

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria adjunta.

R-2386

(19) ES	(21) NÚMERO	460126	(10) A1
(22) FECHA DE PRESENTACION	27-6-77		

20 OCT. 1978

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES (31) NÚMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
76 20182	28 Junio 1976	Francia

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G	

(54) TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVAS COPOLIAMIDAS A BASE DE HEXAMETILEN-ADIPAMIDA"

(71) SOLICITANTE (S)
RHONE-POULENC INDUSTRIES

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
22, Avenue Montaigne - 75 PARIS 8ème (Francia)

(72) INVENTOR (ES)
Jean GOLETTO Jean COQUARD

(73) TITULAR (ES)
RHONE-POULENC INDUSTRIES

(74) REPRESENTANTE
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial

POOR
QUALITY

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevas copo -
liamidas que presentan mejor estabilidad dimensional al ca -
lor y humedad, así como mayor índice de Young.

5. Las poliamidas lineales de peso molecular eleva -
do gozan de numerosas propiedades físicas y químicas que
las capacitan para la producción de gran variedad de pic -
zas conformadas, como fibras, películas y otros objetos
moldeados. Las polihexametilen-adipamidas han tenido, por
10. esta razón, un desarrollo muy importante.

- Sin embargo, estos polímeros muestran también
cierto número de imperfecciones cuya importancia es función
del empleo que se desea dar a los mismos, citaremos como
ejemplo de aquéllas, la contracción que experimentan en el
15. moldeado que es bastante apreciable, la importante reabsor -
ción de agua y, como consecuencia, su insuficiente estabi -
lidad dimensional a la humedad, así como la alteración de
las propiedades mecánicas afectadas por la humedad ambien -
tal y, finalmente, una fuerte caída del módulo a tempera -
20. turas próximas a los 250°C.

- En muchas patentes se describen poliamidas que
tienen grupos diversos, como las poliamidas aromáticas o
bien poliamidas lineales modificadas, por ejemplo, por me -
dio de grupos poliéteres u otros que permiten mejorar al -
25. guna de las propiedades que interesan, pero que ocasionan
inevitablemente modificaciones importantes de otras propie -
dades.

Así la patente USA nº 2.965.616 reivindica el au -
mento del punto de fusión de la polihexametilen-adipamida,

cuando se reemplaza un 15 al 50% en moles del ácido adípico por ácido hexahidrotereftálico.

5. La patente francesa nº 2.052,875 reivindica las copoliámidas del ácido tereftálico, ácido hexahidrotereftálico y la polimetilén-diamina que tenga de 6 a 12 átomos de carbono. Para disminuir el punto de fusión de esta copoliámida, se pueden utilizar pequeñas cantidades de otros componentes copolimerizables, como la hexametilen-adipamida. No obstante, el punto de fusión todavía resulta elevado, alrededor de 300 a 360°C, y la copoliámida no se puede utilizar con los métodos corrientes que sirven para la polihexametilen-adipamida.

10. Uno de los objetivos de esta invención es la obtención de polímeros que tengan todas las ventajas de las polihexametilen-adipamidas y subsanen, por otra parte, sus puntos débiles.

15. Se han hallado copoliámidas que se destinan a ser empleadas por extrusión o inyección, obteniéndose las mismas por condensación de hexametilen-diamina y una mezcla de ácidos dicarboxílicos, caracterizándose dicha mezcla por comprender :

20. a) del 50 al 90% en moles de ácido adípico,
b) del 2 al 40% en moles de ácido hexahidrotereftálico,
c) del 2 al 40% en moles de ácido tereftálico.

25. Si se desea que el copolímero obtenido conserve unas condiciones para su empleo que sean parecidas a las que posee la polihexametilen-adipamida y mantenga las propiedades de interés que se persiguen, es necesario que la cantidad de ácido adípico esté comprendida entre 50 y 90%

en moles y preferiblemente entre el 60 y 80%.

- Las cantidades de ácido tereftálico y hexahidro tereftálico deben oscilar entre 50 y 10% en moles y preferentemente entre 40 y 20%. Pueden variar los porcentajes en moles en cada uno de estos dos ácidos no lineales, pero han de hallarse habitualmente entre el 80 % - 20% y 20% - 80% y con preferencia entre el 65 % - 35 y 35 % - 65 %, en relación con la mezcla de estos dos ácidos.
- 5.

- Se preparan las copoliamidas de la invención por medio de cualquier procedimiento clásico que se utilice corrientemente para obtener polihexametilen-adipamida. Por ejemplo, para conseguir las sales se puede aplicar el procedimiento que consiste en hacer reaccionar primero cantidades equimoleculares de hexametilen-diamina y mezcla de ácidos, en soluciones acuosas. Se somete después la solución acuosa de estas sales a la acción del calor y la presión para efectuar la reacción de condensación que da lugar a la copoliamida.
- 10.
- 15.

- Una variante de este procedimiento de preparación consiste en obtener aisladamente la sal de cada ácido con hexametilen-diamina, después mezclar las soluciones de las tres sales obtenidas y proceder a la reacción de condensación.
- 20.

- Otra variante consiste en utilizar ésteres de alcoholes de punto de ebullición bajo, en vez de partir de los ácidos, y seguidamente efectuar una aminólisis de los ésteres con hexametilen-diamina. La reacción de policondensación sigue entonces normalmente, después de eliminar los alcoholes producidos.
- 25.

En general se usa un agente limitador de cadena para poder controlar la masa molecular de los copolímeros obtenidos. La cantidad de este agente que se emplea depende del intervalo de peso molecular que se desee. Sin embargo, en general se utilizan 0,1 a 2 % en moles respecto a las sales.

Se eligen los agentes limitadores de cadena entre el grupo formado por los ácidos carboxílicos y las aminas alifáticas.

10. Se pueden añadir diversos aditivos a la mezcla de polimerización, si es necesario, como antioxidantes, estabilizadores, fotoestabilizadores y agentes antiestáticos.

15. Se pueden utilizar todos los dispositivos empleados en los procedimientos clásicos de policondensación. Se puede emplear un dispositivo continuo, como el que se utiliza para producir polihexametilen-adipamida o un dispositivo discontinuo. También son útiles los procedimientos de laboratorio en tubos cerrados.

20. La reacción de policondensación tiene lugar habitualmente a temperaturas comprendidas entre 250°C y 320°C y bajo presiones que van desde 5 hasta 20 kg/cm². Con frecuencia se prefiere trabajar en ausencia de oxígeno, por ejemplo en presencia de nitrógeno, a fin de conseguir un grado de polimerización importante.

25. Generalmente se extrusionan los copolímeros obtenidos después de la policondensación dentro de una zona de enfriamiento, formando correas o juncos, y después se transforman en polvo o granulado mediante pulverización o granulación.

Los copolímeros de la invención presentan una temperatura de transición vítrea la cual puede ser mayor que 10 a 40°C respecto a la del Nylon 6-6. Por esta razón es más lenta la caída del módulo, cuando se emplean las

5. copoliamidas con una técnica parecida a la del mencionado Nylon 6-6. La ventaja principal de las copoliamidas consiste en la permanencia de sus propiedades físicas y mecánicas en estado húmedo y especialmente a EH próximos al 50%.

10. La reabsorción de humedad es algo menor, la estabilidad dimensional está mejorada y las propiedades mecánicas están claramente menos afectadas por la humedad entre EH 0 y EH 50, correspondiendo a su uso corriente.

15. Las copoliamidas de la invención son muy convenientes para obtener piezas mecánicas o eléctricas que se utilizan a temperaturas relativamente altas y en condiciones higrométricas en las cuales el EH esté comprendido entre 0 y 50, exigiendo gran constancia de las propiedades mecánicas.

20. Las características de estas copoliamidas permiten asimismo obtener mediante hilado fibras textiles de características mecánicas especiales.

25. En los ejemplos siguientes, se secan las copoliamidas a 110°C y en estufa, bajo un vacío de 10 mm Hg aproximadamente, durante 5 horas, antes de moldear por inyección las probetas comparativas.

- se obtienen viscosidades intrínsecas con soluciones de 0,5 g de polímero en 100 cm³ de m-cresol a 25°C (recomendación ISO/R 307).

- se obtienen las transiciones térmicas por

medio del análisis térmico diferencial con nitrógeno, utilizando variaciones de temperatura de 10°C/min.

- se mide la temperatura de transición vítrea T_g con aparato pendular de torsión.

5. - se miden las durezas con el durómetro Shore D, siguiendo la recomendación ISO/R 868.

- se determinan las características mecánicas de tracción mediante probetas del tipo H_3 , según la norma NF T 51 034 (velocidad de tracción 14 mm/min) con el dinamómetro Ihomargy.

10. - se determinan las características mecánicas de flexión con probetas-barra de 80 x 10 x 4 mm, según la recomendación ISO 178.

- se han determinado los módulos dinámicos de torsión con probetas-barra de 80 x 10 x 4 mm sirviéndose de un aparato pendular automático.

- se realiza el acondicionamiento de las probetas del modo siguiente :

20. EH 0 : probetas mantenidas en un desecador con P_2O_5 a 25°C, después del moldeo durante 24 horas.

EH 50 : probetas mantenidas en un desecador con una solución saturada de dicromato sódico a 25°C hasta alcanzar el equilibrio.

25. EH 100 : probetas mantenidas durante 7 días en agua a 80°C y después en agua a 25°C hasta conseguir el equilibrio.

EJEMPLO 1

- Se obtiene la sal del ácido tereftálico y hexameten-diamina (sal 6T) de la siguiente manera :

Un matraz de tres bocas cuya capacidad es de 10 litros, dotado con un agitador a paletas de vidrio, un refrigerante y con circulación de burbujas de nitrógeno, se carga a la temperatura ambiente con :

5. - 1.162 g (10 moles) de hexamtilen-diamina
 - 2.800 cm³ de agua.

Una vez disuelto, empleando la agitación, se eleva la temperatura a 50°C y se añaden durante una hora y por partes, 1,662 g de ácido tereftálico.

10. Se mantiene a reflujo durante cuarenta minutos, después de finalizar la adición de ácido. Seguidamente se enfría la masa hasta aproximadamente 0°C por medio de un baño de agua helada.

15. Se filtra la sal que precipita sobre un crisol de vidrio del nº 3 y se seca.

Se suspende el producto obtenido de esta manera, agitándolo en 2,5 litros de metanol a reflujo. Después de enfriar a 20°C, se filtra nuevamente.

20. Se seca el precipitado y se lava con metanol, posteriormente se seca a 60°C en estufa al vacío hasta peso constante.

Así se obtienen 2,675 g de sal 6T (rendimiento 94,6%). El pH de la solución al 10% y 20% es igual a 7,25. Punto de fusión: 280°C. El microanálisis es el siguiente :

25. C % : 58,34-57,92 (59,57) - H % : 7,87-8,00
(7,80) - N % : 9,51-9,46 (9,92) - O % : 23,23-23,06(22,69).

- La sal del ácido hexahidrotereftálico y la hexamtilen-diamina (sal 6HT), se obtiene de la siguiente manera :

Se carga un matraz de tres bocas, cuya capacidad es de 10 litros, provisto de todo lo que se ha señalado antes, con :

- 6 litros de propanol-2
- 5. - 600 g (3,571 moles) de ácido hexahidro-teref -
tálico.

Seguidamente se vierten, agitando, y se hacen refluir, 405 g de hexametilen-diamina en 405 g de propanol-2.

- 10. La sal precipita. Se mantiene la agitación a reflujo durante 30 minutos de haber acabado el vertido. Se enfría enseguida la masa a 20°C por medio de un baño de agua.

Se filtra la sal sobre un crisol del nº 3 y se lava cuatro veces con 250 cm³ de propanol-2. Se seca después a 60°C en estufa, bajo vacío, hasta un peso constante.

- 15. Se obtiene la sal con un rendimiento del 99%. El pH de la solución acuosa al 10 % y a 20°C, es de 7,36. Punto de fusión: 217°C. El microanálisis es el siguiente :

C % : 58,45-58,71 (58,33) - H % : 9,63-9,35
(9,72) - N % : 9,91 - 10,01 (9,72) - O % : 22,25-22,33
(22,22).

- 20. - La sal del ácido adípico y hexametilen-diamina (sal N) utilizada, es el producto empleado industrialmente para la preparación de poliamida 66.

- 25. - En un tubo de vidrio (longitud 45 cm, diámetro interior 1,8 cm, espesor 0,6 cm), se introducen las cargas siguientes :

- sal N : 19,68 g (0,075 moles)
- sal 6T : 4,59 g (0,01625 moles)
- sal 6HT : 2,52 g (0,00875 moles)

- ácido benzóico : 0,244 g (0,002 moles).

- Después de purgar el nitrógeno, se cierra el tubo y se coloca en un horno que se mantiene a 280°C.

5. - Después de enfriarse, se abre el tubo y se conecta con un aparato que permite efectuar el vacío en el tubo o bien un barrido de nitrógeno.

10. - Se purga el tubo con nitrógeno y acto continuo se somete a un barrido de nitrógeno a 320°C en un horno durante 30 minutos. Se interrumpe el barrido de nitrógeno y después se establece, durante 30 minutos, una presión inferior a 10 mm de mercurio, mientras se mantiene el horno a 320°C. Se conserva el tubo en el horno a 320°C durante 10 minutos y a una presión inferior a 10 mm Hg. Se elimina el vacío con nitrógeno y se deja enfriar el tubo bajo barrido de nitrógeno. Una vez frío, se recupera el polímero rompiendo el tubo.

20. Se obtiene una poliamida dura, blanca, opaca y que presenta una viscosidad intrínseca de 0,9, siendo la temperatura de fusión ($T_f^{\circ}C$) de 264°C y la temperatura de cristalización ($T_c^{\circ}C$) por enfriamiento de 225°C.

EJEMPLOS 2 a 7

25. Se han obtenido diversas copoliamidas mediante el procedimiento descrito en el ejemplo 1. El cuadro siguiente agrupa sus propiedades comparativamente con las que corresponden a la poliamida 66.

	Composición de la poliamida en moles de sales %			ácido benzoico % de moles respecto a las sales	viscosidad intrínseca dcl/g	Tf ^o c	Tc ^o c
	Sal N	Sal 6T	Sal 6HT				
5.	100	0	0	2	1	260	218
	75	16,25	8,75	2	0,9	268	225
	75	12,5	12,5	2	0,97	268	229
	75	8,75	16,25	2	0,88	267	238
	50	32,5	17,5	2	1,34	273	248
10.	50	25	25	2	-	275	248
	80	13	7	0,6	1,09	263	218

EJEMPLO 8

15. En autoclave de 1 litro, dotado con un agitador de forma helicoidal, un sistema de calentamiento mediante circulación de termofluido, tomas de temperatura, sistemas de tubos laterales que permiten la destilación bajo presión y una alimentación con nitrógeno,

Se carga:

- 20.
- SAL N : 330,56 g (1,260 moles)
 - SAL 6T : 76,23 g (0,270 moles)
 - SAL 6HT : 77,86 g (0,270 moles)
 - ácido acético: 1,3 g (0,0216 moles)
 - agua destilada: 456 g

25. Se calienta la masa a 80°C y se purga con nitrógeno sometiendo el autoclave a una presión de 5 bars y procediendo después a una descompresión. Entonces se cierran las válvulas del autoclave y se eleva la temperatura de la masa con agitación (75 r/min) a 210°C en 30 minutos.

La presión que se alcanza es de 18 bars. Se des-

tila el agua a 18 bars, aumentando la temperatura de la masa hasta 260°C en dos horas. Se continúa destilando el agua, reduciendo la compresión progresivamente durante 90 minutos, al propio tiempo que se disminuye la agitación hasta 10 r/min y se eleva paulatinamente la temperatura de la masa hasta los 285°C.

5.

Se homogeneiza el polímero, sometido a un barrido de nitrógeno y con escasa agitación, mientras se aumenta la temperatura de la masa hasta alcanzar 290°C.

10.

Se interrumpe la agitación y se trasvasa el polímero a un recipiente de agua fresca, sometiéndose la masa fundida a una presión de 5 bars de nitrógeno.

Se obtiene una copoliámidas blanca, opaca y que presenta las siguientes características :

15.

- viscosidad intrínseca	:	0,91 dcl/g
- temperatura de fusión	:	279°C
- temperatura de cristalización al enfriamiento	:	248°C
- dureza Shore D a EH 0	:	88

20.

Tg°C EH 0	:	66
- contracción lineal al moldeo %	:	1,5
- reabsorción de agua a EH 50 %	:	1,3
- variación dimensional lineal entre EH 0 y EH 50	:	+ 0,09 %

25.

- variación dimensional lineal entre EH 0 y EH 100	:	+ 1,38 %
- incitación a la ruptura por tracción EH 0 25°C	:	7,2 DaN/mm ²

- módulo aparente de elasticidad por flexión

EH 0 25° C	:	237 DaN/mm ²
EH 50 25° C	:	220 DaN/mm ² .

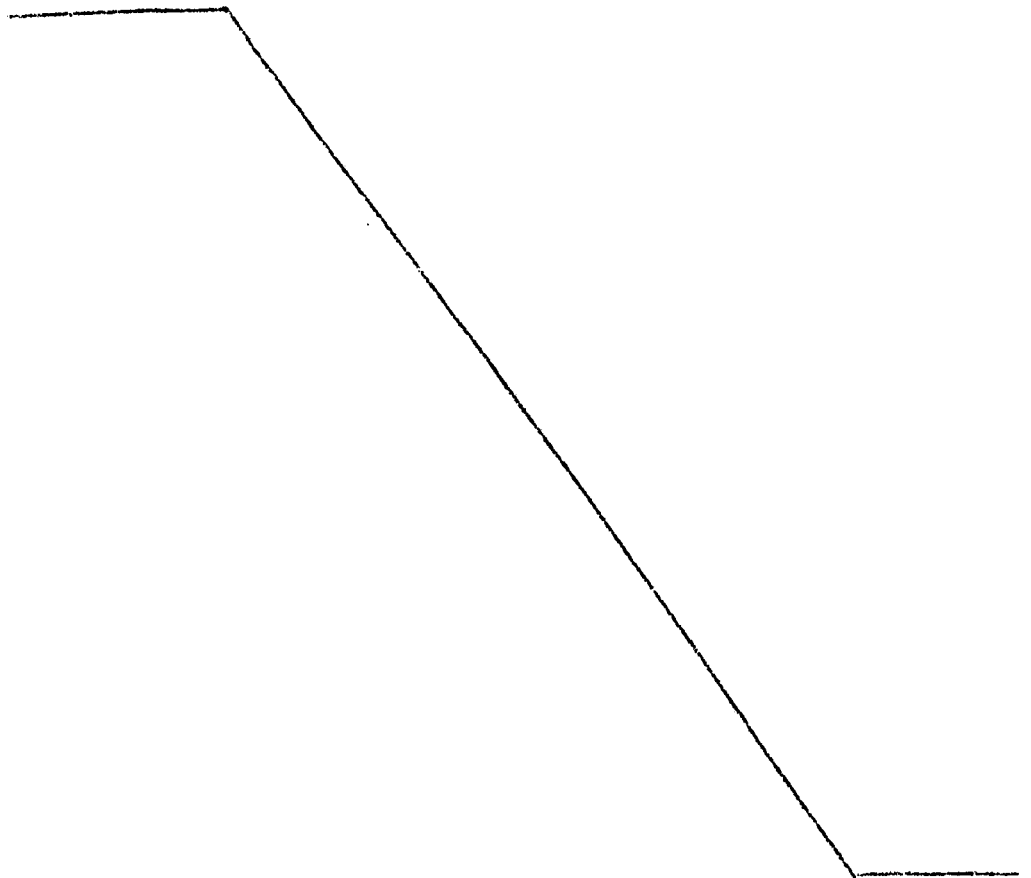
5.

EJEMPLO 9 a 11

Se han obtenido diversas copoliámidas mediante el procedimiento descrito en el ejemplo 8; empleando, al final de la descomposición, temperaturas de 270° a 290°C y 275 a 295° C al término de la homogeneización.

10.

Se expresan en el cuadro que sigue las composiciones de estas poliamidas, así como algunas propiedades de las mismas, comparándolas con las del nylon 66 :



Composición de las copolimerizadas en moles de sales %	Ácido acético en moles por 100 de sales	viscosidad intrínseca del/3	Tg °C	contracción lineal al moldear do %	variaciones dimensionales lineales entre EH 0 y EH 100 %
FAMILIA 66					
66 ST		1,1	252	225	3,58
66 SHT					
70 19,5	1,2	1,0	275	239	2,34
70 15	1,2	0,91	279	248	1,49
70 6	1,2	0,85	283	253	0,67
Composiciones de las copolimerizadas en moles de sales %					
	incitación a la ruptura EH 0,2500 DaN/mm ²	módulo aparente de elasticidad por flexión a 250C DaN/mm ²	Tg °C	módulo dinámico de elasticidad por torsión x 10 ⁻⁶ dinas/cm ²	
		EH 0		EH 0-70°C	
FAMILIA 66		240	EH 50	EH 50-60°C	
66 ST	5,1		173	4 000	
66 SHT					
70 19,5	6,9	232	190	6 000	
70 15	7,2	237	220	7 500	
70 6	-	-	-	8 000	

POOR QUALITY

EJEMPLO 12

Se opera como en el ejemplo 8, pero aumentando la temperatura de la masa hasta 290°C, al terminar la des -
compresión, y a 295°C al finalizar la homogeneización, con
5. las cargas siguientes :

- sal N : 216 g (0,823 moles)
- sal 6T : 151 g (0,535 moles)
- sal 6HT : 83,1 g (0,288 moles)
- ácido acético : 1,19 g (0,02 moles)
- 10. - agua destilada : 440 g

El polímero obtenido presenta las siguientes ca-
racterísticas :

- viscosidad intrínseca : 0,92 dl/g
- T_f° c : 290° C
- 15. - T_c° c : 256° C
- contracción al moldeado: 1,43 %
- reabsorción de agua a :
EH 50 : 1,4 %
- variación dimensional
20. entre EH 0 y EH 50 : + 0,26
- T_g° c : 82° C

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se decla-
ran nuevas y de propia invención las siguientes reivindica-
25. ciones con prioridad de la solicitud de patente francesa núm.
76 20182 de 28 de junio de 1976.

1.- Procedimiento para la preparación de nuevas
copoliámidas a base de hexameten-adipamida, esencialmente
destinadas a ser empleadas por extrusión, hilado o inyec -

ción, caracterizado porque se somete a una reacción de poli condensación hexamtilen-diamina y una composición de ácidos dicarboxílicos que comprende :

- 5.
- a) del 50 al 90% en moles de ácido adípico,
 - b) del 2 al 40% en moles de ácido hexahidrotereftálico,
 - c) del 40 al 2% en moles de ácido tereftálico,

conduciéndose el proceso a temperaturas entre 250° y 320°C, bajo presión que van de 5 a 20 kg/cm² y en ausencia de oxígeno.

10.

2.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en una forma de realización preferente la composición de ácidos reactivos con la hexamtilendiamina comprende :

- 15.
- a) del 60 al 80 % en moles de ácido adípico,
 - b) del 7 al 26 % en moles de ácido hexahidrotereftálico,
 - c) del 26 al 7% en moles de ácido tereftálico.

20.

3.- Procedimiento para la preparación de nuevas copoliamidas a base de hexamtilen-adipamida.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 16 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 27 Junio 1977

25.

p.a. JAIME ISERN

p.p.


firmado: JOSE A. NIETO