



PATENTE DE INVENCION

ICI CASE F-19809.

**428560**

CO8G

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIAMIDAS.-

-----

*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.-

-----

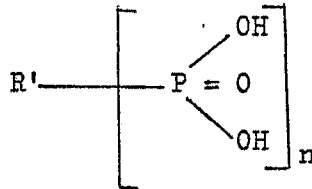
Este invento se refiere a un procedimiento para la fabricación de poliamidas que tienen propiedades mejoradas.

Según el invento se proporciona un procedimiento  
5. para la fabricación de poliamidas que comprende polimerizar



5. un ácido monoaminomnocarboxílico o lactama del mismo, que tiene por lo menos dos átomos de carbono entre los grupos amino y ácido carboxílico, o proporciones prácticamente equimoleculares de una diamina que contiene por lo menos dos átomos de carbono entre los grupos amino y un ácido dicarboxílico que contiene por lo menos dos átomos de carbono entre los grupos de ácido carboxílico, en presencia de una cantidad de 0,025 a 1,0 mol %, basada en el peso molecular de las unidas cíclicas de la cadena de poliamida, de un haluro inorgánico, y de 0,003 a 0,1 mol %, basado en el peso molecular de las unidades cíclicas de la cadena de poliamida de una sal de cobre de un ácido fosfónico de la fórmula:
- 10.

15.



donde n es un entero de 1 a 3 y R<sup>1</sup> es un radical mono-, di- o tri- valente dependiendo del valor de n.

20. Dichos radicales orgánicos representados por R<sup>1</sup>, que se enlazan al átomo de fósforo a través de un átomo de carbono de dicho radical, son preferiblemente radicales alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos mono-, di- o trivalentes (el término "aromático" según se emplea en la presente memoria, comprende compuestos que contienen también grupos alquilos o alquenilos), o aquellos radicales donde un átomo de carbono se reemplaza por un estereoátomo en particular el átomo de nitrógeno. Dichos radicales alifáticos son preferiblemente radicales de alcano o alqueno mono-, di- o trivalente que contienen hasta 12 átomos de carbono, tales como
25. radicales vinilo, metilo, etilo, butilo, propilo, exilo, octi-
- 30.



- lo, decilo, dodecilo, etileno, trimetileno, propileno, tetrametileno, hexametileno y penta-1.3.5.-triilo. Dichos radicales cicloalifáticos son preferiblemente radicales ciclohexilo y C-metilciclohexilo monovalentes. Otros radicales representados por  $R^1$  son radicales aralquilo y aralquenilo, en particular radicales alquilo o alquenilo inferiores monocíclicos sustituidos por arilo tales como benzilo, beta-feniletilo y beta-fenilvinilo. Dichos radicales aromáticos son preferiblemente radicales benceno o naftaleno mono-, di- o trivalentes, tales como radicales fenilo, tolilo, 1- o 2-naftilo, 1:4-naftileno, 1:3- o 1:4-fenileno y naftaleno-1.5.8-triilo. Dichos radicales aromáticos pueden contener además otros sustituyentes tales como átomos de cloro. Como ejemplos de dichos radicales donde uno de los átomos de carbono se reemplaza por un átomo de nitrógeno, se pueden mencionar los radicales de nitrógeno de 5 ó 6 miembros que contienen anillos heterocíclicos, tales como el radical de piperidina, y radicales alkanos que tienen uno de los átomos de carbono reemplazado por un átomo de nitrógeno, tales como radicales alquil-NH-alquilenos, por ejemplo el radical beta-(etilamino) etilo.

- El procedimiento del invento puede ponerse en práctica en las condiciones empleadas normalmente para polimerizar un ácido monoaminomonocarboxílico polimerizable, o una lactama del mismo, o para polimerizar una mezcla de una diamina y un ácido dicarboxílico, o para polimerizar una mezcla de un ácido monoaminomonocarboxílico polimerizable, una diamina y un ácido dicarboxílico añadiéndose dicho haluro inorgánico y la sal de cobre del ácido fosfónico en cualquier estadio del proceso de polimerización. No obstante, es prefe-



rible añadir el haluro inorgánico y la sal de cobre del ácido fosfónico durante los estadios iniciales de la polimerización y, sobre todo, el estadio de cargar los reactivos al recipiente de polimerización.

5. Cuando se parte de una proporción equimolecular de una diamina y un ácido dicarboxílico, dichos compuestos se pueden emplear en forma de una sal de cada uno; así, por ejemplo, se puede cargar adipato de hexametildiamonio al recipiente de polimerización en lugar de una mezcla de proporciones equimoleculares de ácido adípico y hexametildiamina. No obstante, dichas sales se disocian en los componentes separados antes de que tenga lugar la polimerización.

10. El procedimiento del invento se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura entre 200 y 400°C hasta que se obtiene el grado deseado de polimerización.

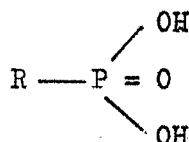
15. El procedimiento del invento puede ponerse en práctica como un proceso discontinuo o como un proceso continuo como el que se describe en las patentes Británicas núms. 886.633, 924.630 y 964.822.

20. Como ejemplos específicos de sales de cobre ácidos fosfónicos que se pueden emplear, se pueden mencionar las sales de cobre de ácido metilfosfónico, ácido etilfosfónico, ácido m-propilfosfónico, ácido ciclohexilfosfónico, ácido fenilfosfónico, ácido beta-feniletilfosfónico, ácido p-tolilfosfónico, ácido p-clorofenilfosfónico, ácido 1:4-butanodisfosfónico, ácido 5-pentanodifosfónico, ácido 1:4-ciclohexanodisfosfónico, ácido p-benzenodisfosfónico, ácido p-xililenodisfosfónico, ácido 1:3:5-pentanotrifosfónico, y ácido naftaleno 3.6.8-trifosfónico. Si se desea, las sal
- 25.
30. de cobre del ácido fosfónico se puede formar in situ añadien-



5. do a la mezcla de polimerización proporciones equimoleculares de una sal metálica hidrosoluble de un ácido fosfónico, en particular una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico, y una sal de cobre hidrosoluble como es el sulfato de cobre o el acetato de cobre. Cuando la sal de cobre se ha de formar in situ, entonces no se deberá añadir el haluro orgánico hasta que se completa la formación de dicha sal de cobre.

10. No obstante, es preferible que la sal de cobre del ácido fosfónico sea una sal de cobre de un ácido fosfónico de la fórmula:



15. donde R es un radical orgánico monovalente, preferiblemente un radical alquilo cicloalquilo, aralquilo o arilo, sobre todo un radical alquilo inferior, ciclohexilo, alquilo inferior monociclo sustituido con arilo o un radical arilo monocíclico.

20. En el curso de esta memoria descriptiva el término "alquilo inferior" se emplea para indicar radicales alquilos que contienen de 1 a 4 átomos de carbono.

25. Los haluros inorgánicos son preferiblemente haluros inorgánicos hidrosolubles, en particular haluros de metal alcalino y, sobre todo, ioduros de metal alcalino. Como ejemplos de dichos haluros se pueden mencionar cloruro de sodio, bromuro de potasio, ioduro de sodio, ioduro de potasio y ioduro de litio.

30. Como ejemplos de dichos ácidos monoaminomonocarbo-



xílicos polimerizables o sus lactamas, se pueden mencionar ácido epsilon-aminocaproico, caprolactama, ácido 9-aminononanoico, ácido 11-aminoundecanoico, ácido 17-aminoeptadecanoico, dodecanolactama, caprilactama y enantolactama.

5. Como ejemplos de dichas diaminas se pueden mencionar m- o p- xililendiamina, pero preferiblemente diamina de la fórmula general  $H_2N(CH_2)_mNH_2$ , donde m es un entero de 2 a 12, por ejemplo trimetilendiamina, tetrametilendiamina, pentametilendiamina, octametilendiamina, y, sobre todo, hexametilendiamina.
- 10.

Como ejemplos de los ácidos dicarboxílicos mencionados se pueden citar el ácido tereftálico y ácido isoftálico y, preferiblemente, los ácidos dicarboxílicos de la fórmula  $HOOC.Y.COOH$ , donde Y es un radical alifático divalente que contiene por lo menos 2 átomos de carbono, y como ejemplos de dichos ácidos se pueden mencionar ácido sebático, ácido octadecanodiácico, ácido subérico, ácido aceláico, ácido undecanodeico, ácido glutárico, ácido pimélico, y, sobre todo, ácido adípico.

- 15.

Si se desea, se pueden emplear otros ingredientes que se suelen añadir comúnmente durante la formación de poliamidas, por ejemplo deslustrantes tales como dióxido de titanio, materiales de relleno como vidrio en polvo, amianto o mica, fotoestabilizadores como las sales de manganeso, reguladores del peso molecular como ácido acético y los compuestos empleados para mejorar la afinidad de las poliamidas hacia los tintes ácidos tales como N:N'- di(ν-aminopropil) piperazina y N-(beta-aminoetil)piperazina al comienzo, durante, o al final del proceso de polimerización del presente invento.

20.

25.

30.



5. Las poliamidas obtenidas por el procedimiento del presente invento poseen una excelente estabilidad al calor y, a este respecto, son superiores a las poliamidas que se han obtenido polimerizando compuestos formadores de poliamidas en presencia de haluros inorgánicos y otros compuestos de cobre tales como acetato de cobre, o borato de cobre.

10. Las poliamidas producidas por el procedimiento del invento, si se desea, se pueden convertir en fibras por cualquiera de los procedimientos clásicos de producir fibras a partir de polímeros, por ejemplo por hilatura en fundido, y las fibras resultantes se emplean a la manera clásica. Como las poliamidas del invento tienen una excelente estabilidad al calor (conservación de la resistencia al calor), las fibras de dicha poliamida son particularmente valiosas para la fabricación de hilos para cordones de neumáticos.

15. Las poliamidas consisten en grupos cíclicos-NHCO-separados unos de otros por lo menos por 2 átomos de carbono y contienen un haluro inorgánico y una sal de cobre de un ácido fosfónico según se ha definido anteriormente.

20. El invento se ilustra, pero sin limitación, por el ejemplo siguiente, donde las partes y porcentajes se expresan en peso. El término "viscosidad relativa" se define como la relación de la viscosidad dinámica de una solución al 8,4 % de la poliamida en ácido fórmico al 90 % a la viscosidad dinámica de ácido fórmico al 90 %, determinándose ambas viscosidades a 25°C.

25. EJEMPLO

30. Se cargaron en un autoclave de acero inoxidable 4.192 partes de adipato de hexametildiamonio, 0,873 parte de sal de cobre y de ácido ciclohexilfosfónico, 2,84 par-

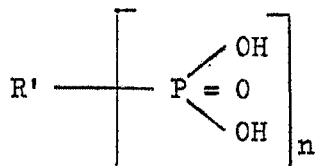


- tes de ioduro potásico, 4,8 partes de ácido acético, 7,8 partes de una solución acuosa al 59,5 % de hexametildiamina y 2.800 partes de agua. El autoclave se cerró herméticamente, se desplazó el aire con nitrógeno exento de oxígeno y se comenzó a calentar. Al cabo de aproximadamente 1 hora, la temperatura alcanzó 215°C y la presión 17,57 kg/cm<sup>2</sup>. Se continuó entonces calentando hasta alcanzar una temperatura de 235°C mientras que la presión se mantenía a 17,57 kg/cm<sup>2</sup> soltando vapor de agua del autoclave. La presión en el autoclave se redujo entonces lentamente a presión atmosférica mientras que la temperatura se elevó a 273°C. Al cabo de 35 minutos a esta temperatura el polímero se descargó del autoclave en forma de una cinta, se enfrió rápidamente, se cortó en trocitos y se secó.
5. El polímero resultante tenía una viscosidad relativa de 32.
10. Los gránulos de polímero se utilizaron para hilatura en fundido, de una manera normal, empleando una hilera que contenía 9 orificios cada uno de 0,23 mm de diámetro, estirándose el hilo resultante a 4 veces su longitud y retorciéndose para obtener un hilo de aproximadamente 100 deniers. La resistencia a la rotura de este hilo se determinó, de una manera conocida, antes y después de haberse calentado por espacio de 30 minutos a 225°C. Se averiguó que la resistencia al calor del hilo, que es la resistencia a la rotura después de
15. 
$$\frac{\text{tratamiento x 100}}{\text{resistencia a la rotura del hilo original}}$$
 fué del 78 %, mientras que la conservación de la resistencia al calor del hilo que se había preparado a partir de políme-
- 20.
- 25.
- 30.



meros obtenidos según se ha descrito anteriormente, excepto que la sal de cobre de ácido ciclohexilfosfónico se reemplazó por metaborato de cobre o por acetato de cobre fué tan solo del 69 %.

5. La patente Británica nº 1.084.324 describe y reivindica un procedimiento para la fabricación de poliamidas que comprende polimerizar un ácido monoaminocarboxílico o una lactama del mismo que tiene por lo menos dos átomos de carbono entre los grupos amino y ácido carboxílico, o proporciones prácticamente equimoleculares de una diamina que contiene por lo menos 2 átomos de carbono entre los grupos amino y un ácido dicarboxílico que contiene por lo menos 2 átomos de carbono entre los grupos de ácido carboxílico, en presencia de 0,1 a 10,0 moles % basadas en el peso molecular de las unidades cíclicas de la cadena de poliamida, de una sal de una diamina orgánica con un ácido fosfónico de la fórmula:
- 10.
- 15.



20. donde n es un entero de 1 a 3 y R<sup>1</sup> es un radical orgánico mono-, di- o trivalente dependiendo del vapor de n.

25. La patente describe también que la polimerización se puede llevar a cabo adicionalmente en presencia de estabilizadores térmicos tales como sales de cobre y ioduros y, por lo tanto, es probable que una sal de cobre del ácido fosfónico se obtenga por interacción de la sal de diamina orgánica del ácido fosfónico y dichas sales de cobre. No obstante, las cantidad de dicha sales de cobre que se necesita añadir para tener un efecto de estabilización térmica
- 30.



es normalmente menor de 0,1 mol % (basado en el peso molecular de las unidades cíclicas de la cadena de poliamida), por lo que no toda la sal de diamina orgánica del ácido fosfónico se convertirá en una sal de cobre del ácido fosfónico.

5. Por consiguiente, si en el proceso de la patente nº 1.084.324, una sal de cobre de un ácido fosfónico se forma en la mezcla de polimerización, entonces la polimerización se efectuará normalmente en presencia de la sal de cobre del ácido fosfónico y una sal de diamina orgánica del mismo ácido fosfónico.

10. La patente Británica nº 1.084.325 describe y reivindica un procedimiento para la fabricación de poliamidas que comprende polimerizar una lactama que tiene un anillo de 7 a 13 átomos en presencia de un ácido fosfónico de la fórmula:



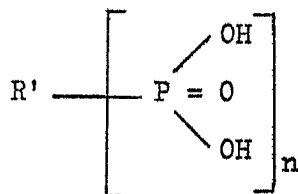
20. donde R es un radical orgánico monovalente que se enlaza al átomo de fósforo a través de un átomo de carbono de dicho radical. La patente describe también que la polimerización se puede llevar adicionalmente a cabo en presencia de estabilizadores térmicos tales como sales de cobre y haluros.

25. La patente Británica nº 31.412/66 (No. de serie 1.193.435) describe y reivindica un procedimiento para la fabricación de poliamidas que comprende polimerizar un ácido monoaminomonocarboxílico o una lactama del mismo que tiene por lo menos 2 átomos de carbono entre los grupos amino y ácido carboxílico, o proporciones prácticamente equimoleculares de una diamina que contiene por lo menos 2 átomos de

30.



5. carbono entre los grupos aminos y un ácido carboxílico que contiene por lo menos 2 átomos de carbono entre los grupos de ácido carboxílico, en presencia de 0,1 a 5,0 moles %, basadas en el peso molecular de las unidades cíclicas de la cadena de poliamidas, de una sal de metal alcalino o de metal alcalinotérreo de un ácido fosfónico de la fórmula:



10.

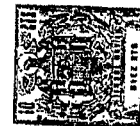
donde n es un entero de 1 a 3 y R<sup>1</sup> es un radical orgánico mono-, di- o trivalente dependiendo del vapor de n.

15. La patente describe también que la polimerización se puede llevar a cabo adicionalmente en presencia de estabilizadores térmicos tales como sales de cobre y ioduros, y, por lo tanto, es probable que una sal de cobre del ácido fosfónico se obtenga por interacción de la sal de metal alcalino o de metal alcalinotérreo del ácido fosfónico y dicha sal de cobre. No obstante, la cantidad de dichas sales de

20. cobre que se necesitan añadir para obtener un efecto de estabilización térmica es normalmente menor de 0,1 mol % (basado en el peso molecular de las unidades cíclicas de la cadena de poliamida), por lo que no toda la sal de metal alcalino o de metal alcalinotérreo del ácido fosfónico se convertirá

25. en una sal de cobre del ácido fosfónico. Por consiguiente, si en el procedimiento de la patente Británica nº 31.412/66 (Nº de serie 1.193.435) una sal de cobre de un ácido fosfónico se forma en la mezcla de polimerización, entonces la polimerización se efectuará normalmente en presencia de la

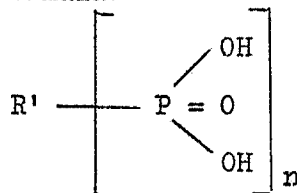
30. sal de cobre del ácido fosfónico y una sal de metal alcalino



o de metal alcalinotérreo del mismo ácido fosfónico.

No reivindicamos en la presente solicitud el llevar a cabo la polimerización de dichos componentes formadores de poliamida en presencia de: (a) una sal de cobre de un ácido fosfónico de la fórmula:

5.



10.

donde R<sup>1</sup> y n tienen los significados indicados, y (b) un ácido fosfónico de la fórmula anterior donde n es 1, o una diamina orgánica, sal de metal alcalino o sal de metal alcalinotérreo de un ácido fosfónico de la fórmula anterior, ni tampoco reivindicamos las poliamidas resultantes, por lo que,

15.

sujetos a esta exención de reivindicación, lo que reivindicamos es.

N O T A

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, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIAMIDAS; caracterizándose por lo siguiente:

20.

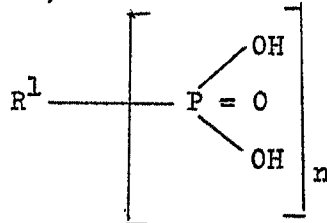
25.

1.- Procedimiento para la preparación de poliamidas, caracterizado porque comprende polimerizar un ácido monoaminomonocarboxílico, o lactama de este, que tiene como mínimo dos átomos de carbono entre los grupos amino y áci-

30.



5. do carboxílico, o proporciones sustancialmente equimolares de una diamina que contiene por lo menos dos átomos de carbono entre los grupos amino y un ácido dicarboxílico que contiene como mínimo dos átomos de carbono, entre los grupos de ácido carboxílico, en presencia de entre 0,025 y 1,0 mol-%, basado en el peso molecular de las unidades de la cadena poliamida que se repiten, de un haluro inorgánico y de entre 0,003 y 0,1 mol-%, basado en el peso molecular de las unidades repetitivas de la cadena poliamida, de una sal de cobre de un ácido fosfónico, de fórmula:
- 10.



15. en la que n es un número entero entre 1 y 3, y R<sup>1</sup> es un resto orgánico mono-, di- o tri-valente, dependiendo del valor de n.

20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la diamina es hexametildiamina y el ácido dicarboxílico es ácido adípico.

- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque n es 1.

25. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 3, caracterizado porque la sal de cobre es la sal de cobre de un ácido alquilfosfónico.

- 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la sal de cobre es una sal de cobre de ácido ciclohexilfosfónico.

30. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la sal de cobre es la



sal de cobre de un ácido arilfosfónico.

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el haluro inorgánico es un haluro de metal alcalino.

5.

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el haluro inorgánico es un ioduro de metal alcalino.

9.- Procedimiento para la preparación de poliamidas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 12 FEB. 1975

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.-

J. PÓRTEZ ABEJO Y MOUET  
p. p. Firmado: L. Gueta Fernández