

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

469213 (10) A1

(11) ES (12) ES	NUMERO
(13) ES (14) ES	FECHA DE PRESENTACION
	27 ABR. 1978

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO		(32) FECHA	(33) PAIS
PV 77/13 619		27 de Abril de 1.977	Francia.
PV 78/05 000		20 de Febrero de 1.978	"
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA	
	COPG		
(54) TITULO DE LA INVENCION			
PROCEDIMIENTO DE OBTENCION EN CONTINUO DE UNA POLIAMIDA.			
(71) SOLICITANTE (S)			
RHONE-POULENC-TEXTILE.			
DOMICILIO DEL SOLICITANTE			
5, Avenue Percier, 75.0008 PARIS (Francia)			
(72) INVENTOR (ES)			
Vincent ROCHINA:			
(73) TITULAR (ES)			
(74) REPRESENTANTE			
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO y POMBO			

POOR
QUALITY

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la obtención en continuo de poliparafenileno-tereftalamida y de sus copolímeros de viscosidad inherente elevada.

La patente francesa 2.010.753 se refiere a composiciones anisótropas de poliamidas aromáticas del tipo de la poliparafenileno-tereftalamida de viscosidad inherente generalmente superior a 1 y de líquidos que pueden ser, al lado del ácido sulfúrico y del ácido fluorhídrico, diferentes amidas y ureas, en particular la dimetilacetamida (DMAC), la N-metilpirrolidona-2 (NMP), la hexametilfosfotriamida (HMPT) y la tetrametilurea (TMU). Sales tales como el cloruro de litio ó de calcio pueden añadirse a las amidas y ureas. En esta patente, se preconiza la preparación de la poliparafenileno-tereftalamida (PPD-T) en la mezcla HMPT/NMP en la proporción 1/2 en peso. Pero se sabe ahora que la HMPT constituye un producto peligroso por sus propiedades cancerígenas, de forma que su empleo necesita grandes precauciones, que complican enormemente el procedimiento. Esta patente menciona igualmente la posibilidad de preparar otros polímeros aromáticos in situ en el disolvente de las composiciones a hilar. Se trata por ejemplo del caso de la poliparabenzamida cuya preparación en la TMU finaliza en presencia de LiCl procedente de la neutralización por carbonato de litio del HCl formado. Pero este procedimiento conduce a polímeros de poca viscosidad. Igualmente ocurre con la preparación de poly(cloroparafenileno-tereftalamida) en una mezcla de DMAC con 1 % de LiCl, pero aquí se trata de un polímero mucho más soluble que la PPD-T. Por otra parte patentes más recientes únicamente preconizan, para la obtención de PPD-T de alta viscosidad, el empleo de disolventes orgánicos tales como la mezcla HMPT/NMP según la solicitud de patente francesa 2.134.582 publicada el 8 de Diciembre de 1.972 e incluso la HMPT pura en la US 3.850.888.

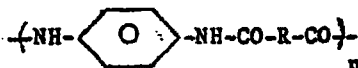
A.A. FERODOV, V.M. SAVINOV y L.B. SOKOLOV - Pol.Science URSS 12, nº 10, (1.970) describen la obtención de PPD-T en mezclas de diferentes disolventes: NMP, DMAC, HMPT y TMU con bromuro ó cloruro de litio. Pe-

ro la viscosidad inherente de los polímeros obtenidos es siempre baja, no sobrepasando 2,6 después de una maduración de 3 horas.

E. CHODKOWSKI, J. MACKOWIAK, W. KOZLOWSKI y H. ORZECOWSKA - Polimery 1.971 - p.514-515 han descrito la obtención de PPD-T en mezclas
5 DMAC con cloruro de litio, bromuro de litio ó cloruro de calcio. Aquí - todavía la viscosidad de los polímeros obtenidos es bastante pequeña.

La solicitud de patente francesa 2.301.548 publicada el 17 de Septiembre de 1.976 se refiere a la preparación de PPD-T de viscosidad - inherente de al menos 2,5 (medida en una solución a 25°C y a 0,5 % en pe-
10 so de PPD-T en 100 ml de ácido sulfúrico al 96 % en peso) por reacción de p-fenilenodiamina y de cloruro de tereftaloilo en una mezcla de NMP y de cloruro de calcio en proporción de al menos 5 % con respecto a la NMP, pe-
ro preferentemente superior, y más allá del límite de solubilidad para - quedar en suspensión, e incluso en cantidad en peso al menos igual a la
15 cantidad en peso de PPD-T formada si se desea obtener valores elevados de la viscosidad. Dicho procedimiento, que preconiza y ejemplifica la aportación de una gran cantidad de cloruro de calcio, parece ser costoso, difícil de realizar industrialmente, en particular en continuo. Particularmente, dicho procedimiento que utiliza cantidades igualmente importantes de
20 cloruro de calcio, perfectamente conocido por su higroscopicidad, puede - conducir, en explotación industrial a dificultades considerables de deshidratación, manipulación, recuperación, regeneración y tratamiento de los efluentes.

La invención se refiere a un procedimiento de obtención en con-
25 tinuo de una poliamida de fórmula general:



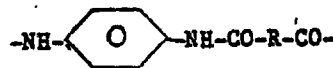
en la que el 50 al 100 % de los radicales R son radicales p-fenileno y 0 a 50 % son radicales n-butileno, de viscosidad inherente de al menos 3 (me-
30 dida a 25°C en una solución en ácido sulfúrico al 100 % a la concentración

de 0,5 gramos de polímero en 100 ml de solución), caracterizado porque se hace reaccionar en continuo cloruro de tereftaloilo fundido, y eventualmente cloruro de adipoil, en una solución de parafenilendiamina y/o de diamino-4,4' adipanilida y eventualmente de un prepolímero formado a partir de al menos un cloruro y al menos una diamina entre las citadas más arriba en una mezcla de N-metilpirrolidona-2 y de cloruro de calcio en condiciones tales que:

- el ó los cloruros de ácido y la ó las diaminas estén en proporciones sensiblemente estequiométricas,

- la solución de diamina y eventualmente de prepolímero en la mezcla N-metil-pirrolidona-2 y cloruro de calcio es homogénea y sustancialmente anhidra,

- la relación molar entre el cloruro de calcio y el número de motivos:



es de al menos 1 y preferentemente al menos 1,15,

- las cantidades relativas de reactivos y de disolventes se eligen de tal modo de al final de la reacción, la composición obtenida presente al menos 5 % en peso de poliamida con respecto a la N-metilpirrolidona-2.

25 Cuando se desea obtener el copolímero poliparafenileno-tereftalamida/adipamida, se puede ó bien hacer reaccionar los cloruros de tereftaloilo y de adipoil en una solución de parafenilendiamina, ó bien hacer reaccionar el cloruro de tereftaloilo en una solución de diamino-4,4' adipanilida, solo ó en mezcla con parafenilendiamina, ó incluso hacer reaccionar los cloruros en una solución de la mezcla de diaminas. Los cloruros pueden inyectarse ya sea simultáneamente, en mezcla ó por separado, ó bien de forma secuenciada.

30 Cuando se trata de obtener el homopolímero PPD-T ó un copolí-

mero, se puede igualmente hacer reaccionar el ó los cloruros de sobre un prepolímero formado a partir de al menos un cloruro y al menos una diamina entre los citados anteriormente en mezcla con al menos una diamina.

5 La solución de diamina en la mezcla NMP + CaCl₂ debe ser homogénea, es decir que no debe contener en particular, en el momento de su utilización, cloruro de calcio solo ó complejo en suspensión que perturbaría la regularidad de alimentación de la solución, es decir de la marcha y la fiabilidad del procedimiento y por consiguiente la regularidad de viscosidad del polímero obtenido, anulando por este motivo todo el interés del procedimiento continuo. Para ello, la concentración en peso de cloruro de calcio en la NMP no debe sobrepasar el 6 al 8 % aproximadamente variando el límite de solubilidad en función de la proporción en agua y de la temperatura de la solución de diamina, de la naturaleza y la cantidad de diamina, del procedimiento de disolución (tiempo y temperatura en particular) así como de la presentación del cloruro de calcio utilizado -
10 (polvo, escamas ó cristales).
15

La solución de diamina en la mezcla NMP + CaCl₂ debe ser sustancialmente anhidra, es decir que su proporción en agua no debe sobrepasar 1.500 ppm pero generalmente se prefiere no sobrepasar 1.000 y preferentemente 500, incluso 200 ppm en peso de agua.
20

En la solución de diamina, se puede introducir, bajo agitación, una parte del ó de los cloruros para obtener una solución de diamina y de prepolímero. Después de la refrigeración y almacenamiento eventual de varios días al amparo de la luz, se hace reaccionar esta solución en continuo con el resto del ó de los cloruros que completan la estequiometría.
25

Para mayor comodidad en lo que sigue del texto, se utilizará el término dicloruro para designar tanto el cloruro de tereftaloilo solo como su mezcla con el cloruro de adipoilo. Asimismo se utilizará el término diamina para designar tanto la parafenilendiamina como la diamino-4,4' adipanilida ó su mezcla, solas ó combinadas en el prepolímero.
30

Para la realización del procedimiento según la invención, es muy importante que la estequiometría entre dicloruro y diamina se respete para obtener una viscosidad elevada.

5 Es preciso por tanto vigilar que se asegure una inyección perfectamente precisa y regular del dicloruro y de la solución de diamina. Finalmente, al ser extremadamente rápida una parte importante y esencial de la reacción entre el dicloruro y la diamina, del orden del segundo, es preciso efectuar el micromezclado inicial instantáneamente ó casi instantáneamente, lo que implica una tecnología de inyección y de agitación muy eficaz.

10 La temperatura del dicloruro de ácido debe ser suficiente para que esté en estado líquido, pero no debe ser demasiado elevada para no recalentar demasiado la mezcla reaccional, ni correr el riesgo con ello de degradarla. Tan es así que el cloruro de adipoilo puede utilizarse a temperatura ordinaria ó inferior, mientras que para el cloruro de tereftaloilo una temperatura comprendida entre 85 y 120°C se prefiere en general. Cuando los dos cloruros se mezclan con su inyección en la solución de diamina, se puede utilizar una temperatura comprendida entre 60 y 120°C.

20 La temperatura de la solución de diamina, generalmente comprendida entre 0 y 50°C, podrá variar según la relación molar CaCl₂/motivo parafenilencarbonamida elegida. Igualmente se puede, si la tecnología lo permite, operar a temperatura superiores a 50°C, e incluso inferiores a 0°C, mientras la solución de diamina no cristalice.

25 La relación molar entre el cloruro de calcio y el número de motivos:



debe ser de al menos 1, en particular para los copolímeros; pero para la PPD-T pura, debe ser de al menos 1,15. Se obtienen resultados en particular interesantes para una relación molar comprendida entre 1,25 y 2,75.

30 Por razones técnico-económicas, se eligen las cantidades rela-

tivas de reactivos y de disolventes de tal forma que al final de la reacción, la composición obtenida presente al menos 5 % en peso de poliamida con respecto a la NMP. Resultados particularmente interesantes se obtienen para concentraciones comprendidas entre 6 y 10 %.

5 La temperatura inicial de inyección de la solución NMP/CaCl₂/diamina debe ser compatible con la solubilidad de los constituyentes antes y después del mezclado de los reactivos y tanto más baja cuanto más elevada es la concentración en polímero de la composición final y/o cuanto más reducida es la concentración en cloruro de calcio.

10 El micromezclado inicial entre el dicloruro y la solución de diamina al tener que ser instantáneo ó casi instantáneo, es conveniente utilizar un aparato de mezclado extremadamente eficaz provisto de dispositivos de inyección de los reactivos muy precisos. Se puede utilizar por ejemplo un dispositivo del tipo de un rotor giratorio a gran velocidad en un recipiente fijo, dejando una pequeña tolerancia para el paso de la materia entre el rotor y el estator para asegurar un mezclado muy eficaz y rápido, durante los primeros segundos de la reacción. Después de esta primera parte de instalación que no tiene necesidad de ser voluminosa, para asegurar un tiempo de estancia del orden del segundo, la materia pasa a

15 una segunda parte en la que el mezclado de la materia es continuado pero de forma más lenta por ejemplo en una instalación que comprenda uno ó varios tornillos.

20 En el caso en que se desee preparar un copolímero, se puede igualmente prever un dispositivo de inyección suplementaria para uno de los dicloruros que se situará cerca de los dos dispositivos de inyección de los otros reactivos, y eventualmente un poco aguas abajo con respecto a estos últimos.

25 Igualmente se podrá utilizar otras instalaciones que la descrita más arriba a condición de que sean suficientemente eficaces para asegurar un micromezclado inicial, entre los reactivos, casi instantáneo.

30

El procedimiento continuo según la invención permite obtener con una gran regularidad una PPD-T, ó sus copolímeros derivados del ácido adípico, de viscosidad inherente (medida como se ha dicho más arriba en H_2SO_4 al 100 %) de al menos 3, generalmente superior a 4 y que puede alcanzar 6,5 a 7 y más.

La obtención de viscosidades tan elevadas en continuo y para concentraciones en polímeros mencionados, es tanto más sorprendente cuanto, hasta ahora, no se había alcanzado dicho nivel en continuo más que en medio HMPT puro, (US 3.850.888).

Estos buenos resultados del procedimiento según la invención son tanto más sorprendentes cuanto se consiguen con concentraciones en cloruro de calcio que no sobrepasan su límite de solubilidad en la solución NMP/diamina mientras que la solicitud francesa 2.301.548 informa y ejemplifica que los valores más elevados de la viscosidad inherente de la PPD-T se obtienen cuando una parte del cloruro de calcio está en fase sólida al comienzo de la reacción y en particular cuando la cantidad en peso de cloruro de calcio es al menos igual a la del polímero. Estos resultados son además tanto más característicos cuanto el procedimiento según la invención conduce, para una PPD-T, a viscosidades que pueden alcanzar 6,5 - 7 e incluso más de 8 (medidas en H_2SO_4 al 100 %) mientras que según la solicitud francesa 2.301.548 un solo ensayo conduce en discontinuo a una viscosidad inherente de 5,40 (medida en H_2SO_4 al 96 %), lo que corresponde a 6,35 (medida en H_2SO_4 al 100 %), que las mejores viscosidades se obtienen para 7 a 8 % de polímero/NMP y una relación molar $CaCl_2$ /motivo p-fenileno-tereftalamida de 3,60 a 3,76 (concentración $CaCl_2$ /NMP de 12 a 14 %), lo que es enorme, y que los otros resultados, siempre según la solicitud francesa, son netamente inferiores.

El procedimiento según la invención presenta, con respecto al procedimiento continuo conocido hasta ahora que utiliza la HMPT, un interés industrial muy acentuado bajo los diferentes aspectos económico, higie

ne y seguridad, puesto que no presenta ningún peligro toxicológico y por esta razón, no necesita precauciones particulares susceptibles de entorpecer a la vez la técnica y la economía del procedimiento. Además, al ser la NMP más estable que la HMPT frente a reacciones de hidrólisis y termólisis sus pérdidas son muy reducidas durante los procedimientos de recuperación.

Con respecto al procedimiento de la solicitud francesa . . . 2.301.548, el procedimiento según la invención presenta un gran interés tanto desde el punto de vista técnico como económico, por los pequeños grados de CaCl_2 puestos en práctica, lo que facilita enormemente las operaciones de deshidratación, manipulación, recuperación, regeneración y tratamiento de los efluyentes.

La figura 1 anexa representa un gráfico en el que se llevan en abscisas la relación cloruro de calcio/NMP expresada en % en peso: $\frac{\text{CaCl}_2}{\text{NMP}}$ %, en ordenadas, la relación PPD-T/NMP expresada en % en peso: $\frac{\text{PPD-T}}{\text{NMP}}$ % y en líneas oblicuas las curvas correspondientes a diversas relaciones: C_m = moles CaCl_2 /motivo parafenileno-tereftalamida.

En este gráfico, el triángulo ABC define el campo correspondiente al procedimiento según la invención, que permite obtener un polímero de viscosidad inherente superior a 3. El segmento AB se encuentra en la curva correspondiente a una relación molar CaCl_2 /motivo p-fenileno-tereftalamida de 1,15. El segmento BC se encuentra en la línea al 5 % en peso de polímero con respecto a la NMP. El segmento AC está situado en la línea de límite de solubilidad del cloruro de calcio en la solución de diamina. En la figura 1, se traza al 8 % de CaCl_2 /NMP, lo que generalmente se considera como un máximo y no tiene porque resultar conveniente en algunas condiciones operatorias y en particular cuando la temperatura de la solución de diamina es muy baja y/o el medio muy anhidro.

Los puntos marcados en este gráfico representan diferentes ensayos realizados y descritos en los ejemplos.

La figura 2 es similar a la figura 1 pero para un copolímero -

que comprende 14 % de motivos p-fenileno adipamida, siendo entonces la relación C_m igual a: moles $CaCl_2$ / motivos medio copolímero y representando la ordenada la relación copolímero/NMP expresada en % en peso.

5 En este gráfico, el triángulo A' B' C define el campo correspondiente al procedimiento según la invención, permitiendo obtener un copolímero de viscosidad inherente superior a 3. El segmento A' B' se encuentra en la curva correspondiente a la relación molar $CaCl_2$ / motivo medio copolímero de 1,0. Los segmentos B' C y A' C están situados del mismo modo que BC y AC en la figura 1.

10 Las poliamidas obtenidas según la presente invención se utilizan en la fabricación de artículos en forma tales como películas, hilos y fibras de alto rendimiento por ejemplo mediante disolución en un disolvente sulfúrico del polímero mencionado e hilado ó filmado por medios conocidos. Los artículos así obtenidos pueden utilizarse por ejemplo como re-
15 fuerzo en las estructuras compuestas ó los artículos de caucho tales como neumáticos, correas, bandas, etc.

Los ejemplos siguientes, en los que las partes están en peso, son dados a título indicativo a fin de ilustrar la invención sin limitarla en modo alguno.

20 En estos ejemplos, la viscosidad inherente se calcula por medio de la expresión siguiente:

$$VI = \frac{\ln \eta_{relativa}}{C}$$

25 en la que C es la concentración en peso por volumen, expresada en gramos para 100 ml, midiéndose la viscosidad relativa en una solución a 25°C en ácido sulfúrico al 100 % y a la concentración de 0,5 gramos de polímero en 100 ml de disolvente.

La proporción en agua de los disolventes y soluciones se mide por método colométrico.

30 Las masas moleculares medias en peso M_w han sido determinadas por difusión de la luz, en las siguientes condiciones experimentales:

. Eliminación del polvo de las soluciones (concentraciones comprendidas entre 0,04 y 0,20 % en peso por volumen) y del ácido sulfúrico utilizado como disolvente (96 % - calidad analítica PROLABO NORMAFUR) durante 4 horas de centrifugación a 25.000 G.

5 . Medidas realizadas a temperatura ambiente en un aparato FICA 50 equipado de una lámpara de vapor de mercurio como fuente luminosa, utilizando un filtro anti-fluorescente 0,546 μ m en el haz difundido. (Muestra: benceno bidestilado - haz incidente: luz natural 0,546 μ m). Las medidas de intensidad de la luz difundida se realizan a intervalos de 7,5 ó 15 grados entre 30 y 150°, determinándose las componentes vertical y horizontal a 90°.

10 La explotación de las medidas se realiza a partir de los diagramas de ZIMM regulares obtenidos, por doble extrapolación a concentración y ángulo de observación nulos y determinación de la relación de depolarización a concentración nula y cálculo del factor correctivo de CABANNES.

15 El incremento de índice de refracción del sistema polímero/ácido sulfúrico (96 %) estudiado se mide de forma clásica en el refractómetro diferencial (tipo DEBYE).

Ejemplos 1 a 19

20 Para todos estos ejemplos, se ha utilizado la NMP que contiene menos de 200 ppm en peso de agua y un cloruro de calcio cristalizado con dos moléculas de agua, deshidratado en vacío a 250°C y que contiene 0,2 % de agua.

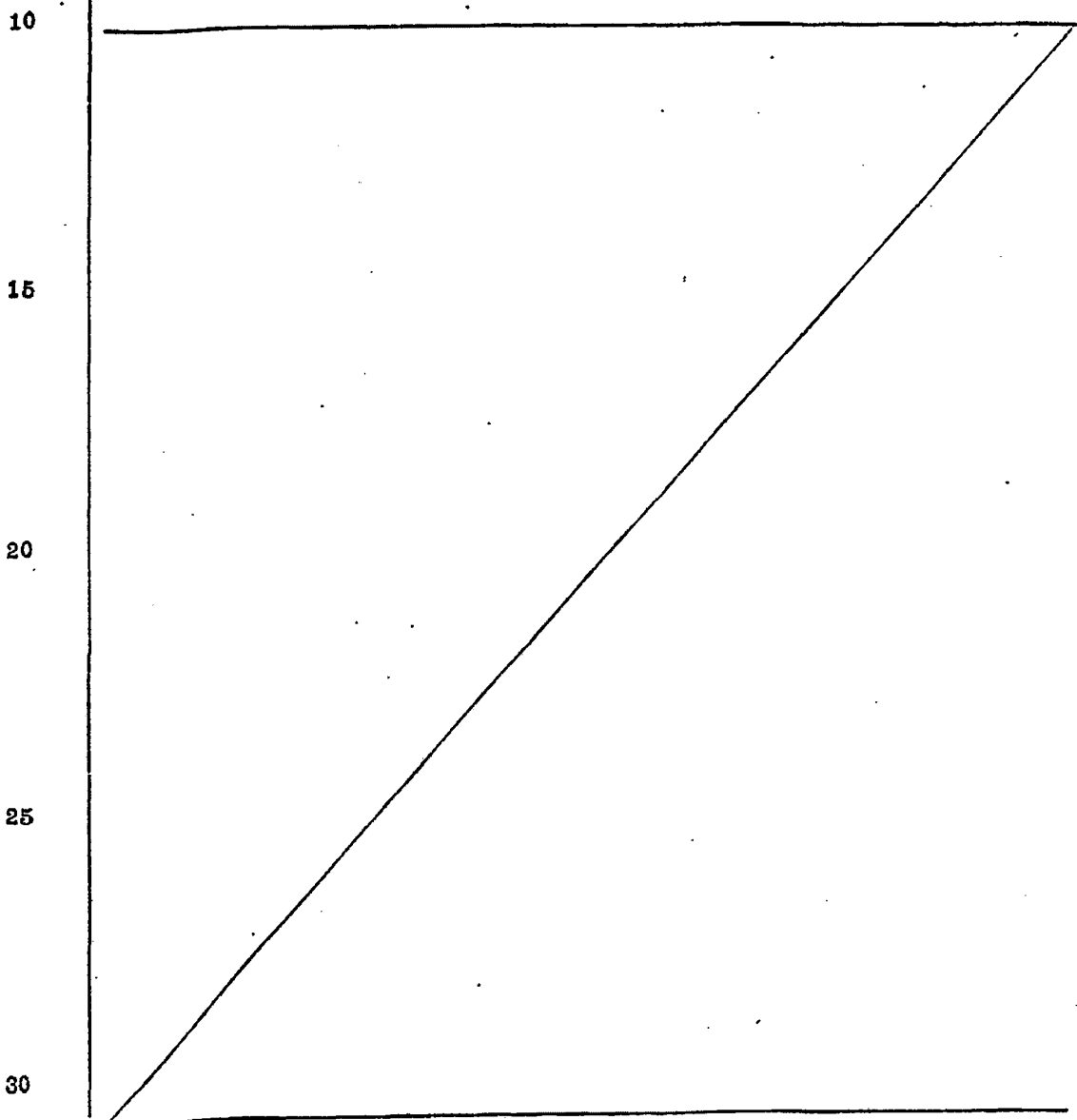
25 Se utiliza un mezclador del tipo rotor/estator ranurados y que comprende picos de capacidad 26 cm³. El elemento activo es una turbina de mezclado que gira a 5.500 r.p.m.

Los experimentos se realizan con un caudal de la solución de p-fenilendiamina de 1 litro/minuto.

30 Simultáneamente se inyecta y con gran precisión y regularidad por una parte el cloruro de tereftaloilo fundido y mantenido a 100°C, y por otra una solución de p-fenilendiamina en una mezcla NMP/CaCl₂ en diver

sas proporciones y a diversas temperaturas. Después la materia que sale del mezclador pasa a un aparato con doble tornillo de una capacidad nominal de 5, 4 litros donde todavía se amasa.

El cuadro siguiente indica, para los diferentes ejemplos, la concentración en polímero expresada en % en peso con respecto a la NMP: PPD-T/NMP \% , la proporción en CaCl_2 expresada en % en peso con respecto a la NMP: $\text{CaCl}_2/\text{NMP \%}$, la relación molar $\text{CaCl}_2/\text{unidad p-fenileno-tereftalamida}$: C_m , la temperatura inicial de inyección de la solución de diamina: T en $^{\circ}\text{C}$ y la viscosidad inherente obtenida: VI .



Ejemplo	$\frac{\text{PPD-T}}{\text{NMP}} \%$	$\frac{\text{CaCl}_2}{\text{NMP}} \%$	C_m	T°C	VI	
	1	5,52	3,2	1,25	15	3,6
	2	5,74	7,35	2,75	40	6,1
5	3	6,82	4,75	1,50	25	5,5
	4	8,07	4,7	1,25	15	4,7
	5	8,22	6,7	1,75	20	7
	6	8,74	5,10	1,25	15	4,1
	7	8,83	6,15	1,50	20	4,4
10	8	8,83	6,15	1,50	15	6,1
	9	8,92	7,3	1,75	25	5,9
	10	9,42	5,5	1,25	10	4,8
	11	9,53	6,65	1,50	3,5	6,5
	12	9,64	7,85	1,75	25	6,3
15	13	10,13	5,9	1,25	3,5	6,1
	14	10,25	7,15	1,50	2,5	4,8
	15	10,71	5	1	5	2,44
	15 bis	10,10	5,15	1,10	5	2,11
	16	10,82	6	1,20	5	3,9
20	17	10,98	7,65	1,50	5	4
	18 [≡]	14,23	8,3	1,25	3,5	1,7
	19 [≡]	14,23	10	1,50	25	1,2

[≡]
 Para estos dos ejemplos, la proporción en agua de la NMP era de 420 ppm para el ejemplo 18 y 1 100 ppm para el ejemplo 19.

El examen de este cuadro pone de manifiesto que los ensayos - compartivos efectuados ya sea con una relación molar C_m demasiado baja - (ejemplo 15 y 15 bis), ó bien con una mezcla diamina/NMP/CaCl₂ demasiado cargada en cloruro de calcio sobretodo agua y también en diamina (ejemplos 18 y 19) han conducido a polímeros de viscosidad inherente demasiado débil.

El polímero obtenido en el ejemplo 5 presenta una masa molecular de 51.000 y el obtenido en el ejemplo 11 una masa molecular de - 47.600.

Ejemplos 20 a 23

5 Se ha repetido el ejemplo 11 con una concentración de polímero con respecto a la NMP de 9,53 % en peso y una relación molar C_m de 1,50 pero utilizando soluciones de p-fenilenediamina en NMP + $CaCl_2$ de diferentes temperaturas.

Se han obtenido los siguientes resultados:

	<u>Ejemplos</u>	<u>T°C</u>	<u>VI</u>
10	20	30	3,7
	21	25	4,5
	22	15	5,7
	23	10	6
15	11	3,5	6,5

Por tanto se vé que para una concentración en polímero media y una relación molar $CaCl_2$ /motivo p-fenilencetareftalamida media, la viscosidad inherente del polímero obtenido es tanto más elevada cuanto más baja es la temperatura.

20 Ejemplos 24 a 27

Se preparan varias soluciones de diamina en la mezcla NMP + $CaCl_2$, todas ellas conteniendo p-fenilenediamina y diamino-4,4'-adipánilida en la proporción 63/37 en peso, pero en cantidades diferentes y haciendo variar las temperaturas y proporción en $CaCl_2$.

25 Simultáneamente se inyecta cada solución y el cloruro de tereftaloilo fundido a 100°C en la misma instalación que en los ejemplos anteriores.

Se obtienen los resultados siguientes:

30

Ejemplos	24	25	26	27
$\frac{\text{copolímero}}{\text{NMP}} \%$	8,90	11,45	14,15	14,15
$\text{CaCl}_2/\text{NMP} \%$	5,41	6,96	7,17	7,17
$C_m = \frac{\text{CaCl}_2}{\text{motivo medio copolímero}}$	1,29	1,29	1,075	1,075
proporción en agua de la mezcla NMP + CaCl_2 en ppm	530	400	560	560
temperatura de la solución de diamina °C	25	25	25	9
viscosidad inherente	4,50	4,65	1	3,42

10 Los ejemplos 26 y 27 muestran que todavía es posible para una relación molar $\text{CaCl}_2/\text{motivo medio de copolímero}$ de 1,075 obtener un copolímero de viscosidad inherente superior a 3, a condición de utilizar una temperatura de solución de diaminas reducida.

15 El polímero obtenido en el ejemplo 24 presenta una masa molecular de 69.000.

Ejemplo 28

20 En el mismo reactor que en los ejemplos anteriores, se inyecta simultáneamente una mezcla de cloruro de tereftaloilo y de cloruro de adipilo en proporción molar 86/14 a 100°C y una solución de p-fenilenedi-
mina en una mezcla NMP + CaCl_2 a 23°C tal que la proporción en CaCl_2 sea de 5,43 % en peso con respecto a la NMP y que la relación molar $\text{CaCl}_2/\text{motivo medio de copolímero}$ sea de 1,29

Se obtiene una composición desmanuzable que contiene 7,63 % - de un copolímero de viscosidad inherente 3,72.

Ejemplo 29

25 Una PPD-T obtenida en condiciones similares a las del ejemplo 16 presenta las viscosidades inherentes siguientes:

- por medida en H_2SO_4 al 100 % a 25°C : 3,65
- " " " " al 96 % a 25°C : 3,05
- " " " " al 96 % a 30°C : 2,95

Se extrusiona en caliente una solución al 18,5 % en peso de este polímero en ácido sulfúrico puro (100 %), a través de una hilera de 250 orificios de 60 μ . Los filamentos recientemente extrusionados atraviesan una capa de aire antes de penetrar en un baño coagulante mantenido a baja temperatura. El hilo es a continuación neutralizado, lavado y después enrollado a 200 m/minuto. Presenta las propiedades siguientes (por término medio de 10 medidas en filamento, longitud de probeta: 2,5 cm):

	titulo por cabo en dtex	1,56
	tenacidad cN/tex	181
10	alargamiento %	3,92
	módulo de elasticidad inicial en cN/tex	5.360

Este ejemplo pone de manifiesto que es posible, incluso con un polímero de viscosidad inherente poco elevada, preparado según el procedimiento según la invención, obtener un hilo de propiedades en particular buenas.

Ejemplos 30 a 33

Se opera como en el ejemplo 1 pero utilizando una solución homogénea al 8,28 % de peso de CaCl_2 en NMP y 200 ppm de agua, obtenida por deshidratación por destilación a 130°C bajo 85 torrs.

El cuadro siguiente indica, para los diferentes ejemplos, la concentración en polímero expresada en % en peso con respecto a la NMP; PPD-T/NMP %, la relación molar CaCl_2 /unidad p-fenileno-tereftalamida: C_m , la temperatura inicial de inyección de la solución en diamina: T en °C y la viscosidad inherente obtenida: VI.

25	Ejemplo	$\frac{\text{PPD-T}}{\text{NMP}} \%$	$\frac{\text{CaCl}_2}{\text{NMP}} \%$	C_m	T°C	VI
	30	6,7	8,28	2,68	27	4,45
	31	8,35	8,28	2,13	25	4,88
	32	9,7	8,28	1,84	11	4,54
30	33	11,1	8,28	1,61	5	4,50

Estos ejemplos muestran, comparativamente al ejemplo 18, que se pueden obtener buenos resultados con una cantidad elevada de CaCl_2 a condición de que la solución de diamina en la mezcla, $\text{NMP} + \text{CaCl}_2$ sea homogénea, por ende para concentraciones no demasiado elevadas en diamina.

5 Ejemplo 34

Se opera como los ejemplos anteriores pero con una concentración en polímero con respecto a la NMP de 8,30 % en peso, una relación molar C_m de 1,85 y utilizando una solución previamente deshidratada a 150 ppm de agua que contiene 7,1 % en peso de CaCl_2 en NMP. El cloruro de tereftaloilo está a 98,3°C y la solución de parafenilendiamina a 20,6°C.

Así pues se puede obtener una PPD-T de viscosidad inherente 8,11.

Ejemplos 35 a 38

15 Se opera como en los ejemplos 24 a 27, conteniendo todas las soluciones de diamina la misma proporción de 63/37 en peso de p-fenilendiamina y de diamino-4,4'-adipánilida pero en cantidades diferentes y fundiéndose el cloruro de tereftaloilo a 98,3-98,5°C.

Se obtienen los resultados siguientes:

Ejemplo	35	36	37	38
20 <u>Copolímero</u> % NMP	10,9	9,6	8,2	6,3
CaCl_2/NMP %	6,9	6,9	6,9	7
$C_m = \frac{\text{CaCl}_2}{\text{motivo medio a copolímero}}$	1,345	1,537	1,78	2,35

solución de diaminas:

25	T°C	25	24	24	48
proporción en H_2O ppm		160	240	240	600
viscosidad inherente		5,27	5,20	5,17	4,69

Dichas viscosidades inherentes son en particular elevadas para un copolímero cuya viscosidad inherente es generalmente menos elevada que

30 la de la PPD-T.

Ejemplos 39 a 40

Se añade en una hora 30 minutos, 25,6 partes de cloruro de adipilo en un reactor que contiene una solución de 108,1 partes de para-fenilenodiamina en una mezcla NMP-CaCl₂ a 30°C que contiene 7,1 % de CaCl₂ y 150 ppm de agua. La solución de prepolímero obtenida se conserva a 30°C durante 3 horas (ejemplo 39) ó 29 horas (ejemplo 40).

A continuación se inyecta simultáneamente, en cantidad estequiométrica a cloruro de tereftaloilo fundido a 98°C en un reactor similar al del ejemplo 1 pero de 50 cm³.

Las condiciones son entonces las siguientes:

Ejemplo	39	40
<u>Copolímero</u>	9,6	9,6
NMP %		
<u>C_m</u> $\frac{\text{CaCl}_2}{\text{motivo medio copolímero}}$ %	1,58	1,58

temperatura de inyección de la solución de:

prepolímero y de diamina	30°C	30°C
viscosidad inherente del copolímero obtenido	6,47	6,14

Se trata pues de viscosidades totalmente características para un copolímero.

Ejemplo 41

Se reproduce el ejemplo 39 pero añadiendo cloruro de adipilo en una sola vez en el reactor que contiene la solución de para-fenilenodiamina en la mezcla NMP + CaCl₂ (que contiene 500 ppm de agua). Se obtiene entonces una viscosidad inherente de 3,66.

Ejemplos 42 a 46

Se prepara una solución de para-fenilenodiamina en diversas mezclas NMP + CaCl₂ y después se añade en una sola vez cantidades diferentes, según los diversos ejemplos, de cloruro de adipilo para preparar una solución de prepolímero a secuencias adípicas.

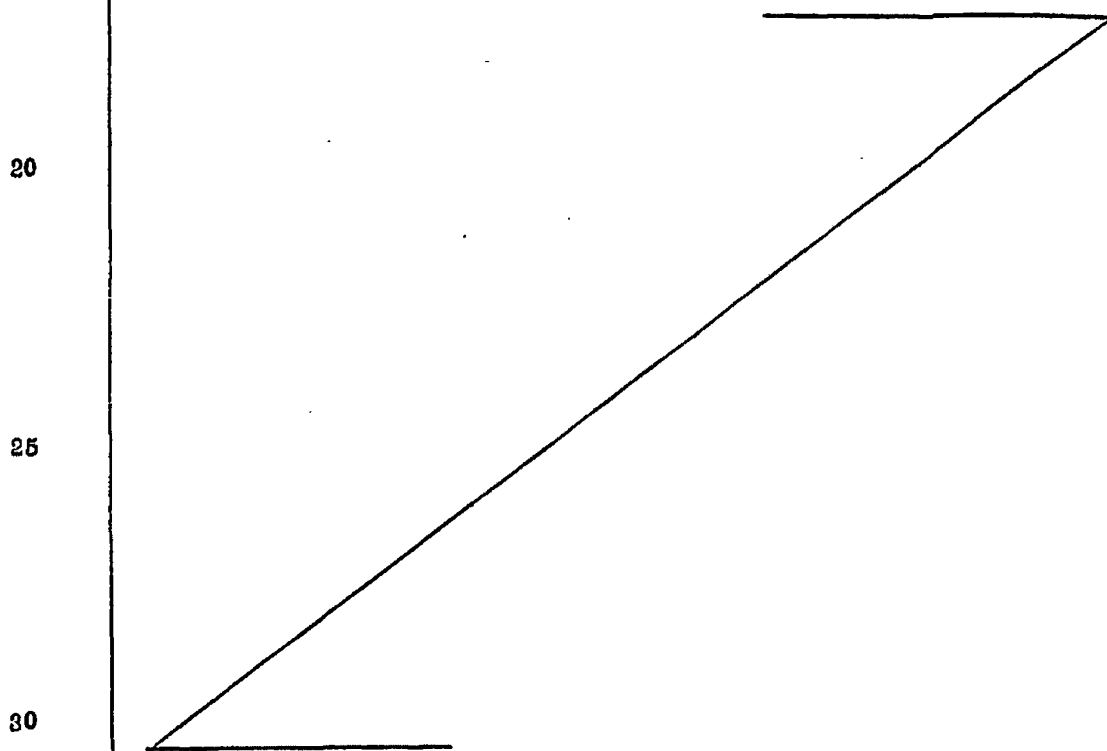
Esta solución se inyecta entonces simultáneamente, en cantidad

estequiométrica, a cloruro de tereftaloilo fundido, en el mismo reactor que en el ejemplo 39.

Las condiciones operatorias y la viscosidad inherente de los polímeros obtenidos son las siguientes:

5	Ejemplos	42	43	44	45	46
	segmentos butileno en % de R	14	14	20	24	24
	copolímero/NMP %	5,7	6,9	5,5	9,5	8,19
	CaCl ₂ /NMP %	6,10	6,47	3,2	6,29	6,27
	$C_m = \frac{CaCl_2}{\text{motivo medio copolímero}}$	2,42	1,99	1,24	1,39	1,61
10	t ^{re} cloruro de tereftaloilo	98,4	98,2	98,2	98,1	110
	t ^{re} solución de prepolímero	40	70	59,8	49,8	40
	viscosidad inherente	4,16	4,09	4,08	3,44	6,3

15 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

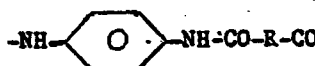
1.- Procedimiento de obtención en continuo de una poliamida, de fórmula general:

5



en la que el 50 al 100 % de los radicales R son radicales p-fenileno y -
 0 a 50 % son radicales n-butileno, de viscosidad inherente de al menos 8
 -medida a 25°C en una solución en ácido sulfúrico al 100 % a 25°C y a la
 concentración de 0,5 gramos de polímero en 100 ml de disolvente-, caracte-
 10 rizado porque se hace reaccionar en continuo cloruro de tereftaloilo fun-
 dido y eventualmente cloruro de adipilo, en una solución de parafenileno-
 diamina y/o de diamino-4,4'-adipanilida y eventualmente de un prepolímero
 formado a partir de al menos un cloruro y al menos una diamina entre los
 citados más arriba, en una mezcla de N-metilpirrolidona-2 y de cloruro de
 15 calcio en condiciones tales que:

- el ó los cloruros de ácido y las ó la diaminas estén en proporciones sen-
 siblemente estequiométricas,
- la solución de diamina y eventualmente de prepolímero en la mezcla N-me-
 tilpirrolidona-2 y cloruro de calcio sea homogénea y sustancialmente anhi-
 20 dra,
- la relación molar entre el cloruro de calcio y el número de motivos:



sea de al menos 1 y preferentemente al menos 1,15,
 25 -las cantidades relativas de reactivos y de disolventes se eligen de tal
 forma que al final de la reacción la composición obtenida presente al me-
 nos 5 % en peso de poliamida con respecto a la N-metilpirrolidona-2.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por
 que la solución de la ó de las diaminas y eventualmente de prepolímero pre-
 30 senta una proporción en agua que no sobrepasa 1.500 ppm y preferentemente

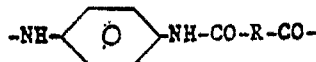
500 ppm en peso.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado -
porque la temperatura del dicloruro está comprendida entre 80 y 120°C.

5 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado -
porque la temperatura del dicloruro de tereftaloilo está comprendida en-
tre 85 y 120°C.

5.-Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por
que la temperatura de la solución de diaminas y eventualmente de prepolí-
mero es inferior a 50°C.

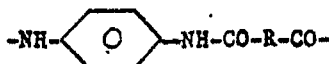
10 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado -
porque se prepara un copolímero p-fenilenotereftalamida-adipamida y se uti-
liza una relación molar entre el cloruro de calcio y el número de motivos:



15 de al menos 1.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado -
porque se prepara una poli-p-fenilenotereftalamida y se utiliza una rela-
ción molar entre el cloruro de calcio y el número de motivos p-fenilene-
reftalamida de al menos 1,15.

20 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 ó 7, ca-
racterizado porque se utiliza una relación molar entre el cloruro de calcio
y el número de motivos:



25 comprendida entre 1,25 y 2,75.

9.- Procedimiento de obtención de una poliamida; tal y como -
queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en los
dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 21 hojas escritas a máquina por una -
sola cara.

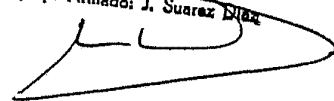
27 ABR. 1978

Madrid,

RHONE-POULENC-TEXTILE.

~~J. M. GOMEZ AGESO Y POMBO~~

p. p. Firmado: J. Suarez Diaz



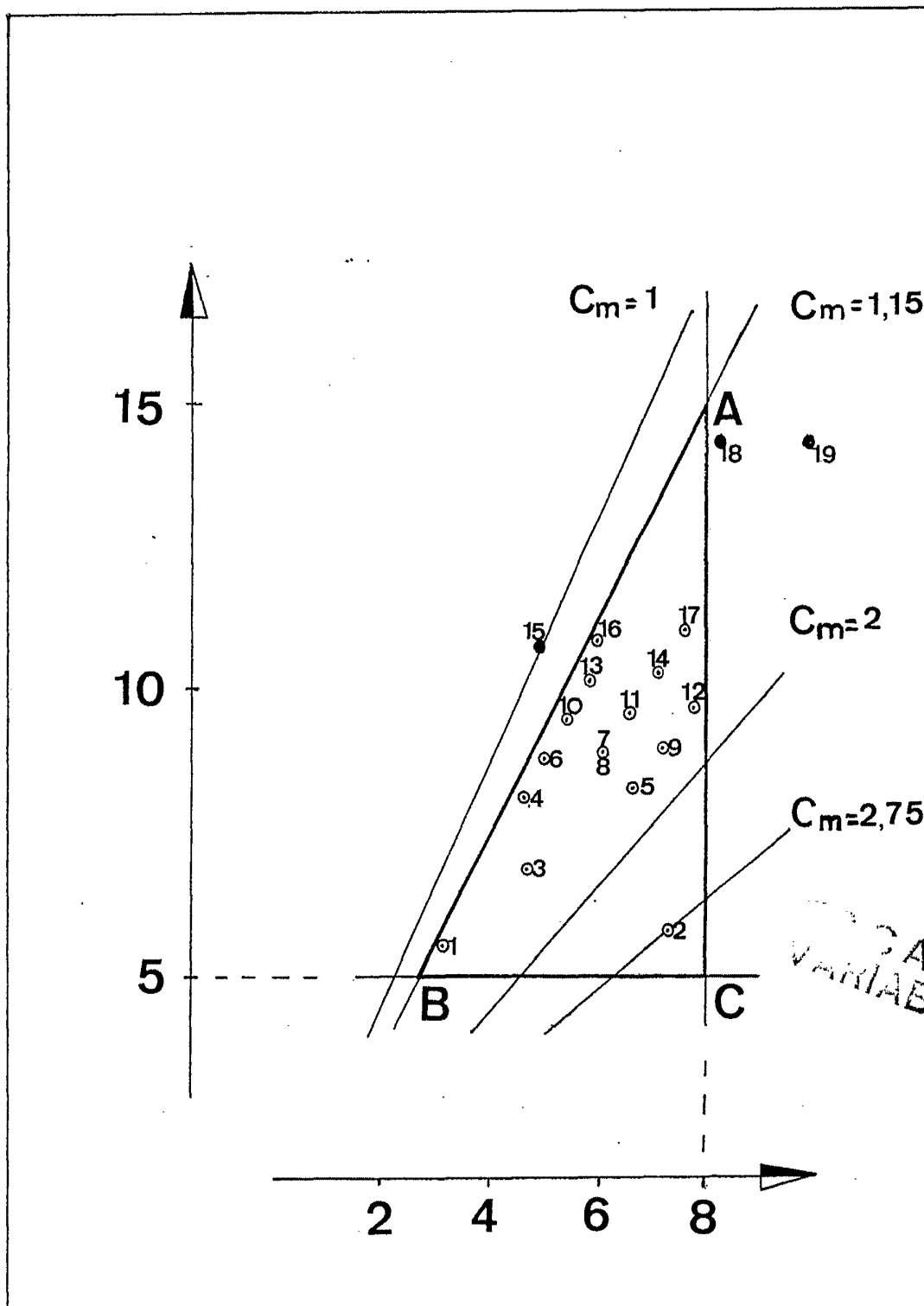


Fig. 1

Madrid 27 ABR. 1973

J. M. GOMEZ ASEDO Y PARRAS
p. p. Firmado: J. Suarez Elvira

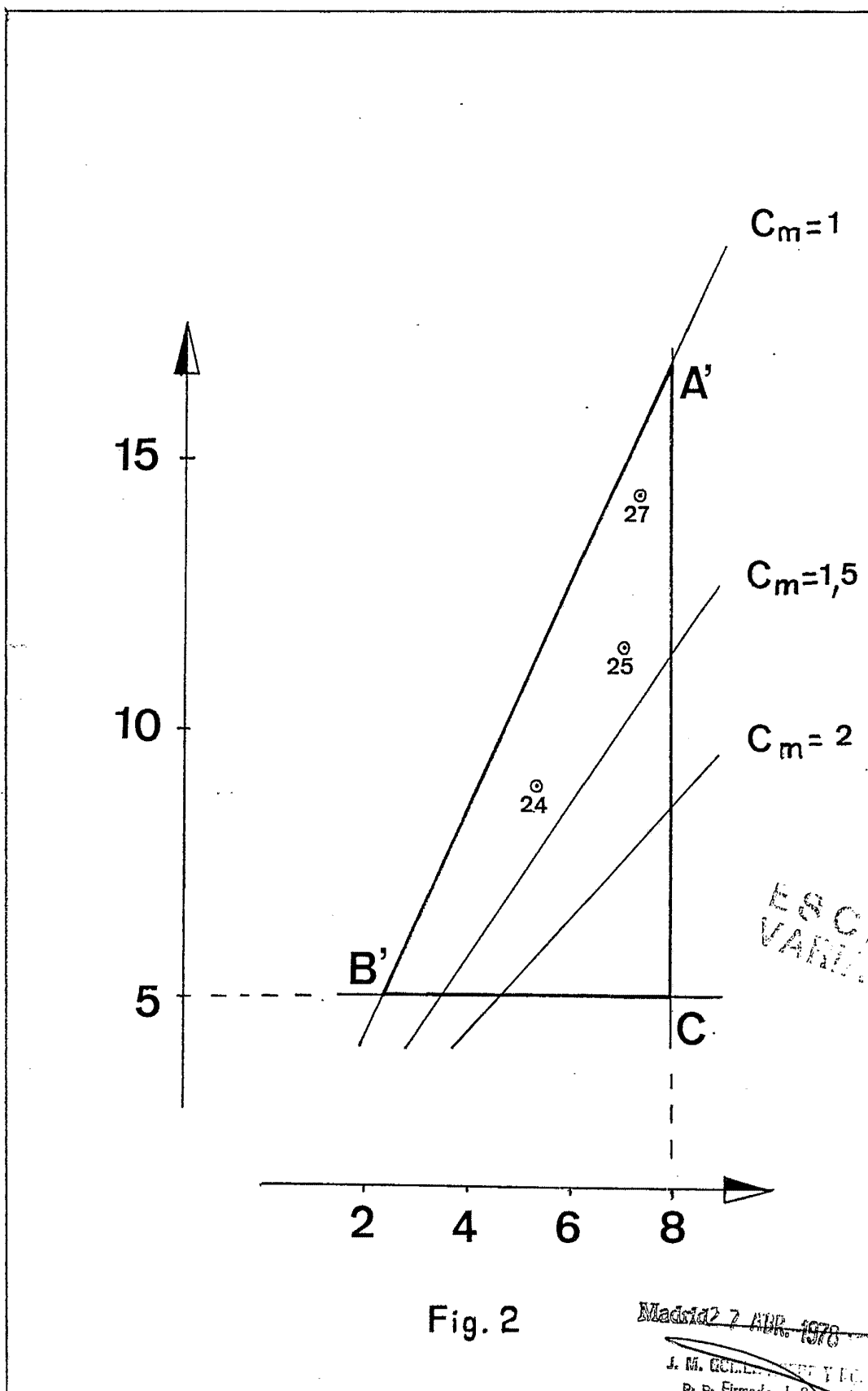


Fig. 2

Madrid 7 ABR. 1970

J. M. GARCIA...
P. P. FERRER... J. GARCIA...