponderal de 60:40) a 25 $\pm$  C. Las temperaturas de transición de segundo orden fueron determinadas por termoanálisis diferencial a una velocidad de calentamiento de 4 $\pm$  C./min.

175

Ejemplo 1

180 Se cargaron en un autoclave de acero inoxidable 831 g de ácido tereftálico, 735 g de ácido adipínico, 1380 g de m-xililendiamina y 300 ml de agua. Después de eliminar el oxígeno con nitrógeno, se fundió en el autoclave cerrado y se agito 1 hora a 220 $\pm$  C. Luego, en el transcurso de 1 hora, se redujo la presión a la presión atmosférica y simultánea-

406375

- 9 -



185 mente se elevó la temperatura a 275 $\pm$  C. A esta temperatura,  
se agitó durante 30 minutos en corriente de nitrógeno. Lue-  
go, se redujo la presión a 0,3 mm de Hg. La masa de fusión  
fue agitada durante 30 minutos en estas condiciones de tem-  
peratura y de presión. Se obtuvo una poliamida transparente  
190 de una viscosidad específica reducida de 1,9 dl/g. La tem-  
peratura de transición de segundo orden del producto se en-  
contraba a 113 $\pm$  C.

Con este material, se inyectaron en una prensa de  
moldeo por inyección placas de 60 x 60 x 2 mm. La temperatu-  
ra del tornillo sin fin era de 295 $\pm$  C. y la temperatura de  
195 moldeo de 60 $\pm$  C.

La resistencia a los choques de las placas fue so-  
metida a prueba mediante un ensayo de caída, para lo cual se  
sometieron las placas a una sollicitación de choque dejando  
caer verticalmente un martillo, desde distintas alturas  
200 sobre las placas montadas en un bastidor. La punta del mar-  
tillo percusor era una media bola de un radio de 10 mm. El  
peso del martillo era de 1 kg. Por cada altura, se sometieron  
a ensayo 10 placas. Con una altura de caída de 75 cm, la ener-  
gía del golpe fue suficiente para romper el 20% de las placas.  
205

Ejemplo comparativo del Ejemplo 1

Con 831 g de ácido isoftálico, 831 g de ácido te-  
reftálico, 1380 g de m-xililendiamina y 300 ml de agua, se  
produjo una poliamida por el procedimiento descrito anterior-



210

mente. La poliamida obtenida tenía una viscosidad específica reducida de 2,0 dl/g.

215

Se elaboró el material de la manera anteriormente descrita y se sometió a ensayo. Ya con una altura de caída de 25 cm, la energía del golpe bastó para romper el 20% de las placas.

Ejemplo 2

220

Con 831 g de ácido isoftálico, 735 g de ácido adipínico, 1380 g de m-xililendiamina y 300 ml de agua, se produjo, por el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, una poliamida. El producto obtenido tenía una viscosidad específica reducida de 1,81 dl/g. La temperatura de transición de segundo orden de la poliamida transparente era de 120 $\pm$  C.

Ejemplo 3

225

Con 831 g de ácido tereftálico, 735 g de ácido adipínico, 966 g de m-xililendiamina, 414 g de p-xililendiamina y 300 ml de agua, se produjo una poliamida por el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. La poliamida opaca obtenida tenía una viscosidad específica reducida de 2,3 dl/g. La temperatura de transición de segundo orden del producto era de 123 $\pm$  C. La poliamida opaca fue inyectada, en una prensa de moldeo por inyección, en placas transparentes de 60 x 60 x 2 mm. La temperatura del tornillo sin fin era de 295 $\pm$  C. y la temperatura del molde de 60 $\pm$  C.

230

Ejemplo 4

406375



235 Con 831 g de ácido isoftálico, 735 g de ácido adipínico, 966 g de m-xililendiamina, 414 g de p-xililendiamina y 300 ml de agua, se produjo una poliamida por el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. La poliamida transparente obtenida tenía una viscosidad específica reducida de 2,33 dl/g.

240 La temperatura de transición de segundo orden era de 119 $\pm$  C.

Ejemplo 5

245 Con 1162 g de ácido isoftálico, 438 g de ácido adipínico, 966 g de m-xililendiamina, 414 g de p-xililendiamina y 300 ml de agua, se produjo una poliamida por el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. El producto transparente obtenido tenía una viscosidad específica reducida de 2,1 dl/g. La temperatura de transición de segundo orden era de 142 $\pm$  C.

Ejemplo 6

250 Con 498 g de ácido tereftálico, 1219 g de ácido suberínico, 1375 g de m-xililendiamina y 300 ml de agua, se produjo una poliamida por el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. El producto transparente obtenido tenía una viscosidad específica reducida de 1,93 dl/g. La temperatura de transición de segundo orden de la poliamida era de 134 $\pm$  C.

255 Ejemplo 7

Con 831 g de ácido tereftálico, 941 g de ácido aze-laico, 976 g de m-xililendiamina, 418 g de p-xililendiamina y 300 ml de agua, se produjo una poliamida por el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. La poliamida transparente obteni-



260 da tenía una viscosidad específica reducida de 2,43 dl/g  
y una temperatura de transición de segundo orden de 108 $\pm$  C.

Ejemplo 8

265 Con 831 g de ácido tereftálico, 1011 g de ácido  
sebáico, 976 g de m-xililendiamina, 418 g de p-xililendia-  
mina y 300 ml de agua, se produjo una poliamida por el pro-  
cedimiento descrito en el Ejemplo 1. La poliamida transpa-  
rente obtenida tenía una viscosidad específica reducida de  
2,38 dl/g. La temperatura de transición de segundo orden del  
producto era de 106 $\pm$  C.

270 Ejemplo 9

275 Con 919 g de ácido 4,4'-difenilsulfón dicarboxílico,  
1023 g de ácido adipínico, 1375 g de m-xililendiamina y 300  
ml de agua, se produjo una poliamida por el procedimiento des-  
crito en el Ejemplo 1. La poliamida transparente obtenida te-  
nía una viscosidad específica reducida de 1,68 dl/g. La tem-  
peratura de transición de segundo orden del producto era de  
102 $\pm$  C.

Ejemplo 10

280 Con 613 g de ácido 4,4'-difenilsulfondicarboxílico,  
1169 g de ácido adipínico, 976 g de m-xililendiamina, 418 g  
de p-xililendiamina y 300 ml de agua, se produjo una poliamida  
por el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. La poliamida  
transparente obtenida tenía una viscosidad específica reduci-  
da de 1,87 dl/g. La temperatura de transición de segundo or-



285 den era de 103<sup>o</sup> C.

Esta patente de invención se corresponde a la de-  
positada en Alemania (Republica Federal Alemana) con el núm  
P 21 45 260.8 y tiene la prioridad de fecha 10 de septiembre  
de 1971 por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vi-  
290 gente Estatuto sobre la Propiedad Industrial y del artículo  
4<sup>o</sup> del Convenio de la Unión de Paris.

REIVINDICACIONES  
=====

1).- Procedimiento para la obtencion de poliamidas  
transparentes por policondensación de manera en sí conocida y  
295 en condiciones corrientes, de diaminas y de ácidos dicarboxí-  
licos, y respectivamente de sus halogenuros, ésteres, nitrilos  
o amidas ácidos, caracterizado por emplearse :

- 300 a) m-xililendiamina o mezclas de p-xililendiamina y cuando  
menos un 50% molar, y preferiblemente cuando menos un  
65% molar, de m-xililendiamina, y
- b) mezclas de cuando menos un ácido dicarboxílico aromáti-  
co, que contiene de 7 a 20 átomos de C, con preferencia  
de 8 a 14 átomos de C, especialmente ácido dicarboxílico  
mononuclear que lleva grupos carboxilo en posición meta  
305 o para, y cuando menos un ácido dicarboxílico alifático  
saturado que contiene de 5 a 20 átomos de C, y con pre-  
ferencia con 6 a 12 átomos de C, siendo la proporción  
del ácido dicarboxílico alifático y respectivamente de  
los ácidos dicarboxílicos de 10 a 90% molar, y preferi-

*Rg*

406375

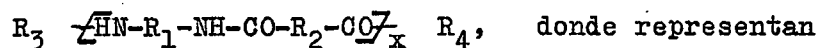


310 blemente de 30 a 70% molar, o mezclas de los correspondientes derivados de ácido dicarboxílico.

2).- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por emplearse como ácido dicarboxílico aromático ácido tereftálico o ácido isoftálico, o una mezcla de ácido tereftálico y de ácido isoftálico.

3).- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de emplearse como ácido dicarboxílico aromático ácido 4,4'-difenilsulfondicarboxílico o mezclas de ácido 4,4'-difenilsulfondicarboxílico y de ácido isoftálico.

4).- Poliamidas de la fórmula general



$R_1$  un resto de m-xilileno, sustituido en un 0 a 50% molar, con preferencia en un 0 a 35% molar, por un resto de p-xilileno,

325  $R_2$  cuando menos un resto de hidrocarburo aromático bivalente, especialmente mononuclear, enlazado en posición meta o para, distribuido estadísticamente sobre la macromolécula, que contiene de 5 a 18 átomos de C, y preferiblemente de 6 a 12 átomos de C, y cuando

330 menos un resto de hidrocarburo alifático saturado, distribuido también estadísticamente en la macromolécula, que contiene de 3 a 18 átomos de C, y con preferencia de 4 a 10 átomos de C, siendo la proporción del resto alifático y respectivamente de los restos alifáticos del

Re



335 10 al 90% molar, y con preferencia del 30 al 70% molar.

$R_3$  H u  $OC-R_2-COOH$  y

$R_4$  OH o  $NH-R_1-NH_2$ , y donde

x indica el grado de la polimerización, siendo la medida de la misma la viscosidad específica reducida de la solución

340 al 1% en fenol/tetracloroetano (en la relación ponderal de 60:40) a 25 $\pm$  C., 1,0 a 2,5 dl/g, y con preferencia 1,5 a 2,0 dl/g.

345 5).- Poliamidas según la reivindicación 4), caracterizadas por representar  $R_2$  una mezcla de restos p- $C_6H_4$  o/y m- $C_6H_4$  y  $\rightarrow(OH_2)_4$  distribuidos estadísticamente sobre la macro molécula.

6).- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIAMIDAS TRANSPARENTES"

350 Esta memoria consta de 15 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 4 de septiembre de 1972

Ry