

Int. Cl. C.08G



413191

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

Memoria Descriptiva

5

Poliamidas a base de diaminas alifáticas y ácidos dicarboxílicos alifáticos son conocidas ya desde hace varias décadas. Estas poliamidas son, según su composición, o bien productos cristalinos con puntos de fusión elevados, o bien productos amorfos con temperaturas de fraguado relativamente bajas. Las poliamidas alifáticas cristalinas hallan aplicación en el moldeo por inyección. Las poliamidas alifáticas amorfas pueden ser transformadas bien en hojas, cintas, placas, tubos y piezas moldeadas por inyección. Ahora bien, de-



10 bido a las bajas temperaturas de fraguado de las poliamidas, unicamente pueden ser empleadas a temperaturas bajas, lo que naturalmente limita fuertemente su aprovechamiento.

15 Poliamidas a base de m-xililendiamina o mezclas de m-xililendiamina y p-xililendiamina con ácidos dicarboxílicos, han sido descritas en un cierto número de patentes. Las poliamidas descritas son en muchos casos cristalinas, y pueden ser transformadas en hilos. A partir de m-xililendiamina se pueden obtener con ácido pimélico o ácido azeláico poliamidas amorfas transparentes. Ahora bien, estas poliamidas adolecen del inconveniente de que sus temperaturas de fraguado son por lo general inferiores a 100° C; piezas moldeadas a base de estas poliamidas no pueden ser empleadas por lo tanto a temperaturas altas.

20

25 Es sabido asimismo que la m-xililendiamina forma con ácido isoftálico, así como con mezclas de ácido isoftálico y ácido tereftálico, poliamidas transparentes (patente estadounidense nº 2.766.222). Estas poliamidas tienen tan solo una pequeña resistencia al choque, que excluye su utilización para muchos campos de aplicación.

30 Ha sido descubierto ahora un procedimiento para obtener poliamidas transparentes mediante policondensación de diaminas y ácidos dicarboxílicos o respectivamente sus halogenuros, ésteres, nitrilos o amidas, de la manera en sí conocida y en condiciones usuales, procedimiento que está ca-



35 racterizado por el hecho de emplearse :

a.) una mezcla de

40 α) 50 a 100 % en moles, con preferencia 65 a 100 % en moles de m-xililendiamina, y 50 a 0% en moles, con preferencia 35 a 0 % en moles de p-xililendiamina, con relación a la suma de los componentes de xililendiaminas y

β) al menos una diamina alifática de cadena recta que contiene 4 a 20 átomos de carbono, con preferencia 6 a 12 átomos de carbono,

45 siendo la porción de diamina o diaminas alifáticas igual a 5 a 90% en moles, con preferencia 15 a 50% en moles, con relación a la suma de los componentes de diaminas α) y β) y

50 b) una mezcla de al menos un ácido dicarboxílico aromático que contiene 7 a 20 átomos de carbono, con preferencia 8 a 14 átomos de carbono; en especial ácidos dicarboxílicos mononucléicos que llevan grupos carboxílos en posición meta o para, y al menos un ácido dicarboxílico alifático saturado, que contiene 5 a 20 átomos de carbono, con preferencia 55 6 a 12 átomos de carbono, ascendiendo la porción del ácido o ácidos dicarboxílicos alifáticos a 10 a 90% en moles, con preferencia a 30 a 70% en moles, o bien una mezcla de los derivados correspondientes de los ácidos carboxílicos.

Las m-xililendiamina y p-xililendiamina precisas pa-



60 ra la obtención de las poliamidas conforme al invento, pueden obtenerse mediante hidrogenación de dinitrilo isoftálico o respectivamente dinitrilo tereftálico.

65 Como diaminas alifáticas de cadena recta a utilizar de acuerdo con el invento, pueden ser empleadas, por ejemplo : Tetrametilendiamina, pentametilendiamina, octametilendiamina o dodecametilendiamina. También pueden utilizarse mezclas de diaminas de cadena recta. de manera especialmente preferente se emplea hexametilendiamina.

70 Como ácidos dicarboxílicos aromáticos a utilizar de acuerdo con el invento, son apropiados los que llevan 7 a 20 átomos de carbono, con preferencia 8 a 14 átomos de carbono, o bien mezclas de tales ácidos dicarboxílicos. Especialmente apropiados son ácidos dicarboxílicos mononucléicos que llevan grupos carboxilos en posición meta o para, sobre
75 todo el ácido isoftálico o el ácido tereftálico, o bien mezclas de ácido isoftálico y ácido tereftálico.

Otros ejemplos ventajosos de ácidos dicarboxílicos aromáticos a emplear conforme al invento, son el ácido 2,5-piridindicarboxílico, el ácido 4,4'-difenildicarboxílico, el
80 ácido 1,4-naftalindicarboxílico, el ácido 1,5-naftalindicarboxílico, el ácido 2,6-naftalindicarboxílico y el ácido 4,4'-difenilsulfondicarboxílico.

También pueden ser empleadas mezclas de ácidos dicarboxílicos aromáticos, en especial de ácido 4,4'-difenilsulfondicarboxílico y ácido isoftálico.
85



90 Como ácidos dicarboxílicos alifáticos a utilizar de acuerdo con el invento, son apropiados los que contienen 5 a 20 átomos de carbono, con preferencia 6 a 12 átomos de carbono, sobre todo el ácido adipico. Otros ejemplos ventajosos de ácidos dicarboxílicos alifáticos a emplear conforme al invento son el ácido 2-metilglutárico, el ácido pimélico, el ácido suberínico, el ácido azeláico, el ácido sebácico o el ácido 1,10-decandicarboxílico.

95 También se pueden emplear mezclas de los ácidos dicarboxílicos alifáticos.

100 La obtención de las poliamidas conforme al invento se lleva a cabo por procedimientos conocidos, desarrollados para la preparación de polihexametilenadipamida. Las diamidas y ácidos dicarboxílicos se vierten en un autoclave de acero inoxidable, agregando eventualmente agua y/o ácido acético. A veces es conveniente obtener previamente las sales de las diaminas y los ácidos dicarboxílicos. Los componentes se calientan, agitando, hasta aproximadamente 200 a 250º C, eventualmente en una corriente de nitrógeno. Después se deja escapar el vapor de agua, y se eleva la temperatura hasta aproximadamente 260 a 300º C. A esta temperatura se agita durante unos 30 minutos en una corriente de nitrógeno. Finalmente se sigue condensando, eventualmente en el vacío, hasta que la poliamida ha alcanzado el peso molecular deseado.

110 Ha resultado sorprendente que las poliamidas confor-

413191



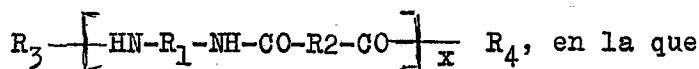
115 me al invento pueden fundirse en forma clara y transformarse en piezas moldeadas transparentes. Es una ventaja especial el que para la obtención de las poliamidas pueden emplearse monómeros baratos, que se obtienen técnicamente a gran escala, tales como, por ejemplo, hexametilendiamina y ácido adípico.

120 Frecuentemente es ventajoso emplear un exceso de hasta 5 % en peso, con preferencia de 0,5 a 2 % en peso, de xililendiamina o xililendiaminas, y de diamina o diaminas alifáticas, con relación a los ácidos dicarboxílicos, para así compensar pérdidas por destilación de diaminas en la policondensación.

125 En la obtención de las poliamidas se pueden emplear, en lugar de los ácidos dicarboxílicos, también sus derivados formadores de amidas, tales como halogenuros, ésteres, nitrilos o amidas de ácidos dicarboxílicos.

130 Poliamidas con pesos moleculares especialmente altos y buenas propiedades mecánicas se obtienen si las poliamidas conseguidas en el autoclave de agitación se condensan ulteriormente en otra operación, preferentemente en una prensa de extrusión de husillo doble y bajo vacío.

Las poliamidas conforme al invento, de la fórmula general



135 R₁ representa un radical m-xilileno presente en distribución

413191

26



140

145

150

155

160

estadística sobre la macromolécula y que en 0 a 50 % en moles, con preferencia 0 a 35 % en moles, está sustituido por un radical p-xilileno, y al menos un radical hidrocarburo alifático bivalente de cadena recta, que contiene 4 a 20 átomos de carbono, con preferencia 6 a 12 átomos de carbono, y distribuido asimismo estadísticamente sobre la macromolécula, siendo la porción del radical hidrocarburo alifático o de los radicales hidrocarburos alifáticos de 5 a 90% en moles, con preferencia de 15 a 50 % en moles, con relación a la suma de los radicales xililenos y radicales hidrocarburos alifáticos;

R_2 , al menos un radical hidrocarburo aromático bivalente, con 5 a 18 átomos de carbono, con preferencia 6 a 12 átomos de carbono, en especial mononucléico y ligado en posición meta o para, que se halla distribuido estadísticamente sobre la macromolécula, y al menos un radical hidrocarburo alifático bivalente saturado, con 3 a 18 átomos de carbono, con preferencia 4 a 10 átomos de carbono, existente asimismo en distribución estadística sobre la macromolécula, siendo la porción del radical alifático o respectivamente de los radicales alifáticos de 10 a 90% en moles, con preferencia de 30 a 70% en moles, con relación a la suma de los radicales aromáticos y alifáticos;

R_3 , H ó $OC-R_2-COOH$, y

R_4 , OH ó $NH-R_1-NH_2$, mientras que

413191

26



165 x indica el grado de la polimerización, ascendiendo la medida de la viscosidad específica reducida de la solución al 1 % en fenol/tetracloroetano (en la proporción en peso de 60 : 40) a 25 \pm C, a 1,0 a 2,5 dl/g, con preferencia a 1,5 a 2,0 dl/g,

se caracterizan por alta transparencia, buena resistencia al choque y buenas propiedades dieléctricas, y son excelentemente apropiadas para su transformación por el procedimiento de moldeo por inyección. Poseen temperaturas de fraguado de por lo general por encima de 100 \pm C y pueden transformarse bien por el procedimiento de moldeo por inyección. Son apropiadas para la elaboración de artículos moldeados por inyección, que pueden ser empleados también en el intervalo de temperaturas elevadas. Algunas de las poliamidas conforme al invento, en especial las que contienen p-xililendiamina en combinación con ácido tereftálico, pueden en un templado suficientemente largo cristalizar a temperaturas de por encima de la temperatura de fraguado, siendo entonces opacas. Pero también estas poliamidas pueden ser transformadas por el procedimiento de moldeo por inyección en piezas moldeadas transparentes, si la inyección se realiza en un molde suficientemente refrigerado.

185 Especialmente bien apropiadas son poliamidas de la fórmula indicada más arriba, en las que R₁ representa un radical m-CH₂-C₆H₄-CH₂-(m-xilileno), que eventualmente puede estar sustituido parcialmente por un radical p-xilileno, y un



radical $-(CH_2)_6$, mientras que R_2 representa un radical $p-C_6H_4$ ó/y un radical $m-C_6H_4$, y un radical $-(CH_2)_4$, estando estos radicales distribuidos estadísticamente sobre la macromolécula.

190 Las piezas moldeadas a base de las poliamidas conforme al invento son transparentes y poseen buenas propiedades dieléctricas. Debido a las altas temperaturas de fraguado, las piezas moldeadas pueden ser utilizadas todavía a temperaturas relativamente altas, sin pérdida de sus buenas propiedades mecánicas. Tienen una alta dureza a la penetración de una bola, a la vez que una buena resistencia al choque.

200 Las poliamidas conforme al invento pueden ser empleadas en todos aquellos casos en donde se conceda importancia a la transparencia y a buenas propiedades mecánicas a temperaturas elevadas. Pueden ser transformadas, por ejemplo, en hojas, placas, tubos, revestimientos de cables y, de manera especialmente ventajosa mediante moldeo por inyección, en piezas técnicas.

205 Ejemplos

Las mediciones de la viscosidad se practicaron en solución de 1 g de poliamida en 100 ml de fenol-tetracloroetano (en una relación en peso de 60 : 40) a 25°C. Las temperaturas de fraguado se determinaron mediante termoanálisis diferencial, a una velocidad de caldeo de 4°C/minuto.

210



413191

Ejemplo 1

A partir de 166,0 g de ácido tereftálico, 73,7 g de ácido adípico, 139,0 g de m-xililendiamina y 59,2 g de hexametilendiamina y mezclando los componentes, se preparó una mezcla de sales. La mezcla de sales se vertió en un matraz equipado con agitador y puente de destilación. Las sales se calientan a 275º C en el transcurso de 1 1/2 horas, en una corriente de nitrógeno. Durante 1 hora se agitó a esta temperatura en la corriente de nitrógeno. La poliamida obtenida representa una masa transparente, teñida ligeramente de amarillo, con una viscosidad específica reducida de 1,8 dl/g. La temperatura de fraguado del producto ascendió a 118º C. Se prepararon otras cuatro cargas. Las cargas fueron trituradas, y seguidamente se mezclaron. Se obtuvieron 1,7 kg de poliamida con una viscosidad específica reducida media de 1,82 dl/g.

A partir de este material se moldearon en un maquina de moldeo por inyección placas con medidas de 60-x 60 x 2 mm. La temperatura del tornillo sin fin ascendió a 295º C., y la temperatura del molde, a 60º C.

La resistencia al choque de las placas se ensayó mediante un test de caída. A este particular se pusieron las placas sobre un soporte sólido que bajo el centro de la placa tenía una perforación de 2,6 cm de diámetro. Se dejó caer sobre la placa de ensayo, concéntricamente, un martinete de caída de



413191

240 940 g. de peso, que, en su punto más bajo, lleva una bola de acero de 0,9 cms. de diámetro. Como medida para la resistencia al choque se indicó la "altura media de caída" en cm., es decir la altura desde la cual tiene que caer el martinete sobre la placa de ensayo, para originar la rotura en 20 % de las placas. Las mediciones fueron hechas después de almacenar las placas al aire a 20º C, durante 5 días. La altura media de caída fué de 90 cms.

245 La dureza de las placas a la penetración de una bola, medida conforme a DIN 53 456 en una carga de 50 kp, un diámetro de la bola de 5 mm y un tiempo de medición de 10 segundos, ascendió a 1885 kp/cm².

250 El módulo E, obtenido a base del ensayo de flexión conforme a DIN 53 452, y medida en una probeta pequeña normal, ascendió a 35.900 kp/cm².

Ejemplo comparativo del ejemplo 1

255 A partir de 831 g de ácido isoftálico, 831 g de ácido tereftálico, 1380 g de m-xililendiamina y 300 ml de agua, se obtuvo una poliamida por el procedimiento descrito más arriba. La poliamida obtenida tenía una viscosidad específica reducida de 1,85 dl/g. Se prepararon otras cuatro cargas, y se obtuvieron 2,3 kg de poliamida triturada, con una viscosidad específica media reducida de 1,88 dl/g. La temperatura de fraguado fue de 174º C. El material fué transformado y ensayado tal como ha sido descrito más arriba.

260



413191

La altura media de caída fue de 20 cm, la energía de golpe bastó para originar la rotura en 20 % de las placas.

Ejemplo 2

265 A partir de 141,1 g de ácido tereftálico, 24,9 g de ácido isoftálico 43,0 g de ácido adípico, 139,0 g de m-xililendiamina y 34,9 g de hexametilendiamina, se obtuvo una poliamida por el procedimiento descrito en el ejemplo 1. El producto obtenido tenía una viscosidad específica reducida de 1,79 dl/g. La temperatura de fraguado del producto fue de 141^o C.

270

El módulo E ascendió a 44.000 kp/cm².

Ejemplo 3

275 A partir de 199 g de ácido isoftálico, 93 g de ácido 4,4'-difenil-sulfondicarboxílico, 46 g de ácido 1,10-decan^o dicarboxílico, 138 g de m-xililendiamina y 142 g de 1,12-diaminododecano, se obtuvo una poliamida por el procedimiento descrito en el ejemplo 1. El producto obtenido era transparente, tenía una viscosidad específica reducida de 1,63 dl/g. La temperatura de fraguado del producto fue de 115^o C.

280

Esta patente de invención se corresponde a la depositada en Alemania (Republica Federal Alemana con el número P 22 16 261.4 y tiene la prioridad de fecha 5 abril 1.972 por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vigente Estatuto sobre la Propiedad Industrial y del artículo 4^o del Convenio de la Unión de Paris.

285



413191

REIVINDICACIONES

- 1).- Procedimiento para la obtención de poliamidas transparentes mediante policondensación de diaminas y ácidos dicarboxílicos o respectivamente sus halogenuros, ésteres, nitrilos o amidas, de la manera en sí conocida y en condiciones usuales, caracterizado por emplearse :
- 290
- a) una mezcla de
- 295
- α) 50 a 100 % en moles, con preferencia 65 a 100% en moles de m-xililendiamina, y 50 a 0 % en moles, con preferencia 35 a 0 % en moles de p-xililendiamina, con relación a la suma de los componentes de xililendiaminas, y
- 300
- β) al menos una diamina alifática de cadena recta que contiene 4 a 20 átomos de carbono, con preferencia 6 a 12 átomos de carbono, siendo la porción de diamina o diaminas alifáticas igual a 5 a 90 % en moles, con preferencia 15 a 50 % en moles, con relación a la suma de los componentes de diaminas α) y β);
- 305
- b) una mezcla de la menos un ácido dicarboxílico aromático que contiene 7 a 20 átomos de carbono, con preferencia 8 a 14 átomos de carbono; en especial ácidos dicarboxílicos mononucléicos que llevan grupos carboxilos en posición meta o para, y al menos un ácido dicarboxílico alifático saturado, que contiene 5 a 20 átomos de carbono, con preferencia 6 a 12 átomos de carbono, ascendiendo la porción del ácido o ácidos dicarboxílicos alifáticos a 10 a
- 310



413191



90 % en moles, con preferencia a 30 a 70 % en moles, con referencia a la suma de los ácidos dicarboxílicos aromáticos y alifáticos, o bien una mezcla de los derivados correspondientes de los ácidos dicarboxílicos.

315

2).- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque como diamina alifática de cadena recta se emplea hexametilendiamina.

320

3).- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque como ácido dicarboxílico aromático se emplea ácido tereftálico o ácido isoftálico, o bien una mezcla de ácido tereftálico y ácido isoftálico.

325

4).- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque como ácido dicarboxílico aromático se emplean ácido 4,4'-difenilsulfondicarboxílico o una mezcla de ácido 4,4'-difenilsulfondicarboxílico y ácido isoftálico

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

Esta memoria consta de 14 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 30 de marzo de 1.973