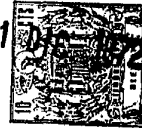


10-5-76

409198



PATENTE DE INVENCION

Le A 14 085-5p.

**409 198**

Int. Cl.: <u>C08G</u>

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COPOLIAMIDAS  
TRANSPARENTES.--

-----

*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en  
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.--

-----

La presente invención se refiere a copoliamidas transparentes, termoplásticamente estructurables, así como a procedimientos para su obtención a partir de bis-(4-aminociclohexil)-metano, ácido isoftálico y/o ácido tereftálico en conjunción con  $\epsilon$ -caproláctama.

5.

409 198



5. Las poliamidas de bis-(4-aminociclohexil)-metano y ácidos dicarboxílicos aromáticos o alifáticos ya se han descrito repetidas veces. Desgraciadamente las poliamidas de bis-(4-amino-ciclohexil)-metano y los ácidos dicarboxílicos aromáticos, tales como el ácido isoftálico (patente US Nr. 2 696 482) o ácido tereftálico (patente US Nr. 2 516 585) son de difícil procesamiento por moldeo debido a su elevada viscosidad en fusión, mientras que las poliamidas de bajo punto de fusión de ácido dicarboxílicos alifáticos, tales como ácido adípico (patente US Nr. 2 585 163) no son transparentes o muestran tendencia hacia una cristalización ulterior y por lo tanto hacia el enturbiamiento.

10. Las copoliamidas de bis-(4-amino-ciclohexil)-metano, ácidos dicarboxílicos y ulteriores componentes formadores de poliamida, tales como poliamidas de bis-(4-amino-ciclohexil)-metano, ácido adípico, hexametilén diamina y  $\epsilon$ -caprolactama, si bien son transparentes, resultan extremadamente inestables a los disolventes, forman esfereolitas con enturbiamiento y muestran un flujo frío considerable.

15. También las copoliamidas transparentes descritas en DOS Nr. 1 933 395 preparadas a partir de mezclas de bis-(4-amino-ciclohexil)-metano, hexametilendiamina, ácido isoftálico y ácido tereftálico en proporciones de mezcla determinadas tienen puntos de reblandecimiento muy bajos y por lo tanto una estabilidad dimensional al calor, muy reducida.

20. Mientras las poliamidas de bis-(4-amino-ciclohexil)-metano y ácido adípico no suministran productos transparentes, las poliamidas descritas en DOS 1 595 354 a base de bis-(4-amino-ciclohexil)-propano tienen menos tendencia a la cristalización. La elaboración termoplástica de éstas po-

25.

30.

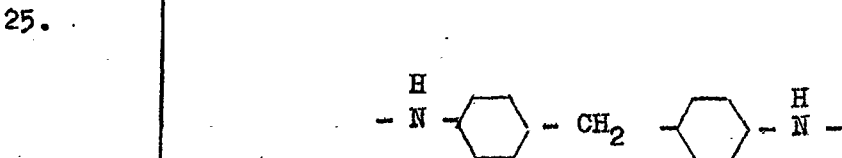


5. liamidas no solo se dificulta considerablemente debido a los elevados puntos de reblandecimiento tanto en las poliamidas, que se componen de bis-(4-amino-ciclohexil)-propano y ácidos dicarboxílicos alifáticos, cuanto en las poliamidas que se componen de bis-(4-amino-ciclohexil)-metano y ácido dicarboxílicos aromáticos. Mediante adición de otros productos de partida formadores de poliamida, tales como  $\epsilon$ -caprolactama, si bién se mejora la elaboración de las poliamidas, pequeñas cantidades de aditivos conducen ya a poliamidas solubles, de manera que éstas copoliamidas son extraordinariamente inestables ante los disolventes.

10. Sorprendentemente se ha descubierto ahora que las copoliamidas bis-(4-amino-ciclohexil)-metano, ácido isoftálico y/o ácido tereftálico y  $\epsilon$ -caprolactama no poseen los inconvenientes mencionados. Los productos se pueden elaborar por procesos termoplásticos a artículos transparentes de elevada estabilidad dimensional al calor y elevada resistencia a los disolventes orgánicos.

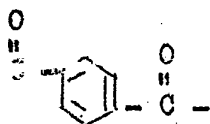
15. El objeto de la invención son por lo tanto copoliamidas transparentes, termoplásticamente moldeables, con una viscosidad en solución relativa de, como mínimo, 1,5, compuestas de

20. 1) un 70 a 35 % en peso de cantidades equimolares de unidades amino (a) de fórmula general:

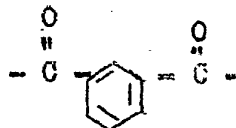


30. de unidades dicarboxílicas aromáticas (b) de fórmula general:

409 198



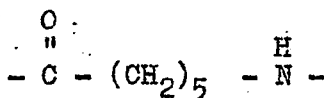
6



5.

y

2) un 30 a 65 % en peso de unidades de lactama (c) de fórmula general:



10.

Copoliamidas especialmente preferentes, según la presente invención, son las copoliamidas compuestas de un 60 a 70 % en peso de cantidades equimolares de unidades (a) y de unidades de ácido isoftálico y un 30 a 40 % en peso de unidades (c).

15.

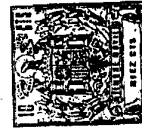
Las copoliamidas se caracterizan en especial por su elevada rigidez, además de por su transparencia. Copoliamidas asimismo preferentes son las copoliamidas compuestas de un 45 a 55 % en peso de cantidades equivalentes de unidades (a) y de una mezcla de unidades de ácido dicarboxílico (b) compuesto de un 60 a 80 % en peso de unidades de ácido tereftálico y de un 20 a 40 % en peso de unidades de ácido isoftálico y un 45 a 55 % en peso de unidades (c), caracterizándose éstas poliamidas por su tenacidad además de por su transparencia. También son preferentes las copoliamidas compuestas de un 35 a 50 % en peso de cantidades equivalentes de unidades (a) y de unidades de ácido tereftálico y un 50 a 65 % en peso de unidades (c).

20.

25.

30.

Las poliamidas según la presente invención se caracterizan por su extraordinaria transparencia que se mantiene intacta incluso después de un prolongado almacenamien-



409 198

to de los artículos moldeados en agua caliente, al calentar los cuerpos moldeados en aire caliente o enfriar gradualmente después de la fusión.

5. Las poliamidas tienen una temperatura de transición de segundo orden, medido por análisis térmico diferencial, de al menos 100°C, de manera que en virtud de su estabilidad dimensional al calor los artículos moldeados se pueden emplear a elevadas temperaturas sin que pierdan rigidez.

10. Las poliamidas tienen una alta resistencia a los disolventes.

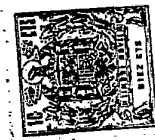
Las poliamidas se pueden obtener por policondensación en fusión tal y como se conoce para la policondensación de diaminas con ácidos dicarboxílicos.

15. En muchos casos se condensan previamente cantidades esencialmente equivalentes de bis-(4-amino-ciclohexil)-metano y ácido dicarboxílico junto con  $\epsilon$ -caprolactama, preferentemente en presencia de agua a temperaturas hasta unos 200°C bajo la presión de vapor natural del agua. A continuación se elimina la presión, y se continúa la condensación hasta completarla a temperaturas de hasta 320°C.

Es especialmente ventajoso si la diamina y el ácido dicarboxílico se emplean en forma de sus sales.

25. Sin embargo también se pueden emplear pequeños excesos en diamina para obtener así poliamidas de peso molecular especialmente alto.

30. En muchos casos se recomienda un método de obtención modificado según el cual los bis-(4-amino-ciclohexil)-metanos se disuelven en  $\epsilon$ -caprolactama fundida y la condensación se efectúa después de agregar el ácido dicarboxílico. Este procedimiento tiene especial preferencia en los casos



donde se emplea ácido tereftálico.

En lugar de los mismos ácidos dicarboxílicos también es posible emplear para la condensación derivados de los mismos, tales como ésteres de alquilo inferior o arilo.

5. Los ésteres de metilo y etilo son especialmente adecuados como ésteres de alquilo inferior para la reacción de condensación, mientras que los compuestos hidroxí de ésteres aromáticos, tales como ésteres de fenilo, se pueden emplear como ésteres diarílicos.

10. El bis-(4-amino-ciclohexil)-metano es una mezcla de isómeros compuesta preferentemente de isómeros trans-trans, cis-trans y hasta una proporción reducida de cis-cis. La mezcla de isómeros formada durante la hidrogenación de bis-(4-amino-fenil)-metano, con un punto de fusión superior a 30°C se emplea con preferencia para la reacción de condensación.

15. Las poliamidas pueden contener agentes auxiliares y aditivos, tales como materiales de carga, reguladores del peso molecular, estabilizadores contra el aire y el calor o agentes lubricantes y desmoldeadores, pudiéndose agregar éstas sustancias, antes, durante o después de la condensación.

20.

Ejemplo 1

Obtención de sales de bis-(4-amino-ciclohexil)-metano y ácido isoftálico.

25.

664,5 g de ácido isoftálico se suspenden en 4,42 litros de etanol a 85 %. A esta suspensión se gotea a 80°C, bajo agitación y en una atmósfera de nitrógeno, una solución de 841,5 g de bis-(4-amino-ciclohexil)-metano (p.f. 39 - 42°C) en 2,08 litros de etanol y en el plazo de dos horas.

30.

Al agregar la diamina se obtiene primeramente una solución

10:30:76



5. clara de la que, al seguir agregando diamina, cristaliza la sal. La mezcla de reacción se mantiene durante 1 hora bajo agitación a 70°C. Los cristales se separan por succión después de enfriar a temperatura ambiente y se lavan con etanol.
- Rendimiento 1461 g, lo que corresponde a un 97 % de la teoría.
- Punto de fusión: 262 - 264°C.
- Se condensan 8210 g de una sal de bis-(4-amino-ciclohexil)-metano y ácido isoftálico, 4000 g (35 % en peso referido a la poliamida) de *ε*-caprolactama y 3 litros de agua previamente en un recipiente de presión durante 1 hora a 100°C bajo presión normal. Después se calienta la mezcla de reacción bajo la presión normal del vapor de agua a 220°C.
10. Se elimina cuidadosamente la presión y simultáneamente se sigue aumentando la temperatura. La condensación está terminada después de otras 8 horas a una temperatura de 270°C.
15. La poliamida se hila como cerda, en agua, y se recorta. Después de secar se puede inyectar sin extracción previa a cuerpos moldeados transparentes.
20. La viscosidad en solución relativa del producto asciende a 2,60, medida en una solución al 1 % en m-cresol y 25°C en un viscosímetro de Ubbelohde.
25. El producto reblandece a unos 205°C. La temperatura de transición vítrea de la poliamida asciende a 153°C. Los cuerpos moldeados de éstas poliamidas son transparentes en gruesas capas. La transparencia se mantiene en agua hirviendo y también al enfriar lentamente la fusión de la poliamida. La poliamida es insoluble en metanol, tan solo se observa un reducido hinchamiento de los cuerpos moldeados al alma-
- 30.



cenarlos durante largo tiempo en metanol.

Ejemplo 2

5. Se calientan lentamente 21,03 g de bis-(4-amino-ciclohexil)-metano, 16,61 g de ácido isoftálico y 18,30 g (35 % referido a la poliamida) de  $\epsilon$ -caprolactama, en una atmósfera de nitrógeno a 270°C. Se forma así un producto de reacción sólido, en forma de sal, que vuelve a fundir a una temperatura del baño de unos 240°C. La fusión clara se condensa entonces bajo agitación durante 8 horas a 270°C.
10. Se obtiene una poliamida transparente con un punto de reblandecimiento de unos 200°C, la viscosidad en solución relativa asciende a 2,8. La poliamida es insoluble en metanol.

Ejemplo 3

15. Se calientan 21,03 g (0,1 mol) de bis-(4-amino-ciclohexil)-metano, 12,46 g (0,075 moles) de ácido tereftálico y 4,152 g (0,025 moles) de ácido isoftálico con 34,1 g (50 %, referido a la poliamida) de caprolactama bajo agitación en una atmósfera de nitrógeno en el plazo de 1 hora a 270°C. La condensación se termina después de otras 7 horas a 270°C. Se obtiene una poliamida transparente con una viscosidad en solución relativa de 3,09. Esta reblandece a 188°C. La poliamida tiene una temperatura de transición de segundo orden, según DTA, de 125°C. La recepción de agua de la poliamida asciende, después de un almacenamiento de 4 días en agua hirviendo, a un 9,8 %, la transparencia del producto se mantiene. La poliamida se mantiene sin disolver después de almacenarla en metanol durante 50 horas.
- 20.
- 25.

Ejemplo 4

30. Se introducen 2306 g de ácido tereftálico y 2945 g de bis-(4-amino-ciclohexil)-metano en 7147 g de  $\epsilon$ -capro-

409 198



5. lactama fundida a 80°C. La mezcla de reacción se calienta bajo agitación en una atmósfera de nitrógeno durante 5 horas a 270°C y se condensa durante otras 8 horas a ésta temperatura. Después se hila la poliamida como cerda en agua, se recorta y se seca. La poliamida se puede inyectar sin extracción previa a cuerpos moldeados transparentes. La viscosidad relativa en solución del producto asciende a 2,7 (c = 1,0 g/100 cc de m-cresol). La poliamida tiene una temperatura de transición de segundo orden de 100°C. Después de almacenar durante
10. 50 horas en metanol la poliamida no se disuelve.

- N O T A -

15. 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 Alemania, con fecha 2 de Diciembre de 1.971, bajo el número P 21 59 803.8; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que
20. conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita una Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE COPOLIAMIDAS TRANSPARENTES; caracterizándose por lo siguiente:

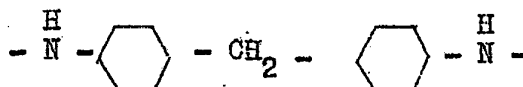
25. 1.- Procedimiento para la obtención de copoliámidas transparentes, terminadamente estructurables, con una viscosidad relativa en solución de 1,5 como mínimo, compuestas de un 70 a 35% en peso de cantidades equimolares unida

409 198



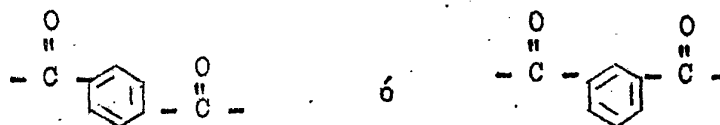
des amino (a) de fórmula general:

5.



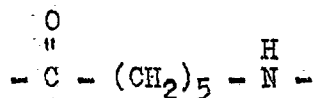
y de unidades de ácido dicarboxílico aromático (b) de fórmula general:

10.



y de un 31 a un 65 %, en peso, de unidades de lactama (c) de fórmula general:

15.



caracterizándose porque se condensa bis-(4-amino-ciclohexil)-metano y una cantidad sustancialmente equivalente de ácido isoftálico y/o ácido tereftálico en presencia de  $\epsilon$ -caprolactama.

20.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la condensación se efectúa inicialmente en presencia de agua a una temperatura hasta 200°C y después de completa a una temperatura hasta 320°.

25.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el bis-(4-amino-ciclohexil)-metano y el ácido isoftálico y/o ácido tereftálico se emplean en forma de sales de los mismos.

30.



- 11 -  
409 198



4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el bis-(4-amino-ciclohexil)-metano se disuelve en  $\epsilon$ -caprolactama fundida y la condensación se efectúa agregando el ácido isoftálico y/o ácido tereftálico.

5.

5.- Procedimiento para la obtención de copoliamidas transparentes, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

10.

Madrid,

1 DIC. 1972

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.-

J. GOMEZ ACEBO Y MODESTO

p. p. Firmados L. García Fernández