

414985

F. E. 5-6-75

Int. Cl.:	C 08 G

23



414985

## 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 la elaboración de fibras y piezas moldeadas por inyección. Las poliamidas alifáticas amorfas hallan aplicación en el moldeo por inyección. Las temperaturas de fraguado de estas



- 2 - 414985

10 poliamidas amorfas son demasiado bajas para muchos campos  
de aplicación. En la solicitud de patente alemana publicada  
nº 1.234.354 y la solicitud de Patente alemana accesible al  
público nº 1.495.556 han sido descritas cierto número de po-  
15 liamidas que contienen 1,3-bis-(aminometil)-ciclohexano y  
1,4-bis-(aminometil)-ciclohexano como componentes diamínicas.  
Las poliamidas descritas son casi todas de alto punto de fu-  
sión y opacas, siendo apropiadas especialmente para ser trans-  
formadas en hilos y hojas, pero en cambio son poco apropiadas  
para su transformación en piezas moldeadas amorfas transpa-  
20 rentes como el vidrio.

Ha sido descubierto ahora un procedimiento para la  
obtención de poliamidas transparentes mediante la policonden-  
sación de diaminas y ácidos dicarboxílicos o respectivamente  
sus halogenuros, ésteres, nitrilos o amidas ácidos, de la ma-  
25 nera en sí conocida y en condiciones usuales, procedimiento  
que está caracterizado por el hecho de que se emplean :

a) una mezcla de

30  $\alpha$ ) 50 a 100 % en moles, con preferencia 65 a 100%, de 1,3-  
bis-(aminometil)-ciclohexano, y 50 a 0 % en moles, con  
preferencia 35 a 0 % en moles, de 1,4-bis-(aminometil)-  
ciclohexano, con relación a la suma de los componentes  
de bis-(aminometil)-ciclohexano, y

35  $\beta$ ) al menos una diamina alifática de cadena recta que con-  
tiene 4 a 20 átomos de carbono, con preferencia 6 a 12  
átomos de carbono, siendo la porción de diamina o dia-



minas 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  $\alpha$ ) y  $\beta$ ), y

b) una mezcla de

40

$\alpha_1$ ) al menos un ácido dicarboxílico aromático que contiene 7 a 20 átomos de carbono, con preferencia 8 a 14 átomos de carbono, en especial mononucleico que lleva grupos carboxilos en posición meta o para, y

45

$\beta_1$ ) 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 de ácido o ácidos dicarboxílicos alifáticos a 10 a 90 % en moles, con preferencia a 30 a 70 % en moles, con relación a la suma de los ácidos dicarboxílicos aromáticos y alifáticos  $\alpha_1$ ) y  $\beta_1$ )

50

o bien una mezcla de los derivados correspondientes de los ácidos dicarboxílicos.

55

De manera especialmente preferente se emplean a este particular la diamina o diaminas alifáticas de cadena recta, y el ácido o ácidos dicarboxílicos alifáticos en una relación molar de 1 : 1.

60

Las diaminas 1,3- bis-(aminometil)-ciclohexano y 1,4-bis-(aminometil)-ciclohexano, precisas para la utilización según el procedimiento conforme al invento, se pueden obtener mediante hidrogenación de las xililendiaminas correspondien-

23  
414985



tes. Para la obtención de las poliamidas transparentes como el vidrio son especialmente apropiados el trans-1,3-bis-(aminometil)-ciclohexano y mezclas de trans-1,3-bis-(aminometil)-ciclohexano y trans-1,4-bis(aminometil)-ciclohexano. No obstante pueden emplearse también las correspondientes cis-diaminas o mezclas de cis y trans-diaminas.

Como diaminas alifáticas de cadena recta a utilizar conforme al invento, se pueden emplear, por ejemplo : Tetrametilendiamina, pentametilendiamina u octametilendiamina, y preferentemente dodecametilendiamina (1,12-diaminododecano). De manera especialmente preferente se emplea hexametilendiamina. También pueden utilizarse mezclas de dos o más diaminas de cadena recta.

Como ácidos dicarboxílicos aromáticos a utilizar de acuerdo con el invento, son apropiados los que contienen 7 a 20 átomos de carbono, con preferencia 8 a 14 átomos de carbono, o mezclas de estos ácidos dicarboxílicos. Especialmente apropiados son ácidos dicarboxílicos mononucleares que lleven grupos carboxilos en posición meta o para, sobre todo el ácido isoftálico y el ácido tereftálico.

Otros ejemplos ventajosos de ácidos dicarboxílicos aromáticos a utilizar conforme al invento, 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, o el ácido 4,4'-

414985



difenilsulfondicarboxílico.

90 Pueden utilizarse también dos o mas de los ácidos dicarboxílicos aromáticos, en especial mezclas del ácido isoftálico con ácido tereftálico o respectivamente ácido 4,4'-difenisulfondicarboxílico.

95 Como ácidos dicarboxílicos alifáticos a emplear 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 adípico. 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 azelaico, el ácido sebáico o el ácido 1,10-decandicarboxílico.

100 También se pueden emplear mezclas de dos o más de los ácidos dicarboxílicos alifáticos.

Especialmente ventajoso para la obtención de las poliamidas conforme al invento ha demostrado ser el empleo de la sal de la hexametildiamina y el ácido adípico en una relación molar de 1 : 1.

105 La obtención de las poliamidas conforme al invento se lleva a cabo por procedimientos conocidos, desarrollados para la preparación de polihexametilenadipamida. Las diaminas y ácidos dicarboxílicos se vierten en un autoclave de acero inoxidable, agregando eventualmente agua y/o ácido acético.  
110 A veces es conveniente obtener preciamente las sales de las

414985



115 diaminas y de 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.

120 Ha resultado sorprendente que las poliamidas conforme 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.

125 Frecuentemente es ventajoso emplear un exceso de hasta 5 % en peso, con preferencia de 0,5 a 2 % en peso, de bis-(aminometil)-ciclohexano o hexanos y de diamina o diaminas alifáticas, con relación a los ácidos dicarboxílicos, para así compensar pérdidas por destilación de diaminas en la policondensación.

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

135 Poliamidas con pesos moleculares especialmente altos

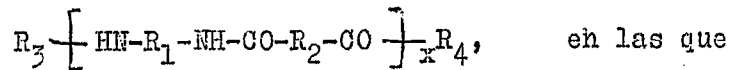
414985



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.

140

Las poliamidas conforme al invento, de la fórmula general



145

$R_1$  representa un radical ciclohexan-1,3-bis-metilenilo presente en distribución estadística sobre la macromolécula y que en 0 a 50 % en moles, con preferencia 0 a 35 % en moles, está sustituido por un radical ciclohexan-1,4-bis-metilenilo, 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 respectivamente 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 ciclohexan-bis-metilenilo y los radicales hidrocarburos alifáticos;

150

155

$R_2$  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 alifá

160

414985



165 tico 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<sub>3</sub>, H ó OC-R<sub>2</sub>-COOH, y

R<sub>4</sub>, OH ó NH-R<sub>1</sub>-NH<sub>2</sub>, mientras que

170 x indica el grado de la polimerización, ascendiendo la viscosidad específica reducida de la solución al 1 % en fenol/tetracloroetano (en la proporción en peso de 50 ; 40) a 25º C, a 1,0 a 2,5 dl/g, con preferencia a 1,5 a 2,0 dl/g, que es la medida del grado medio de polimerización,

175 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 100º C y son apropiadas para la elaboración de artículos moldeados por inyección, que pueden ser

180 empleados también en el intervalo de temperaturas elevadas. Algunas de las poliamidas conforme al invento, en especial las que contienen 1,4-bis-(aminometil)-ciclohexano en combinación con ácido tereftálico, pueden en un templado suficientemente

185 largo cristalizar a temperaturas de por encima de la tempera-



414985

190 tura 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.

195 Especialmente bien apropiadas son poliamidas de la fórmula indicada más arriba, en las que  $R_1$  representa un radical ciclohexano-1,3-bis-metilenilo, que eventualmente puede estar sustituido parcialmente por un radical ciclohexano-1,4-bis-metilenilo, y un radical  $-(CH_2)_6$ , mientras que  $R_2$  representa un radical  $p-C_6H_4$ - (p-fenileno) ó/y un radical  $m-C_6H_4$ - (m-fenileno, y un radical  $-(CH_2)_4$  ó un radical  $-(CH_2)_{10}$ , estando estos radicales distribuidos estadísticamente sobre la macromolécula, sobre todo las poliamidas en las que los  
200 radicales  $-(CH_2)_6$ - y  $-(CH_2)_4$ , ó respectivamente  $-(CH_2)_6$  - y  $-(CH_2)_{10}$  se hallan contenidos en una relación molar de 1 : 1.

205 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.

210 Las poliamidas conforme al invento pueden ser em-

414985



215 pleadas 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 y, de manera especialmente ventajosa mediante moldeo por inyección en piezas técnicas.

Ejemplos

Las mediciones de la viscosidad se practicaron en soluciones de 1 g de poliamida en 100 ml de fenol-tetracloroetano (en una relación en peso de 60 : 40) a 25 $\pm$  C.

220 Las temperaturas de fraguado se determinaron mediante termoanálisis diferencial a una velocidad de caldeo de 4 $\pm$ C/minuto.

Ejemplo 1

225 Una mezcla de 3323 g de ácido tereftálico, 1251 g. de ácido adípico, 2031 g de trans-1,3-bis-(aminometil)-ciclohexano, 371 g de trans-1,4-bis-(aminometil)-ciclohexano, 1015 g de hexametildiamina y 900 ml de agua, se vertió en un autoclave de acero inoxidable. Después de expulsado el oxígeno del aire mediante nitrógeno, se precondensó, agitando, durante 2 horas a 210 $\pm$  C, estableciéndose con ella una presión de 3,5 kg/cm<sup>2</sup>. En el transcurso de 1 hora se hizo descender entonces la presión hasta presión atmosférica, al mismo tiempo que se elevaba la temperatura hasta 280 $\pm$  C. A esta temperatura se agitó durante 2 horas en una corriente de nitrógeno. Se obtuvo una poliamida transparente, con una viscosidad específica reducida de 1.65 dl/g. La temperatura de fraguado del pro-

230

235



414985

ducto ascendió a 150º C.

Parte del material se transformó en una máquina de moldeo por inyección en placas con medidas de 60 x 60 x 2 mm. La temperatura del cilindro ascendió a 250º C, y la temperatura de moldeo, a 60º C.

La resistencia al choque de las placas se ensayó mediante un test de caída. A este particular se colocaron las placas sobre un soporte sólido que, por debajo de la placa, tenía en el centro un agujero de 2,6 cm de diámetro. Se dejó caer sobre la placa de ensayo, concéntricamente, una pesa de 940 g que, en su punto más bajo, llevaba una bola de acero de 0,9 cm de diámetro. Como medida para la resistencia al choque se indica la "altura media de caída" en cm. quiere decir ésto la altura desde la cual tiene que caer la pesa sobre las placas inyectadas de ensayo, para que por término medio se origine la rotura de 50 % de las placas ensayadas. Las mediciones fueron hechas después de almacenar las placas al aire a 20º C durante cinco días. La altura media de caída fue de 160 cm.

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 1840 kp/cm<sup>2</sup>.

Otra parte del material se transformó en una máquina de moldeo por inyección, en las condiciones de tempera-



414985

tura indicadas más arriba, en barras pequeñas. El módulo E, obtenido a base del ensayo de flexión conforme a DIN 53 452 y medido en una probeta pequeña normal, ascendió a 29.000 kp/cm<sup>2</sup>

265

Ejemplo 2

A partir de una mezcla de 3323 g de ácido tereftálico, 731 g de ácido adípico, 2031 g de trans-1,3-bis-(aminometil)-ciclohexano, 871 g de trans-1,4-bis-(aminometil)-ciclohexano, 586 g de hexametildiamina y 850 ml de agua, se obtuvo una poliamida por el procedimiento descrito en el ejemplo 1. La poliamida transparente obtenida tenía una viscosidad específica reducida de 1,55 dl/g. La temperatura de fraguado del producto ascendió a 168,5 $\pm$  C.

270

El material fué transformado y ensayado de la manera descrita en el ejemplo 1. La altura media de caída fué de 115 cm. La dureza del producto a la penetración de una bola ascendió a 1920 dp/cm<sup>2</sup>. El módulo E del material ascendió a 35.600 kp/cm<sup>2</sup>.

275

Ejemplo 3

280

A partir de 166,1 g de ácido tereftálico, 48,7 g de ácido adípico, 101,6 g de trans-1,3-bis-(aminometil)-ciclohexano, 43,5 g de trans-1,4-bis-(aminometil)-ciclohexano y 39,5 g de hexametildiamina, se obtuvo en un autoclave pequeño una poliamida, por el procedimiento descrito en el ejemplo 1. La poliamida transparente obtenida tenía una viscosidad es-

285



414985

pecífica reducida de 1,70 dl/g. La temperatura de fraguado del producto ascendió a 159 $\pm$  C.

Ejemplo 4

290 A partir de 166,1 g de ácido tereftálico, 57,5 g de ácido 1,10-decandicarboxílico, 101,6 g de trans-1,3-bis-(aminometil)-ciclohexano, 43,5 g de trans-1,4-bis-(aminometil)-ciclohexano y 29,8 g de hexametildiamina, se obtuvo en un autoclave pequeño una poliamida por el procedimiento descrito en el ejemplo 1. La poliamida transparente obtenida tenía  
295 una viscosidad específica reducida 1,54 dl/g. La temperatura de fraguado del producto ascendió a 145 $\pm$  C.

La dureza a la penetración de una bola, y el módulo E, fueron determinados de la manera indicada en el ejemplo 1. La dureza de la poliamida a la penetración de una bola ascendió a 1730 kp/cm<sup>2</sup>. El módulo E ascendió a 30.900 kp/cm<sup>2</sup>.  
300

Ejemplo 5

A partir de 166,1 g de ácido tereftálico, 98,6 g de ácido 1,10-decandicarboxílico, 101,6 g de trans-1,3-bis-(aminometil)-ciclohexano, 43,5 g de trans-1,4-bis-(aminometil)-ciclohexano y 50,7 g de hexametildiamina, se obtuvo en un autoclave pequeño una poliamida por el procedimiento descrito en el ejemplo 1. La poliamida transparente obtenida tenía una viscosidad específica reducida de 1,68 dl/g. La temperatura de fraguado del producto ascendió a 133 $\pm$  C.  
305

310 Ejemplo 6



414985

315 A partir de 166,1 g de ácido tereftálico, 62,3 g de ácido adípico, 145,1 g de trans-1,3-bis-(aminometil)-ciclohexano y 50,7 g de hexametilendiamina, se obtuvo en un pequeño autoclave una poliamida por el procedimiento descrito en el ejemplo 1. La poliamida transparente obtenida tenía una viscosidad específica reducida de 1,59 dl/g. La temperatura de fraguado del producto fué de 146º C.

Ejemplo 7

320 A partir de 166,1 g de ácido tereftálico, 97,5 g de ácido adípico, 145,1 g de trans-1,3-bis-(aminometil)-ciclohexano y 78,1 g de hexametilendiamina, se obtuvo una poliamida por el procedimiento descrito en el ejemplo 1. El producto transparente obtenida tenía una viscosidad específica reducida de 1,60 dl/g. La temperatura de fraguado de la poliamida ascendió a 126º C.

Ejemplo 8

330 A partir de 116,3 g de ácido tereftálico, 49,8 g de ácido isoftálico, 76,7 g de ácido 1,10-decandicarboxílico, 145,1 g de trans-1,3-bis-(aminometil)ciclohexano y 39,5 g de hexametilendiamina, se obtuvo una poliamida por el procedimiento descrito en el ejemplo 1. El producto transparente obtenido tenía una viscosidad específica reducida de 1,56 dl/g. La temperatura de fraguado de la poliamida ascendió a 138º C.

335 Ejemplo 9



340 A partir de 183 g de ácido isoftálico, 183 g de ácido 4,4'-difenilsulfondicarboxílico, 145 g de trans-1,3-bis-(aminometil)-ciclohexano y 142 g de 1,12-diaminododecano, se obtuvo una poliamida por el procedimiento descrito en el ejemplo 1. El producto transparente obtenido tenía una viscosidad específica reducida de 1,52 dl/g. la temperatura de fraguado del producto ascendió a 148º C.

Ejemplo 10

345 A partir de 199 g de ácido isoftálico, 93 g de ácido 4,4'-difenilsulfondicarboxílico, 46 g de ácido 1,10-decandicarboxílico, 145 g de trans-1,3-bis-(aminometil)-ciclohexano y 142 g de 1,12-diaminododecano, se obtuvo una poliamida por el procedimiento descrito en el ejemplo 1. El producto transparente tenía una viscosidad específica reducida  
350 de 1,59 dl/g. La temperatura de fraguado del producto ascendió a 129º C.

355 Esta patente de invención se corresponde a la depositada en Alemania (Republica Federal Alemana) con el número P 22 25 938.7 y tiene la prioridad de fecha 27 de mayo de 1972 por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vigente Estatuto sobre la Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión de París.

REIVINDICACIONES

360 1).- Procedimiento para la obtención de poliamidas transparentes mediante policondensación de diaminas y ácidos





414985

fáticos a 10 a 90% en moles, con preferencia a 30 a 70 % en moles,

con relación a la suma de los ácidos dicarboxílicos aromáticos y alifáticos,

390 o bien una mezcla de los derivados correspondientes de los ácidos dicarboxílicos.

2).- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la diamina o diaminas alifáticas de cadena recta y el ácido o los ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados se utilizan en una relación molar de 1 : 1.

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

400 4).- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque como diamina alifática de cadena recta se emplea 1,12-diaminododecano.

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

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

410 7).- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque como ácido dicarboxílico alifático

*N*

414985



saturado se emplea ácido adípico.

415 8).- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque como ácido dicarboxílico alifático saturado se emplea ácido 1,10-decandicarboxílico.

420 9).- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque como diamina alifática de cadena recta se emplea hexametilendiamina, y como ácido dicarboxílico alifático saturado, ácido adípico, en una relación molar de 1 : 1.

425 10).- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque como diamina alifática de cadena recta se emplea hexametilendiamina, y como ácido dicarboxílico alifático saturado, ácido 1,10-decandicarboxílico, en una relación molar de 1 : 1.

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

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

Madrid, 21 de mayo de 1.973

A handwritten signature in black ink, consisting of a large, stylized letter 'B' followed by a flourish.

A handwritten mark consisting of a large, stylized letter 'N' with a horizontal line extending to the right from its base.