

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

ES	(11)	457020	A 1
	(21)		
	(22)	FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
PV. 76/08 420	22 de marzo de 1976	FRANCIA

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C06G	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE NUEVAS POLIESTERAMIDAS CONFORMABLES.

(71) SOLICITANTE (S)
RHONE-POULENC-TEXTILE.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
5, Avenue Percier, 75008 Paris, Francia.

(72) INVENTOR (ES)
Michel DUCARRE.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MOLET

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevas poliésteramidas hilables y moldeables, más particularmente, para preparar poliésteramidas mejoradas, muy blancas, cuyo punto de fusión es elevado.

5 Ya se conocen, según la patente americana 2.281.415, interpolímeros éster-amida obtenidos por reacción de una composición capaz de formar enlaces amida tales como mezclas diaminas, diácidas con una composición capaz de formar enlaces éster como un diácido ó su diéster de alccilo y un diol con una sustitución lateral hidrocarbonada, por ejemplo el dimetil-2,2 propano diol, el dietil-2,2 propano diol.

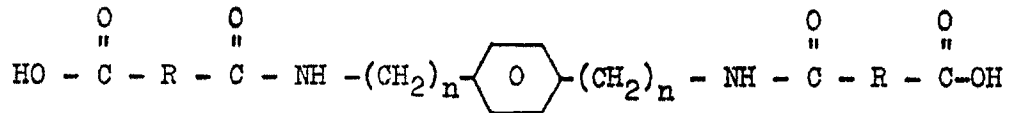
10 La patente francesa 2.193.845 reivindica también la utilización de dimetil-2,2 propano diol y precisa que este diol ramificado tiene la ventaja en relación con un diol con cadena lineal de evitar toda coloración de la poliésteramida obtenida.

15 Pero estos polímeros, aunque sean hilables, no son bastante blancos, presentan, una estructura amorfa y poseen puntos de fusión generalmente demasiado bajos para una utilización interesante en el campo textil.

20 También es conocida la preparación de poliésteramida con grupos OH libres por reacción de tereftalato de dimetilo, de por lo menos una diamina y de un diol constando de por lo menos tres grupos hidróxilos.

25 Pero los polímeros obtenidos, reticulados por la presencia de poliol, se utilizan solamente como aislantes eléctricos.

Por fin, la patente francesa 1.308.219 describe la preparación de las poliésteramidas a partir de dioles alifáticos y de diácidos presentando la fórmula siguiente:



5 en la cual n es un número entero de 1 a 4; R es un resto alifático de 2 a 10 átomos de carbono. Pero estos polímeros tienen muy poca afinidad tintorial por los colorantes ácidos.

Ahora se han encontrado nuevas poliésteramidas conformables caracterizadas en que:

- 10 - provienen
- de un diácido orgánico aromático (1) cuyas funciones carboxílicas están directamente unidas a un núcleo aromático en posición para,
 - de un diol primario (2) de fórmula general HO-CH₂-R-CH₂-OH
- 15 en la cual R representa sea una cadena alifática lineal constante de por lo menos 4 átomos de carbono eventualmente ramificados por grupos alcoilos ú arilos, sea un ciclo aromático,
- de una sal de un diácido orgánico (3) y de una diamina primaria (4), de carácter alifático,
- 20 - en que poseen un grado de blanco superior ó igual al 80 % y una luminancia superior ó igual al 35 %, tal como definido en la norma ASTM-E 308-66,
- en que poseen un número de grupos -NH₂ terminales superior ó igual a 30 por tonelada de polímero.

25 Preferentemente, tienen un punto de fusión superior ó igual a 180°C, para poder ser utilizados en el campo de los textiles sintéticos.

30 Se pueden citar diácidos aromáticos (1) con funciones carboxílicas directamente unidas al núcleo aromático en posición para, tales como los ácidos tereftálico, naftaleno-2,6 dicarbo-

xílico, la dicarboxi-4,4' difenilsulfona, el dicarboxi-4,4' difeniléter, el dicarboxi-4,4' difenilmetano, el ácido difénico; los diácidos pueden eventualmente ser sustituidos en el núcleo aromático por diversos grupos funcionales tales como halógenos, grupos alcoilos, grupos sulfonados en estado de sales alcalinas, etc. De los diácidos, se utiliza preferentemente el ácido tereftálico por su facilidad de obtención, su precio poco elevado y los polímeros particularmente interesantes, a los cuales conduce (grado de blanco, aptitud a la transformación, etc.). Otros diácidos tales como ciertos diácidos alifáticos o aromáticos pueden utilizarse conjuntamente en pequeñas proporciones, por ejemplo hasta un 10 % molar en relación con los diácidos aromáticos (1). De estos diácidos, se pueden mencionar los ácidos adípico, sebácico, succínico, dodecanodioico, isoftálico.

Entre los dioles primarios (2) de fórmula general $\text{HO-CH}_2\text{-R-CH}_2\text{-OH}$ en la cual R representa sea una cadena alifática lineal constando de por lo menos 4 átomos de carbono eventualmente ramificada, sea un ciclo aromático, se pueden citar el hexanodiol-1,6, el dodecanodiol-1,12, etc...

De los diácidos aromáticos (1) se selecciona preferentemente el diácido orgánico (3) que puede ser idéntico o diferente de un diácido (1).

Entre los diácidos (3), también se utiliza preferentemente el ácido tereftálico.

Entre las diaminas primarias de carácter alifático utilizables para la obtención de las poliésteramidas según la invención, se pueden citar la meta y la para-xililena diamina, la dodecametilendiamina y preferentemente la hexanodiamina-1,5. Por diaminas primarias de carácter alifático, se entienden las diaminas cuyos grupos -NH_2 no están directamente unidos a un nú

oleo aromático.

Las poliésteramidas según la presente invención se caracterizan por una luminancia Y por lo menos igual al 35 % y por un grado de blanco superior ó igual al 80 %, como definido en las Especificaciones de la Comisión Internacional del Alumbrado publicadas en la Norma ASTM-E 308-66.

Son mucho menos colorados que los polímeros a base de dimetil-2,2 propanodiol descritos en la patente francesa 2.193.845, como demostrado en el ejemplo 3.

También tienen la ventaja de poseer un gran número de grupos $-NH_2$ terminales, lo que permite teñir muy fácilmente por medio de los colorantes ácidos los artículos en forma a base de estos polímeros.

La proporción de grupos ésteres y grupos amidas dentro del polímero puede variar mucho; depende de los diácidos, dioles y diaminas utilizadas. En ciertos casos, para poder obtener polímeros áptos para la producción de hilos ó películas, la relación $\frac{\text{función éster}}{\text{función amida}}$ debe seleccionarse de modo que haya compatibilidad de fases entre las diferentes unidades.

Por ejemplo, en el caso de un copolímero a base de ácido tereftálico, hexanodiol-1,6, sal de diamina-1,6 hexano/ácido tereftálico; la proporción de unidades ésteres/unidades amidas no debe ser inferior a 70/30. Más allá, el polímero se presenta en una forma heterogénea en estado fundido y es difícil de transformar en hilos ó películas.

Para una utilización en el campo de los textiles sintéticos, también es deseable la selección de composiciones poliméricas cristalizables por empleo de monómeros tales como dioles de fórmula general $HO-CH_2-R-CH_2-OH$ en la cual R representa una cadena alifática lineal no ramificada, y diaminas primarias

de carácter alifático con cadena carbonada no sustituida pudiendo comprender uno ó varios ciclos aromáticos con estructura para. De esta manera, las poliésteramidas, según la presente invención, tienen un punto de fusión superior ó igual a 180°C.

5 Las poliésteramidas, según la presente invención, pueden prepararse por reacción simultánea de los tres componentes mencionados más arriba en presencia de un catalizador de esterificación usual, por ejemplo los compuestos del titanio, tal como el ortotitanato de trietanolamina. El medio reaccional se lleva a una temperatura de por lo menos 200°C y generalmente inferior a 250°C, temperatura a la cual se efectúan las reacciones de esterificación y amidificación, siendo el agua formada destilada; luego se hace poco a poco el vacío en el reactor mientras que se eleva la temperatura hasta alrededor de 270°C. A
10 medida que se va disminuyendo la presión, se elimina el diol en exceso por destilación. Las poliésteramidas así obtenidas se extruyen en forma de junco y se trituran.

Los polímeros cuyo punto de fusión es superior ó igual a 180°C cristalizables y en los cuales la relación $\frac{\text{grupo éster}}{\text{grupo amida}}$ es tal que hay compatibilidad de fases entre los grupos éster y los grupos amida, se emplearán preferentemente para el hilado en estado fundido y la producción de hilos ó películas; los hilos así obtenidos se pueden estirar de manera usual sobre placa calefactora, dedo calefactor ó dentro de un horno, por ejemplo.

25 Estos hilos están dotados de propiedades textiles excelentes, de una buena afinidad tintorial, por los colorantes ácidos debido al gran número de grupos -NH₂ terminales así como una buena recuperación de humedad. Las películas a base de los polímeros de la invención también poseen propiedades excelentes.

30 De todas maneras, son moldeables según cualquier pro-

cedimiento bien conocido del Hombre del Arte, es decir por inyección ó compresión, y moldeo soplado. Las materias plasticas así obtenidas se pueden utilizar en muchos empleos.

Los ejemplos siguientes, en los cuales las partes se entienden en peso, dándose a título indicativo para ilustrar la invención sin limitarla.

Ejemplo 1

En un autoclave equipado con los medios habituales de calefacción y regulación se introducen simultaneamente:

- 1.494 partes de ácido tereftálico,
- 2.124 partes de hexanodiol-1,6,
- 846 partes de sal obtenida a partir de ácido tereftálico y de hexametildiamina,
- 0,6 parte de ortotitanato de trietanolamina.

Se aumenta la temperatura gradualmente hasta 235°C; al cabo de 1 hora 30 minutos, se recoge toda la cantidad de agua teóricamente formada.

Se añade de nuevo 0,6 parte de ortotitanato de trietanolamina y se disminuye gradualmente la presión hasta 0,5 torr en 1 hora, mientras que se aumenta la temperatura hasta 267°C, lo que elimina el gexanodiol en exceso. La policondensación se efectúa en 3 horas a 267°C bajo 0,5 torr. Se obtiene un polímero blanco que se extruye en forma de junco y que luego se tritura en forma de gránulos.

Está dotado de las características siguientes:

- relación $\frac{\text{unidades éster}}{\text{unidades amida}}$ 75/25
- viscosidad inherente 0,79

(medida sobre una solución a 0,5% en una mezcla 60/40 de fenol/tetracloroetano, a 25°C),

	- viscosidad en estado fundido a 260°C	1540 poises
	- número de grupos -COOH terminales por tonelada de polímero	54
5	- número de grupos -NH ₂ terminales por tonelada de polímero	59
	- punto de reblandecimiento	216°C
	- grado de blanco (tal como definido en la Norma ASTM-E 308-66)	85 %
	- luminancia	51,4 %
10	- longitud de onda dominante (tal como definida en la Norma ASTM-E 308-66)	573,6 mm

La poliésteramida así preparada se hila en estado fundido a través de una hilera comprendiendo 7 orificios de 0,34 mm de diámetro.

El polímero fundido a 235°C se hila a 250°C. Los filamentos se estiran entonces a un grado de 2,95 sobre un dedo a 40°C y sobre una placa a 85°C a una velocidad de 150 m/minuto.

Los hilos obtenidos tienen las características siguientes:

Título del filamento	2,22 dtex
Alargamiento	16,7 %
Tenacidad	25 g/tex
Módulo de elasticidad	350 g/tex

Los hilos estirados examinados a los rayos X presentan un grado de cristalinidad importante.

Ejemplo 2 (comparativo)

Se utilizan las mismas materias primas que en el ejemplo 1, a excepción del hexanodiol-1,6 reemplazado por el neopen tilglicol (tal como descrito en la patente francesa 2.193.845).

En un autoclave idéntico al que se utiliza en el ejemplo 1 se cargan:

- 498 partes de ácido tereftálico,
- 624 partes de neopentilglicol (dimetil-2,2 propano diol),
- 5 - 282 partes de sal a base de ácido tereftálico y de hexametilendiamina,
- 0,19 partes de ortotitanato de trietanolamina,
- 0,27 partes de ácido fosforoso,
- 0,30 partes de trifenilfosfito.

10 El ácido fosforoso y el trifenilfosfito se utilizan en la patente francesa 2.193.845 para evitar la coloración eventualmente provocada por el neopentilglicol. Se procede exactamente como en el ejemplo 1.

15 Se obtiene un polímero muy colorado de viscosidad inherente de 0,83 (medida como previamente).

grado de blanco = 40 %
luminancia Y = 21,3 %
longitud de onda dominante = 579,6 nm
punto de reblandecimiento = alrededor de 140°C.

20 Por ser amorfo el polímero, no se puede determinar el punto de fusión con precisión, solo se puede medir el punto de reblandecimiento (con un penetrometro).

25 Resalta claramente de este ensayo que la sustitución del hexano diol-1,6 por el neopentilglicol resulta en una coloración amarilla y un punto de reblandecimiento demasiado bajo, lo que impide toda utilización en el campo textil.

Ejemplo 3 - (Comparativo, según el ejemplo 4 de la patente francesa 2.193.845).

30 En un reactor de 500 ml, se introducen 70 g (0,48 mol) de neopentilglicol, 137,3 g (0,52 mol) de sal de ácido adípico

y de hexametildiamina, 65 ml de agua destilada, 40 mg de ácido fosforoso y 100 mg de trifenilfosfina.

Tras desplazamiento del aire por el nitrógeno, la mezcla se calienta hasta 100°C por medio de un baño de aceite. Se añaden luego 77 mg de ortotitanato de tetrabutilo y se calienta la mezcla en continuo durante 5 horas hasta una temperatura final de 270°C, bajo un vacío de 2 torres aplicado durante 2 horas.

El producto así obtenido se funde; tiene poca viscosidad y es colorado. Tiene las características siguientes:

10	grado de blanco	=	60	%
	luminancia Y	=	23	%
	longitud de onda dominante	=	578,9	mm

En este ejemplo, efectuado exactamente como en las condiciones del ejemplo 4 de la patente francesa 2.193.845, se observa que no obstante la presencia de anti-oxidantes, el polímero no presenta suficiente blancura.

Ejemplo 4

En un autoclave equipado con medios habituales de calefacción y regulación se introducen simultaneamente:

- 1494 partes de ácido tereftálico,
- 2124 partes de hexanodiol-1,6,
- 1098 partes de sal de ácido tereftálico y de dodecametilendiamina,
- 25 - 0,655 parte de ortotitanato de trietanolamina.

Se lleva la temperatura gradualmente hasta 235°C y se efectúa la reacción de amidificación y de esterificación en aproximadamente 1 hora 30 minutos.

Se añade entonces 0,655 parte de ortotitanato de trietanolamina y se efectúa la policondensación durante 3 horas

mientras se calienta hasta 267°C y se baja la presión a 0,5 torr.

Se obtiene un polímero blanco que se extruye en forma de junco, cuyas características son las siguientes:

- 5 - viscosidad inherente : 0,77
- viscosidad en estado fundido a 260°C : 650 poises
- número de grupos -COOH terminales por tonelada de polímero : 47
- número de grupos -NH₂ terminales por tonelada de polímero : 112
- 10 - grado de blanco : 36 %
- luminancia Y : 37 %
- longitud de onda dominante : 573,5 mm.

Ejemplo 5 - (Comparativo)

15 En un autoclave equipado con medios habituales de calefacción y regulación, se introducen simultáneamente:

- 913 partes de ácido isoftálico,
- 1298 partes de hexanodiol-1,6,
- 1551 partes de sal de hexametildiamina y ácido isoftálico,
- 20 - 0,543 parte de ortotitanato de trietanolamina.

Se efectúa la reacción en las mismas condiciones que según el ejemplo 1, siendo efectuada la reacción de policondensación en vacío tras adición de una segunda fracción de 0,543 parte de ortotitanato de trietanolamina.

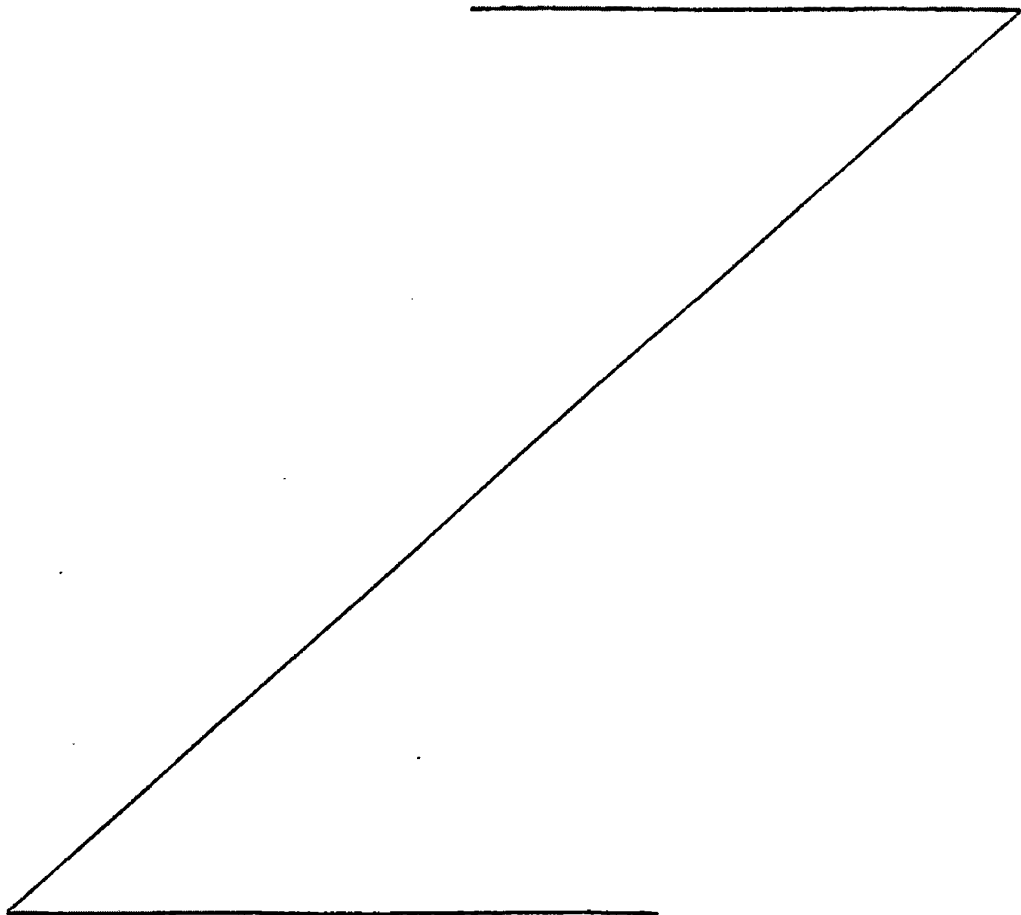
25 El polímero obtenido es transparente y de color amarillo. Tiene las características siguientes:

- viscosidad inherente : 0,65
- viscosidad en estado fundido a 260°C : 630 poises
- grupos ácidos terminales por tonelada de polímero : 69
- 30

- grupos aminos terminales por tonelada de polímero: 140
- punto de reblandecimiento : 150°C
- grado de blanco : 73 %
- luminancia : 23,3 %
- 5 - longitud de onda dominante : 577,7 mm

Es de observar que este polímero a base de diácidos sustituidos en posición meta tiene características colorimétricas y un punto de reblandecimiento insuficiente.

10 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.



REIVINDICACIONES

1^a.- Procedimiento de obtención de nuevas poliéster-amidas conformables, que poseen un grado de blancura superior o igual al 80 %, una luminosidad al menos igual al 35 %, tal como se define en la norma ASTM-E 308-66, y un número de grupos -NH₂ terminales superior o igual a 30 por tonelada de polímero y un punto de fusión superior o igual a 180°C; caracterizado porque se hace reaccionar:

- un diácido orgánico aromático (1) cuyas funciones carboxílicas están directamente ligadas a un núcleo aromático en posición para;
- un diol primario (2) de fórmula general HO-CH₂-R-CH₂-OH en la que R representa una cadena alifática lineal que comprende al menos 4 átomos de carbono, eventualmente ramificada por grupos alquilo o arilo, o bien un ciclo aromático; y
- una sal de un diácido orgánico (3) y de una diamina primaria (4), de carácter alifático.

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar:

- un diácido orgánico aromático (1) cuyas funciones carboxílicas están directamente ligadas a un núcleo aromático en posición para;
- un diol primario (2) de fórmula general HO-CH₂-R-CH₂-OH en la que R representa una cadena alifática lineal no ramificada que comprende al menos 4 átomos de carbono;
- una sal de un diácido orgánico (3) y de una diamina primaria de cadena carbonada no sustituida que puede comprender uno o varios núcleos aromáticos de estructura para-para.

3ª.- Procedimiento de obtención de nuevas poliéster-amidas conformables, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid 21 MAR 1977

RHONE-POULENC-TEXTILE

SPINNING AND WEAVING

de la Filatura La Granda Fecónides

