

323693

-1



PATENTE DE INVENCION

Your Order No. FA/21582 -

P.D. File 7100-155.

323693

Memoria Descriptiva

sobre

" PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIMEROS DE
INJERTO HIDROCARBURO-POLIAMIDA ".

=====

Solicitante: ALLIED CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana,
residente en 61, Broadway, New York 6, New York,
EE.UU. de A.

=====

Este invento se refiere a nuevos polímeros de injerto poliamida-hidrocarburo y a su preparación.

Las resinas de poliamida, por ejemplo
5. nylon, se hacen notar por una serie de sus propieda-

323693 - 1



des tales como dureza, elevada resistencia a la tensión, suavidad y rigidez. El inconveniente de estas resinas es su rigidez generalmente elevada, que dar por resultado en una baja resistencia al

5. impacto, especialmente a bajas temperaturas.

Con anterioridad, se ha propuesto combinar las poliamidas con otros polímeros de hidrocarburos que actúan como plastificador de la poliamida, para obtener poliamidas menos rígidas y más flexibles. Se ha comprobado que aunque

10. podía conseguirse una mejora de estas propiedades a la temperatura ambiente, a bajas temperaturas se observaba un deterioro de dichas propiedades en comparación con las del producto sin plastificar.

15.

De acuerdo con otro método propuesto, las poliamidas se injertan en un eje o nervio central de polímero de hidrocarburos, cuyas unidades monómeras están dotadas de grupos funcionales acídicos pendientes del eje, de tal modo que se injerte una rama poliamida en cada unidad monómera del eje polímero, a través de los grupos funcionales pendientes. Sin embargo, las viscosidades en fusión de los polímeros resultantes son elevadas haciendo difícil o imposible

20.

25. la termoformación del material.

Los homopolímeros e interpolímeros de hidrocarburos sencillos, por ejemplo olefinas alifáticas, son bien conocidos y en general constituyen materiales económicos y populares para

30.

MAR 1960

una gran variedad de usos. La utilidad de estos polímeros populares tales como polietileno, polipropileno y poliacrileno, es limitada, sin embargo, por su resistencia mecánica generalmente reducida.



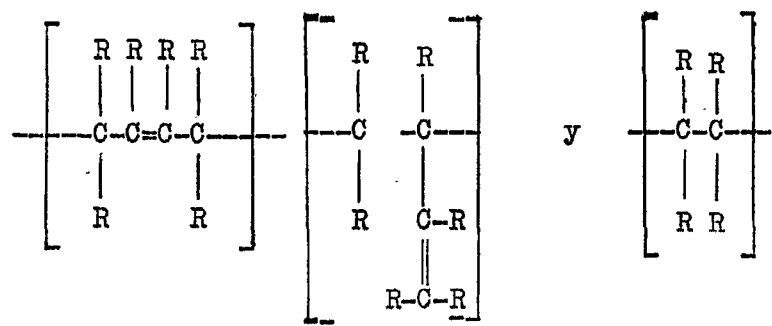
5.

Este invento proporciona polímeros de injerto perfeccionados, poliamida-hidrocarburo.

10.

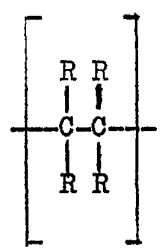
Los polímeros de injerto de este invento, tienen,

1 - Un eje copolímero derivado de (a) una cantidad elevada de por lo menos un monómero que proporcione una de las unidades repetidas siguiente,



15.

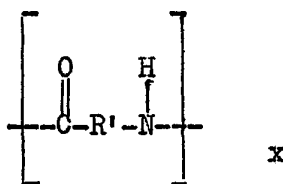
en las que ^{las/} R, que pueden ser iguales o distintas, representan cada una hidrógeno, halógeno o un radical alquilo de no más de 8 átomos de carbono, y en la unidad,



323693



- dos R vecinas pueden, junto con el átomo de carbono a que están acopladas, forman un anillo cicloalifático o una unidad repetida substituida citada, en la que los substituyentes son inertes en una reacción de injerto de poliamidas, conteniendo dicha
5. unidad repetida o repetidas substituidas, no más de 10 átomos de carbono, y (b) una pequeña cantidad de por lo menos un comonomero que proporcione unidades alquilénicas repetidas de no más de 10
10. átomos de carbono cada una de las cuales contenga un solo radical orgánico pendiente que contenga, en el copolímero, un sencillo grupo ácido monofuncional, o una sal o éster de dicho grupo y,
- 2 - Una serie de injertos de poliamida cada uno
15. en uno de dichos radicales pendientes especificados en (b), cada unjerto de poliamida hallándose acoplado en su átomo de nitrógeno terminal al residuo de un ácido monofuncional, una sal, o un radical éster especificado en (b), y los injertos de poliamida estando constituidos por unidades repetidas de la fórmula,
- 20.



en las que R' es un radical polietilénico de por lo menos 5 grupos metileno, y x es un número entero por lo menos igual a 2.

Las proporciones relativas del material copolí-
mero del eje o nervio central y de la poliamida,
pueden variar entre amplios límites. Así, la ba-
se copolimera puede constituir de 2 a 90% en pe-
so del polímero de injerto. Cuando predomina la



5. poliamida, se proporciona una composición de poliamida plastificada de elevada resistencia al impacto. Por otra parte, cuando predomina el copolímero de hidrocarburos, la resina es de un tipo distinto y está constituida por una versión de tipo superior del polímero representado por el componente principal de hidrocarburo del copolímero. Debe tenerse presente que la denominación "copolímero" está destinada a incluir copolímeros de 2 o más comonómeros.
- 10.
- 15.

La estructura completa de las composiciones polimerizadas de este invento, no está definitivamente conocida; se sabe, sin embargo, que los grupos sal ácida, o éster del componente mino-comonómero del copolímero, proporciona los puntos activos para que se acoplen al eje o nervio central los injertos de cadena lateral de poliamida.

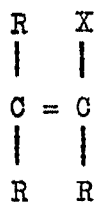
- 20.
25. Se cree que la frecuencia de los puntos activos repetidos en el eje copolímero han de mantenerse reducidos para proporcionar suficiente distancia entre injertos adyacentes de poliamida, así como para impedir el porcentaje demasiado elevado del número de injertos por cadena copolimera del eje o nervio central. Se cree que
- 30.

esto da por resultado el evitar un crecimiento in-
debido de la viscosidad en el producto, y la
dificultad en la termo-formación del mismo, por



- 5. impedir la interconexión, por acoplamiento de hidrógeno entre injertos adyacentes. Sobre esta base, el copolímero contiene ventajosamente de 1 a 20 moles % de comonomero inferior. Se desconoce si, en las condiciones generales de procedimiento, todos los puntos activos admitirán una
- 10. cadena lateral de poliamida injertada en ellos y tampoco es conocido el número de unidades monómeras de cada cadena lateral de poliamida. Por esta razón, según las cantidades relativas y la naturaleza de los reactivos, en producto puede
- 15. hallarse presente una cantidad mayor o menor de poliamida no injertada o cadenas prácticamente libres de injerto en el eje o nervio central del copolímero, en dispersión en forma de mezcla

20. La fórmula del comonomero superior de copolímero eje central, es



Cuando X es R y cada R es independientemente hidrógeno, halógeno o un radical alquílico de hasta 8 átomos de carbono, los comonomeros superiores adecuados comprenden buteno-1, hepteno-1,

323693



- deceno-1, etileno, propileno y buteno. Dos R próximas pueden, juntas con los átomos de carbono a que están acopladas, formar un anillo cicloalifático proporcionando el comonomero principal en forma de materiales cicloalifáticos, tales como ciclo-penteno y ciclohexeno. X puede también representar $R_2C=CR$ constituyendo el comonomero principal un dieno conjugado tal como butadieno-1,3 o 2,3-dimetil-butadieno-1,3. Como ya se indicó el comonomero principal puede estar substituído, pero no ha de con- tener substituyentes tales como amina o grupos amina que interfieran la reacción del injerto. Sin embargo pueden utilizarse satisfactoriamente mate- riales que contengan grupos nitro como substituyen- tes. Los comonomeros adecuados en los que una o más de las R representen halógeno, incluyen tetra- fluoretileno y 2-cloro butadieno-1,3 (cloropreno). Los cuerpos aromáticos no deben usarse como comonó- mero principal del polímero de eje, ya que comu- nicarian rigidez y darían origen a una resistencia al impacto no satisfactoria.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Los grupos ácidos, sal o éster del comonomero inferior, que constituye el sitio ac- tivo para la reacción del injerto, son con pre- ferencia grupos carboxílicos. Como se indicó, el comonomero inferior ha de ser un compuesto mono- funcional, tal como, por ejemplo, ácido acrílico, un acrilato de alquilo, ácido metacrílico o un metacrilato alquílico, o mezclas de los mismos.
- 25.
- 30.
- Los copolímeros útiles como eje de los

polímeros de injerto a que este invento se refiere, incluyen materiales comercialmente disponibles de bajo coste.



- Los tipos siguientes de compuestos amínicos, son de uso posible para el injerto de las cadenas laterales : ácidos monoamino-monocarboxílicos, tales como ácido ϵ -amino-caproico, ácido 11-aminoundecanoico y ésteres de ácido 12-aminododecanoico, amidas y lactamas de ácidos monoamino-monocarboxílicos tales como ϵ -caprolactam, etil- ϵ -aminocaproato, ϵ -aminocaproamida, lactam laurílico, etil-11-amino-undecanoato y 11-aminoundecanoamida.
5. 10.

- Pueden utilizarse también una serie de variedades posibles de mezclas de los materiales del tipo anterior, muchas de ellas conocidas en distintos tipos de nylon.
- 15.

- Un procedimiento de polimerización hidrolítica formador de poliamidas, adecuado para llevar a cabo este invento, se describe (para policaprolactam) por ejemplo en la Patente Norteamericana nº 3.090.773 presentada el 28 de enero de 1.958. Este procedimiento puede usarse de acuerdo con este invento, para injertar ϵ -caprolactama por ejemplo en un eje central copolímero, por ejemplo de etileno y acrilato de etileno. El ácido aminocapropico o polímero interior del mismo formado partiendo de lactama y agua, puede, por ejemplo, reaccionar con el radical éster sustituyente liberando alcohol etílico y formando un ra-
20. 25. 30.

323693

dical amida pendiente dotado de un radical terminal de ácido carboxílico. Este radical puede catalizar la abertura del anillo de caprolactama, y el crecimiento de las ramas injertadas de polycaprolactama del eje central.



5.

Los ejemplos siguientes aclaran más aún este invento. Las partes y porcentajes son ponderales y las temperaturas se indican en °C, salvo indicación en contrario. Los ensayos se realizaron por los procedimientos normales siguientes:

10.

Ensayo Izod de resistencia al choque, con entalladura,

15.

Ensayo ASTM nº D-256-56,
Alargamiento de rotura (UE) y ensayo ASTM nº D-638-58T,
Alargamiento de deformación (YE).

20.

Las muestras de ensayo destinadas al primero, se conservaron a 23°C y al 50% de humedad relativa durante 3 días antes de someterlas a la prueba.

EJEMPLOS 1 a 3

=====

25.

En los ejemplos siguientes se utilizaron ϵ -caprolactama monómero y copolímero de etileno-acrilato de etilo que contenía 18% de acrilato de etilo y tenía un peso molecular medio de 17000 determinado en Osmómetro en Fase de Vapor, modelo 302 de Mechrolab, Inc. El copolí-

30.

mero lo suministra Unión Carbide, con la Marca

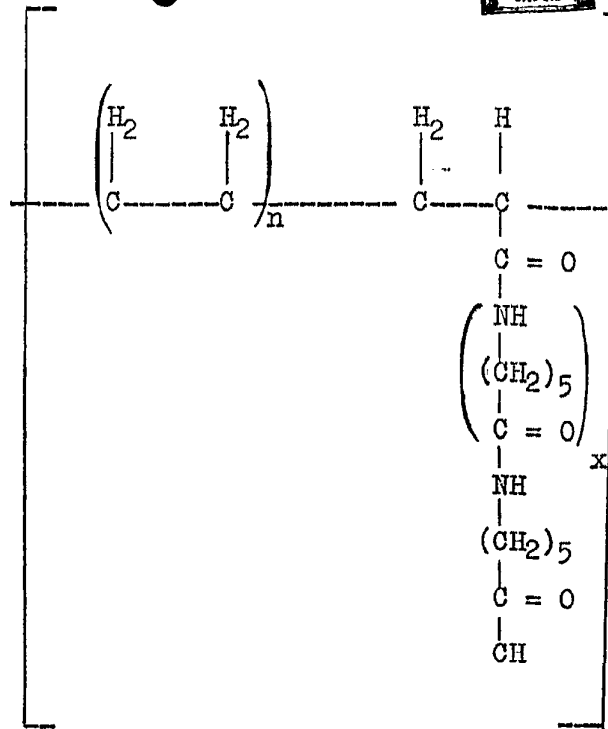


Comercial DPDB 6169. En los ejemplos 1 a 3, el copolímero a concentraciones de 50%, 10% y 25% respectivamente, se dispersó en caprolactama fundida a 255°. La mezcla de reacción se calentó

5. luego a esta temperatura en atmósfera de nitrógeno durante 12 horas, y luego se sometió a extrusión en un aparato de 2,54 cm de diámetro, preparado para la extrusión de nylon para 50 rpm, a una temperatura comprendida entre 242 y 250°C, y una presión entre 60 y 73 kg/cm² manométrica. A continuación el material resultante se enfrió en
10. agua y se transformó en gránulos que se extrajeron con agua a 90° durante 8 horas, reduciendo a 1-2% la caprolactama residual sin reaccionar y
15. los polímeros inferiores solubles en agua del mismo presentes en equilibrio con el polímero. Los gránulos sometidos a extracción se secaron en vacío a 80° durante 24 horas hasta un contenido de humedad de 0,2% y luego se moldearon en
20. barras normales microtensiles para el ensayo.

El polímero de injerto así preparado contenía unidades repetidas de la fórmula siguiente :

323693



en la que n es 0 o un número entero, y x es un número entero.

- Como control, se prepararon varias muestras mezclando polímero de nylon 6 (policaprolactama); los controles A y B contenían 10 y 25% respectivamente del copolímero polietilenoacrilato de etilo de los ejemplos 1 y 3. Al preparar los controles mezclados, los gránulos del copolímero se revolviéron en tambor hasta mezclarse íntimamente, con caprolactama vendida por la Allied Chemical Corp. para empleo en el moldeo en general, bajo la Marca Comercial FLASKON 8200 y con un peso molecular medio de 20000, determinado por análisis de grupo final. Antes del uso, la policaprolactama se extrajo con agua a

90% hasta que solo contenía de 1 a 2% de materia-
les susceptibles de extraerse con agua. La mezcla
tenía un contenido de humedad de 0,2%. Luego

la mezcla se extrajo como en los ejemplos 1 a 3



5. El material extruido se enfrió rápidamente en su superficie, con agua y se transformó en gránulos todavía calientes y luego se moldeó por inyección en barras micro-tensiles para ensayo físico de acuerdo con los ensayos antes especificados.
- 10.

El control C era caprolactama fundida polimerizada como en los ejemplos 1 a 3, pero en lugar de utilizar el copolímero de los ejemplos 1 a 3, en este caso, el 25% del copolímero

15. étileno-propileno, vendido por la Enjay Chemical Co. con la Marca Comercial EPR-404, que no contiene grupos funcionales, era el Control D constituido por caprolactama polimerizada en presencia de 10% de un copolímero de etileno y acetato de vinilo, vendido por la Union Carbide Corp., bajo la Marca Comercial DQDE-1868.
- 20.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 1.

323693

- 13 -



Tabla 1

Resistencia al impacto		Alargamiento %	
metro-g/cm muesca,			
23°	-40°	UE	YE
Ejemplo I (192)	(70.6)	230	10
Ejemplo II (1200)	(114)	275	10
Ejemplo III (1430)	(136)	280	10
nylon 6 (65.1)	(32.2)	190	6.0
control A (103)	(48.9)	250	5.7
control B (65.1)	(54)	60	5
control C (152)	(103)	51	5
control D (54)	(27.2)	30	12

Como puede verse en la tabla, no se consiguieron mejoras elevadas por los controles C y D.

EJEMPLO 4

5.

Se preparó un copolímero de injerto de acuerdo con los Ejemplos 1 a 3, de 20 partes de los copolímeros etileno-acrilato de etilo utilizados en este caso y de 80 partes de caprolactama. Por extracción en reflujo con tolueno, durante un periodo de 24 horas, se comprobó que era soluble menos del 1%. El copolímero etileno-acrilato de etilo sólo es soluble en tolueno a 80°C.



- 1 MAR 1956

Se intentó a continuación disolver

5. copolímero producto de injerto, de este ejemplo, en trifluoretanol caliente, un buen disolvente para la policaprolactama, y se comprobó que sóloamente era soluble el 74% del polímero de injerto. Un análisis espectral infrarrojo del 26% restante, acusó la existencia de polietileno y de amida en el espectro de absorción. Esto permite la conclusión de que sóloamente el 74% del producto era caprolactama mientras que el 26% es esencialmente un polímero de injerto que contenía muy poco, si es que contiene algo, de copolímero sin injertar etileno-acrilato de etilo.
- 10.

EJEMPLO 5 a 7

15. De acuerdo con los procedimientos de los ejemplos 1 a 3, se prepararon polímeros de injerto que contenía 50, 65 y 80 partes de ϵ -caprolactama, respectivamente, y el resto en cada caso, era el copolímero de los Ejemplos 1 a 3.
20. Los resultados de las mediciones de resistencia de los polímeros de los ejemplos 5 a 7 se indican en la tabla 2 el control E se refiere al copolímero de etileno y acrilato de etilo por si mismo.

25.

323693



Tabla 2

	Resistencia al impacto		Alargamiento %	
	metro-g/cm muesca,			
	23°	-40°	UE	YE
Ejemplo V	Sin rotura	(1142)	130	130
Ejemplo VI	Sin rotura	(245)	280	
Ejemplo VII	(1305)	(169)	200	10
Control E	Sin rotura	Sin rotura	650	

EJEMPLOS 8 - 10

- En el ejemplo 8, se repitió el procedimiento de los ejemplos 1 a 3, polimerizando
5. ϵ -caprolactama al 90% en presencia de un copolímero de etileno-acrilato de etilo con un peso molecular medio de 13700 y que contenía 30% de acrilato de etilo; el copolímero se vende por la Dow Chemical Co., con la Marca Comercial EA 3018.
10. En el ejemplo 9, se polimerizó ϵ -caprolactama, al 98% en presencia de un copolímero etileno-acrilato de etilo que contenía 20% de éste último y tenía un peso molecular medio de 12000. Este copolímero se vende por la Dow Chemical Co., con la Marca Comercial EA 2018. En
- 15.

323693



el Ejemplo 10 se utilizó un copolímero de etileno y ácido acrílico; el copolímero tenía un peso de equivalente carboxílico de 900 y un peso molecular medio de 40000; lo expende la Dow Chemical Co., con la Marca Comercial OX 3623.7. Se polimerizó ϵ -caprolactama al 90% en presencia de 10% de este copolímero.

Los resultados de resistencias obtenidos en el caso de los copolímeros de los ejemplos 8 a 10 se indican en la tabla 3,

Tabla 3
=====

	Resistencia al impacto		Alargamiento %	
	metro-g/cm muesca,			
	23°	Menos 40°	UE	YE
Ejemplo VIII	(473)	(109)		
Ejemplo IX	(277)	(103)	180	10
Ejemplo X	(261)	(141)	150	10

EJEMPLO 11
=====

Se preparó un polímero de injerto, de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1, siendo la cantidad total de materiales de partida 90 partes del copolímero de etileno-acrilato de etilo del ejemplo 1, y 10 partes de



- ε-caprolactama. Ante todo, alrededor de la mitad de copolímero de etileno se mezcla con la cantidad completa de caprolactama, hasta introducirse completa e íntimamente en la mezcla. Luego, el resto
5. del copolímero se añade y se termina la mezcla. El polímero de injerto resultante, comparado con el polietileno tiene, una resistencia mejor a la tensión, una resistencia superior a los disolventes hidrocarburoados y una mayor receptividad de
10. los tintes junto con una permeabilidad inferior para el oxígeno gaseoso.

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. También se hace
15. constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Norteamérica, con el número 436.685, de fecha, 2 de marzo de 1.965, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor,
20. siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invencción por 20 años en España; sobre : " PROCE DIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIMEROS DE INJERTO HIDROCARBURO-POLIAMIDA "; caracterizándose por lo siguiente :
- 30.

323693



1ª.- Procedimiento para la prepara-

ción de polímeros de injerto hidrocarburo-poliamida, caracterizado porque, un ácido monoamino-

monocarboxílico, que contenga al menos 6 átomos

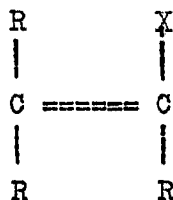
5. de carbono o un éster, amida o lactama del mismo,

se polimeriza en fusión para producir una serie

de injertos poliamida en presencia de un copolí-

mero derivado de (a) una cantidad elevada de monó-

mero de la fórmula,



10. en la que X representa R o R₂C=CR- y las R, que pueden ser iguales o distintas, representan cada una

hidrógeno, halógeno o un radical alquilo de no

más de 8 átomos de carbono ó, cuando X representa

R, dos R inmediatas pueden, junto con los átomos

15. de carbono a que están acopladas, formar un anillo

cicloalifático o un monómero citado substituido

en el que los substituyentes son inertes en la reac-

ción de injerto de poliamida; dicho monómero o

monómero-substituido, contiene no más de 10 átomos

20. de carbono, y (b) una pequeña cantidad de un ácido

orgánico monofuncional etilénicamente insaturado,

copolimerizable, o una sal o éster del mismo, pro-

porcionando el grupo ácido, sal o éster un punto

- 19-23693

- 1 MAR.



activo para el injerto de una poliamida.

5. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se usa, como comonómero indicado en (b), un ácido monocarboxílico o una sal o éster del mismo.

10. 3ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado, porque se funde ϵ -caprolactama polimerizada a una temperatura mayor o igual a 225°C, en presencia de un copolímero de etileno y acrilato de alquilo.

15. 4ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque la cantidad usada de comonómero indicado en (b) es tal que constituye del 1 al 20% molar del copolímero.

20. 5ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque, las proporciones de materiales de partida usadas, son tales que el copolímero constituye del 2 al 90% en peso del polímero de injerto producto.

25. 6ª.- " Procedimiento para la preparación de polímeros de injerto hidrocarburo-poliamida "; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de veinte hojas,

323693

escritas a máquina por una sola cara.



MADRID,

- 1 MAR. 1966

ALLIED CHEMICAL CORPORATION.

A. GOMEZ ACEBO Y MODET

P. P. Firmado: F. Hernández Ruiz

A large, stylized handwritten signature in black ink, which appears to be 'F. Hernández Ruiz', written over the typed name and company information.