

408487



408487

Int. Cl.: C08G

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

a favor de

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT vormalis Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt/Main (Republica Federal Alemana) por: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE POLIAMIDAS TRANSPARENTES"

Memoria Descriptiva

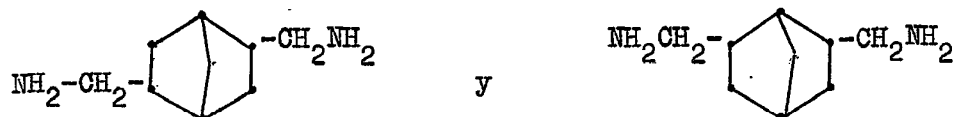
5      Hace mucho que se conocen poliamidas constituidas por diaminas alifáticas y ácidos dicarboxílicos. Muchas poliamidas son cristalinas. Los productos cristalinos no pueden ser empleados para ninguna aplicación en la que se requiera transparencia. Otras poliamidas son amorfas. Se funden a una temperatura relativamente baja y poseen bajas temperaturas de solidificación. Estas poliamidas pueden ser elaboradas perfectamente en láminas, cintas, placas, tubos, re-

408487



10 vestimientos de cables y varias piezas moldeadas por inyección. Sin embargo, debido a sus bajas temperaturas de solidificación, las poliamidas pueden ser empleadas sólo a bajas temperaturas, lo cual, naturalmente, limita mucho su utilidad.

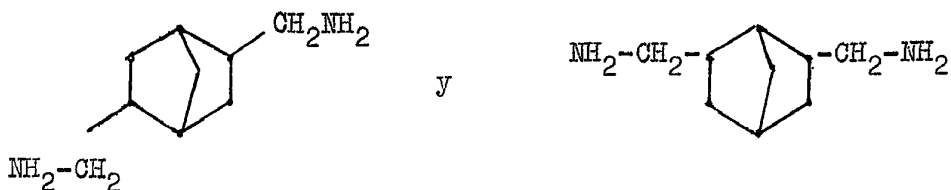
15 En las Patentes USA 2.666.748 y 2.666.780, se describen dos poliamidas de diaminas isómeras de las fórmulas



20 y de ácido adipínico y respectivamente ácido tereftálico. Ambas poliamidas son transparentes y poseen temperaturas de solidificación relativamente elevadas. Debido a su tenacidad mínima, sin embargo, estas poliamidas pueden ser utilizadas sólo de manera muy limitada.

25 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 derivados formadores de amidas, de manera en sí conocida y en condiciones corrientes, caracterizado por el hecho de que se emplean:

30 a) mezclas de bis-aminometil-norbornanos isómeros de las fórmulas

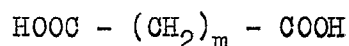


- 35 b) uno o varios ácido(s) dicarboxílico(s) alifático(s) o cicloalifático(s) con 2 a 20 átomos de carbono o ácido(s) dicarboxílico(s) aromático(s) con 7 a 20 átomos de carbono o mezclas de tales ácidos, así como
- 40 c) una o varias diamina(s) alifática(s) o cicloalifática(s) con 2 a 20 átomos de carbono o diamina(s) aromática(s) con 6 a 20 átomos de carbono, o diamina(s) aromático-alifática(s) con 7 a 20 átomos de carbono, o mezclas de tales diaminas, o
- 45 d) uno o varios ácido(s) aminocarboxílico(s) y respectivamente su(s) lactama(s) o una o varias de las diaminas mencionadas bajo c) y uno o varios ácido(s) aminocarboxílico(s) y respectivamente su(s) lactama(s).

50 Los bis-aminometil-norbornanos empleados para la obtención de las poliamidas según la invención pueden obtenerse de manera sencilla partiendo de materias primas baratas, por ejemplo como se describe en las Patentes USA núms 2.666.748, 2.666.780 y 3.143.570.



Como ácidos dicarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos, se emplean los que tienen de 2 a 20 átomos de C. Ante todo, son adecuados como ácidos dicarboxílicos alifáticos los compuestos de la fórmula general



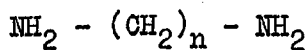
en la que m representa un número entero de 0 a 10, como ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos los ácidos 1,3-ciclopentanedicarboxílicos estéreoisómeros, los ácidos 1,3- y 1,4-ciclohexandicarboxílicos y los ácidos 4,4'-diciclohexil-dicarboxílicos. Es particularmente adecuado el ácido adipínico.

Como ácidos dicarboxílicos aromáticos, se emplean los que tienen de 7 a 20, con preferencia de 8 a 15, átomos de C, por ejemplo los ácidos dicarboxílicos mononucleares de las serie del benceno, el ácido 3,5-pirindicarboxílico, los ácidos 1,4-, 1,5- y otros ácidos naftalindicarboxílicos, el ácido 4,4'-difenildicarboxílico, los ácidos difenilsulfondicarboxílicos y los ácidos benzofenondicarboxílicos, especialmente el ácido tereftálico y el ácido isoftálico.

También pueden emplearse mezclas de dos o más de los ácidos dicarboxílicos mencionados.

Como diaminas alifáticas y cicloalifáticas se emplean las que tienen de 2 a 20 átomos de C.

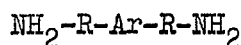
Son adecuadas como diaminas alifáticas, ante todo, los compuestos de la fórmula



donde n representa un número entero de 2 a 12, como diaminas cicloalifáticas los 1,3- y 1,4-bisaminometilciclohexanos estéreoisómeros, el trans-1,2-bis-aminometil-ciclobutano, -ciclopentano y -ciclohexano. Son particularmente adecuados la etilendiamina, hexametilendiamina y 2-metilpentametilendiamina.

Como diaminas aromáticas se emplean las diaminas con 6 a 20, con preferencia 6 a 15, átomos de C, y ante todo las diaminas mononucleares de la serie del benceno, los 4,4'-, 3,4'- y 3,3'-diaminodifenil y otros diaminodifenilos, diaminodifenilmetanos, diaminodifenilpropanos, diaminodifeniléter y diaminodifenilsulfonas, especialmente m- y p-fenilendiamina.

Como diaminas aromático-alifáticas, se emplean las que tienen de 7 a 20 átomos de C y de la fórmula general



donde R representa un enlace químico sencillo o grupos alquilo iguales o distintos con 1 a 8 átomos de C, y Ar representa un resto bivalente aromático, eventualmente sustituido en el alquilo, por ejemplo m- y p-xililendiamina, 2,5-dimetil-p-xililendiamina y 2,4-dimetil-m-xililendiamina.

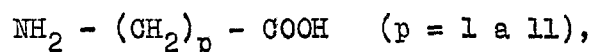


100 La cantidad máxima de diaminas que pueden condensarse simultáneamente sin que la poliamida pierda su transparencia depende del número de las diaminas añadidas y de su naturaleza.

105 Las diaminas alifáticas con esqueleto de carbono ramificado y las diaminas cuyo esqueleto de carbono contiene uno o varios restos cicloalifáticos pueden ser condensados en mayor cantidad que las que tienen un esqueleto de carbono recto o aromático. Además, puede condensarse una mezcla de distintas diaminas en cantidad superior a la de una diamina única.

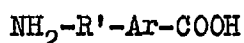
110 En general, es posible añadir hasta un 80% molar, y con preferencia un 50% molar (referido a la entera mezcla de diaminas) de otras diaminas sin que la poliamida pierda su transparencia.

115 Como ácidos aminocarboxílicos pueden emplearse los que tienen de 2 a 20 átomos de C, y ante todo compuestos de la fórmula general



especialmente el ácido aminopivalínico, el ácido  $\epsilon$ -aminocaprónico y el ácido omega-aminododecánico.

120 También pueden emplearse ácidos aminocarboxílicos aromáticos y respectivamente alifático-aromáticos de la fórmula



125 donde R' representa un enlace químico sencillo o un grupo alquileo con 1 a 8 átomos de C y Ar un resto aromático bivalente, eventualmente sustituido en el alquilo. Son particularmente preferidos el ácido m- y p-aminobenzoico.

También pueden emplearse mezclas de dos o más de estos ácidos aminocarboxílicos.

130 La cantidad máxima de ácidos aminocarboxílicos que pueden condensarse simultáneamente sin que la poliamida pierda su transparencia depende del número de los ácidos aminocarboxílicos añadidos y de su naturaleza.

135 Los ácidos aminocarboxílicos alifáticos con esqueleto de carbono ramificado y los ácidos aminocarboxílicos cuyo esqueleto de carbono contiene uno o varios restos cicloalifáticos pueden ser condensados en mayor cantidad que los que tienen un esqueleto de carbono de cadena recta o aromático. Además, puede condensarse una mezcla de distintos ácidos aminocarboxílicos en mayor cantidad que un ácido aminocarboxílico individual.

140 En general, es posible añadir hasta un 80% en peso y preferiblemente un 60% en peso (referido a la mezcla total de las materias iniciales) de ácidos aminocarboxílicos, sin que la poliamida pierda su transparencia.

145 Las poliamidas según la invención pueden obtenerse de manera conocida por condensación en estado de fusión.



150 Se cargan la mezcla de diaminas y los ácidos dicarboxílicos en cantidades estequiométricas, o en cantidades aproximadamente estequiométricas, eventualmente con adición de agua y/o ácido acético, o también las sales de las diaminas y de los ácidos dicarboxílicos y una adición de ácidos aminocarboxílicos o sus lactamas, en un autoclave con agitador, se funde, se descarga después de algún tiempo el vapor de agua, se agita durante algún tiempo en corriente de gas inerte y se sigue luego condensando en vacío, hasta alcanzar el peso molecular deseado.

160 Las viscosidades específicas reducidas de las poliamidas tienen que encontrarse entre 0,5 dl/g y 4 dl/g (medidas en soluciones de 1 g de poliamida en 100 ml de fenoltetracloroetano (en la relación ponderal 3:2) a 25<sup>o</sup> C.), y con preferencia entre 1 dl/g y 2,5 dl/g.

165 En la condensación en estado de fusión, se pueden también emplear derivados formadores de amidas de las materias primas : por ejemplo, en lugar de los ácidos dicarboxílicos, sus ésteres o amidas, en lugar de las diaminas, sus amidas o isocianatos, y respectivamente, en lugar de los ácidos aminocarboxílicos, sus lactamas.

170 Las poliamidas según la invención son ampliamente transparentes y poseen temperaturas de solidificación relativamente elevadas. Los distintos componentes de la mezcla de diaminas influyen en las propiedades de las poliamidas de



modo que no se verifica cristalización alguna. Por otra parte, los distintos componentes de dicha mezcla de diaminas no tienen el indeseable efecto de deprimir demasiado las temperaturas de solidificación de las poliamidas según la invención, lo cual no deja de ser sorprendente.

Algunas de las poliamidas según la invención, por ejemplo la poliamida obtenida de la mezcla de diaminas según la invención y de ácido tereftálico con adición de 70% en peso de épsilon-caprolactama (referido a la mezcla total de las materias primas), se ponen turbias, al enfriar lentamente en la masa de fusión, por una pequeña cristalización. Sin embargo, también con ellas se obtienen cuerpos moldeados transparentes si se vela por un rápido enfriamiento a temperaturas inferiores a las temperaturas de vitrificación después del moldeo termoplástico, por ejemplo inyectando con prensas de moldeo por inyección en moldes fríos.

Las poliamidas según la invención pueden ser empleadas en todos los casos en los que tienen importancia la transparencia y las buenas propiedades mecánicas y eléctricas a temperaturas relativamente elevadas.

Las poliamidas pueden ser elaboradas, por ejemplo, en láminas, placas, tubos, revestimientos de cables y, mediante moldeo por inyección, en piezas industriales.

Los artículos moldeados de las poliamidas según la invención poseen resistencias mejoradas a los choques.



En los Ejemplos siguientes, se realizaron las mediciones de la viscosidad a 25 $\pm$  C. en soluciones de 1 g de poliamida en 100 ml de fenol-tetracloroetano (en la relación ponderal 60:40). Las temperaturas de solidificación fueron determinadas por termoanálisis diferencial con una rapidez de calentamiento de 4 $\pm$  C./minuto.

Ejemplo 1

205 Para la obtención de las sales, se calientan :  
A : 154,26 g de mezclas de bis-aminometilo-norbornano y 166,13 g de ácido isoftálico  
B : 116,21 g de 2-metilpentametilendiamina y 166,13 g de ácido tereftálico,

210 cada vez con 2 l. de etanol, durante 1 hora, hasta la ebullición, se añade lentamente agua hasta que se han formado soluciones claras, se extrae el disolvente en vacío de chorro de agua y se seca durante 12 horas en un armario secador.

215 Para la policondensación, se cargan 200 g de la sal A y 100 g de la sal B en un autoclave, se elimina el aire con nitrógeno, se evacúa y se cierra el autoclave. Se funde a 280 $\pm$  C., se agita durante 30 minutos a esta temperatura, se descarga la presión en el transcurso de 1 hora, se conduce el nitrógeno a través del aparato y se agita durante 1 hora. A continuación, se evacúa a 0,1 Torr. y se agita durante 1 hora a  
220 280 $\pm$  C.

La poliamida es transparente y posee una viscosidad



específica reducida de 1,2 dl/g. Su temperatura de solidificación es de 173º C.

225 Ejemplo 2

Como en el Ejemplo 1, se condensan a 280º C. 200 g de la sal A según el Ejemplo 1 y 50 g de épsilon-caprolactama.

230 La poliamida es transparente y posee una temperatura de solidificación de 166º C. La viscosidad específica reducida es de 1,5 dl/g.

Ejemplo 3

235 Como se describe en el Ejemplo 1, se produce la sal C con 154,26 g de mezcla de bis-aminometil-norbornano y 166,13 g de ácido tereftálico y se condensan 100 g de la sal y 50 g de épsilon-caprolactama a 280º C., como se describe en el Ejemplo 1.

240 La poliamida es transparente y posee una viscosidad específica reducida de 2,2 dl/g y una temperatura de solidificación de 140º C.

Ejemplo 4

Como se describe en el Ejemplo 1, se condensan 100 g de la sal C (Ejemplo 3) y 70 g de épsilon-caprolactama a 280º C.

245 La poliamida es transparente y posee una viscosidad específica reducida de 2,1 dl/g y una temperatura de solidificación de 125º C.



1972

Ejemplo 5

250 Como se describe en el Ejemplo 1, se condensan  
100 g de la sal C (Ejemplo 3) y 90 g de épsilon-caprolac-  
tama a 280 $\pm$  C.

La poliamida es transparente y posee una viscosi-  
dad específica reducida de 1,9 dl/g y una temperatura de so-  
lidificación de 113 $\pm$  C.

255 Ejemplo 6

Como se describe en el Ejemplo 1, se condensan 100  
g de la sal C (Ejemplo 3) y 233 g de épsilon-caprolactama a  
280 $\pm$  C.

260 La poliamida es turbia y posee una viscosidad es-  
pecífica reducida de 2,0 dl/g y una temperatura de solidifi-  
cación de 68 $\pm$  C.

Mediante rápido enfriamiento de una carga parale-  
la, después de la condensación, se obtuvo un producto trans-  
parente.

265 Esta patente de invención se corresponde a la de-  
positada en Alemania (Republica Federal Alemana) con el núm  
P 21 56 723.7 y tiene la prioridad de fecha 16 noviembre de  
1971 por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vigen-  
te Estatuto sobre la Propiedad Industrial y del artículo 4 $\pm$   
270 del Convenio de la Unión de Paris.

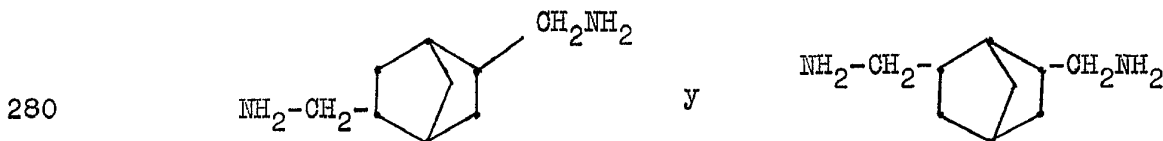


1972

REIVINDICACIONES

275 1).- Procedimiento de obtención de poliamidas transparentes por policondensación de diaminas y de ácidos dicarboxílicos, y respectivamente de sus derivados formadores de amidas, de manera en sí conocida y en condiciones corrientes, caracterizado por emplearse :

a) mezclas de bis-aminometil-norbornanos isómeros de las fórmulas



b) uno o varios ácido(s) dicarboxílico(s) alifático(s) o cicloalifático(s) con 2 a 20 átomos de carbono o ácido(s) dicarboxílico(s) aromático(s), como 7 a 20 átomos de carbono o mezclas de tales ácidos.

285 así como

c) una o varias diamina(s) alifática(s) o cicloalifática(s) con 2 a 20 átomos de carbono o diamina(s) aromática(s) con 6 a 20 átomos de carbono o diamina(s) aromático-alifática(s) con 7 a 20 átomos de carbono, o mezclas de tales

290 diaminas,

o bien

408487

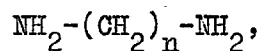


- 14 -

d) uno o varios ácido(s) aminocarboxílico(s) y respectivamente su(s) lactama(s) o bien una o varias de las diaminas mencionadas bajo e) y uno o varios ácido(s) aminocarboxílico(s), y respectivamente su(s) lactama(s).

2).- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por emplearse como ácido(s) dicarboxílico(s) ácido tereftálico, ácido isoftálico o ácido adipínico o una mezcla de cuando menos dos de estos ácidos.

3).- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por emplearse una o varias diamina(s) de la fórmula general



donde n es un número entero comprendido entre 2 y 12 o 2-metilpentametilendiamina.

4).- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por emplearse épsilon-caprolactama como derivado del ácido aminocarboxílico.

5).- "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE POLIAMIDAS TRANSPARENTES".

MM

408487



Esta memoria constá de 15 hojas foliadas y meca-  
nografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 10 de noviembre de 1.972