

403038

20.10.1973

P.- 50.970

RI. C-1461

Int. Cl.: C08G, D21H

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de BORDEN INC.

entidad norteamericana

establecida en 50 West Broad Street, Columbus, Ohio 43215,
Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA PREPARAR UNA POLIAMIDA
DE CADENA LARGA"

(Clase Internacional C08g, D21h)

Antecedentes de la invención

Entre las resinas útiles para dar resistencia en estado húmedo al papel, se han descrito resinas termoes-
5 tables catiónicas en las Patentes de los EE.UU. Nos. 2.926.116 y 2.926.154, que son preparadas haciendo reaccionar epíclorhidrina en disolución acuosa con poliamidas intermedias de larga cadena solubles en agua, derivadas de ciertos ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados, y poli-
10 lialcohilén-poliaminas que tienen dos grupos amino primarios y al menos un grupo amino secundario.

En la técnica anterior antes citada, el método descrito para la preparación de la poliamida intermedia comprende hacer reaccionar la poliamina con el ácido dicarboxílico a 110°C a 250°C, preferiblemente 160-210°C. Este
15 procedimiento tiene varias desventajas derivadas de la temperatura relativamente alta que se requiere. Una de las objeciones es la formación de pequeñas cantidades de subproductos que causan un indeseable color oscuro en la resina epoxidada final, y que en general son eliminados por
20 medio de operaciones de purificación costosas y que exigen mucho tiempo. Otra deficiencia inherente es la tendencia de los reactivos a sufrir una destilación por arrastre con vapor a la alta temperatura de reacción, lo que requiere una ingeniería especial cara para asegurar las pro-
25

porciones correctas y el adecuado control de la reacción para conseguir rendimientos aceptables.

5 Según las descripciones de la técnica anterior, la reacción del ácido dicarboxílico con la polialcoholen-poliamina es efectuada preferiblemente en disolución acuosa. La necesidad de usar agua para disipar el calor de neutralización que se desprende cuando se ponen en contacto por primera vez los reactivos de ácido y de base tiende a hacer lento el progreso global de la reacción pretendida a causa de una reacción hidrolítica inversa, y se agravan las anteriores dificultades de destilación por arrastre con vapor.

10 Se ha encontrado ahora un método por el que puede prepararse la poliamida intermedia antedicha, sustancialmente sin dichos subproductos indeseables, con buen rendimiento y sin técnicas especiales de ingeniería, empleando ciertos diésteres en lugar de los ácidos.

15 En breves palabras, la presente invención comprende hacer reaccionar la polialcoholen-poliamina, en ausencia de agua, preferiblemente a aproximadamente 80-105°C, con un diéster del ácido, derivándose dicho diéster de un ácido dicarboxílico alifático saturado de C₃ a C₆ y un alcohol monovalente alifático saturado de C₁ a C₃. El alcohol formado durante la formación de la poliamida de la polialcoholen-poliamina es recuperado, y la poliamida es

usada de una manera tal como la descrita en las patentes citadas de la técnica anterior.

Descripción detallada

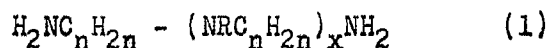
5 En la realización del método de esta invención, el diéster dicarboxílico y la polialcoholen-poliamina, en la proporción molar de poliamina a diéster igual a desde aproximadamente 0,8 a 1,4, son mezclados en estado sustancialmente anhidro. No se añade nada de
10 agua. La disolución o mezcla es calentada preferiblemente a aproximadamente 80-95°C y se somete a reflujo a una temperatura en este intervalo, hasta que la reacción de formación de la amida deseada es sustancialmente completa, lo que usualmente tarda aproximadamente dos horas.
15 El alcohol formado en la reacción es extraído después por rectificación, convenientemente a aproximadamente 95-105°C. Después de la recuperación del alcohol, se añade la cantidad apropiada de agua para preparar una disolución acuosa de la polialcoholen-poliamida a la
20 concentración deseada.

Los diésteres dicarboxílicos propuestos para su uso en la realización del método de esta invención son diésteres derivados de ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados de C₃ a C₆, y, respectivamente los alcoholes monovalentes alifáticos saturados de C₁ a C₃.

En cuanto a los ácidos de los que se derivan los ésteres, pueden ser, por ejemplo, los ácidos malónico, succínico, glutárico o adípico. El alcohol que forma el éster puede ser, aisladamente o en combinación, metanol, etanol, n-propanol o isopropanol. Se prefieren los ésteres de metanol y etanol, en particular los ésteres metílicos. Aunque los ésteres correspondientes derivados de alcoholes superiores sufren también la reacción de esta invención, su coste más alto y su posibilidad de extracción más difícil por "rectificación" (habida cuenta de sus puntos de ebullición más altos) los hace menos deseables.

Como ejemplos del reactivos de diéster pueden citarse el malonato de dimetilo, malonato de dietilo, succinato de dimetilo, succinato de di-isopropilo, glutarato de dimetilo, glutarato de di-isobutilo, adipato de dimetilo, adipato de di-n-propilo, adipato de metiletilo, o una mezcla de adipato de dimetilo y glutarato de dietilo. El adipato de dimetilo y el glutarato de dimetilo son los ésteres preferidos. Pueden usarse mezclas de dos o más ésteres de ácidos de C₃ a C₆.

La polialcohilén-poliamina puede seleccionarse aisladamente o en combinación de entre las que tienen dos grupos amino primarios y al menos un grupo amino que es o secundario o terciario, es decir, la polialcohilén-poliamina de esta invención tiene la fórmula genérica:



donde R es o bien alcohol de C₁ a C₄, o hidrógeno (x puede variar entre 1 aproximadamente 5, y n puede variar entre 2 y 6). Entre las aminas adecuadas que pertenecen a esta clase se encuentran la dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, dipropilentriamina, 4-metildietilentriamina, 5-metildipropilentriamina, 4,7-dialcoholtrietilentetramina, y dihexilentriamina. La poliamina preferida es la dietilentriamina.

Es deseable, en algunos casos, aumentar la separación de los grupos amino secundarios sobre la molécula de poliamina, con el fin de cambiar la reactividad del subsiguiente producto de poliamida-epiclorhidrina. Esto puede efectuarse sustituyendo una parte de la polialcoholen-poliamina por una diamina tal como la etilendiamina, hexametilendiamina y similares. Con este fin, puede sustituirse hasta aproximadamente el 80% de la polialcoholen-poliamina por una cantidad molecularmente equivalente de la diamina. Usualmente, una sustitución de aproximadamente el 50% o menos sirve para este objeto.

La reacción que tiene lugar en el método de esta invención no implica ninguna formación preliminar de una sal como en la técnica anterior, y por tanto se evita tanto el repentino calor exotérmico inicial de la neutralización como también la necesidad de elevar la temperatura a 160°-210°C para conseguir una conversión eficaz de di

cha sal en dicha amida deseada.

La reacción directa entre el diéster y la polialcohilen-poliamina puede imaginarse, o bien como una acilación de la poliamina, o como una amidación del éster, en la que el grupo alcoxi del éster es sustituido por un grupo de amida. Para obtener un producto de poliamida en un rendimiento óptimo y con propiedades óptimas de color, la temperatura empleada para efectuar esta acilación o amidación se prefiere que sea desde aproximadamente 80°C hasta no más de aproximadamente 105°C, siendo particularmente adecuadas las temperaturas en el intervalo de aproximadamente 80-95°C, No obstante, una temperatura de hasta aproximadamente 120°C ó 140°C es efectiva para obtener productos con ciertas combinaciones superiores de propiedades, y algunas de las ventajas de la presente invención pueden obtenerse cuando la temperatura de reacción es de hasta aproximadamente 170°C.

En la realización de la reacción, se prefiere usar una cantidad de diéster suficiente para reaccionar de modo sustancialmente completo con los grupos amínicos primarios de la polialcohilen-poliamina, pero insuficiente para reaccionar con los grupos amino secundarios o terciarios en ningún grado importante. Este requiere usualmente una proporción molar de polialcohilen-poliamina a diéster de desde aproximadamente 0,9/1 a aproximadamente 1,2/1. Sin embargo, pueden usarse proporciones molares de desde

aproximadamente 0,8/1 a aproximadamente 1,4/1 con resultados satisfactorios. Las proporciones molares fuera de este intervalo son en general insatisfactorias. Así, proporciones molares inferiores a aproximadamente 0,8/1 dan como resultado un producto gelificado o uno que tiene una tendencia acusada a gelificar, mientras que las proporciones molares por encima de 1,4/1 dan como resultado poliamidas de bajo peso molecular. Estos productos no dan resinas con una eficiente resistencia en estado húmedo cuando se hacen reaccionar con epíclorhidrina.

Para conseguir los mejores rendimientos, se prefiere efectuar la reacción de acilación de esta invención a presión atmosférica. No obstante, particularmente durante la etapa de "rectificación" para extraer y recuperar el alcohol formado, puede usarse una presión reducida, que hace posible la eficacia de temperaturas incluso más bajas que las citadas anteriormente.

El tiempo de reacción depende de las temperaturas y presiones usadas, y ordinariamente varía entre aproximadamente 1,5 y aproximadamente 3 horas. En cualquier caso, el tiempo de reacción se selecciona de modo que, a una temperatura, presión y proporción particular de reactivos se obtenga un peso molecular apropiado de la poliamida. El peso molecular ha de ser suficientemente alto para producir una resina de resistencia en estado húmedo efectiva des

pués de la epoxidación, pero no lo bastante elevada para reducir la solubilidad en agua de la poliamida durante la etapa de epoxidación. El peso molecular se caracteriza convenientemente por la viscosidad intrínseca, medida en una disolución 1 normal de cloruro de amonio a 25°C, usando un procedimiento muy conocido, tal como el descrito en los "Principios de la Química de polímeros" de Flory (1953), página 309. Para ser adecuada para el uso previsto, una poliamida puede tener una viscosidad intrínseca, medida de este modo, iguala desde aproximadamente 0,03 a 0,25 dl/gramo. Se prefiere una poliamida que tenga una viscosidad intrínseca de desde aproximadamente 0,08 a 0,12 dl/gramo.

Se prefiere mantener la temperatura a no más de aproximadamente 95°C hasta que al menos se han eliminado por reacción conjunta las formas monómeras del diéster y la poliamina, y para extraer después el alcohol subproducto por destilación a una temperatura no más alta de aproximadamente 105°C, hasta que la reacción de acilación ha tenido lugar hasta el punto en que se ha alcanzado el peso molecular deseado (viscosidad intrínseca) de la poliamida.

Una parte esencial de la presente invención es la ausencia de agua durante la acilación de la poli(alcoholilenoamina). En presencia de agua no se obtiene un producto de amida con las propiedades deseadas bajo las condiciones de temperatura de esta invención. Se cree que la razón de ello reside en la hidrólisis de grupos de éster, lo que

hace volver a las condiciones de la técnica anterior, que necesitan temperaturas elevadas para alcanzar la formación de la amida deseada. Así, por ejemplo, cuando se hidroliza adipato de dimetilo en presencia de dietilentriamina, se forma una sal de adipato de dietilentriamonio, que acila (es decir "adipila") la dietilentriamina con mayor dificultad que el adipato de dimetilo. Se cree también que el agua tiende a invertir la reacción prevista hidrolizando parte de los enlaces de amida formados, que también es una complicación existente en los procedimientos de la técnica anterior y una de las razones por las que se prefiere, en la técnica anterior, comenzar la "rectificación" del agua de neutralización inmediatamente que comienza la amidación.

Por el contrario, en el procedimiento preferido de la presente invención, la amidación o acilación puede ser sustancialmente completada antes de comenzar la rectificación del metanol. Incluso es permisible emplear metanol adicional, u otro alcohol alifático inferior saturado de C_1 a C_3 , como disolvente para los reactivos, si se desea, sin afectar sustancialmente al rendimiento o pureza del producto. Preferiblemente, estas adiciones de disolvente se omiten para conseguir un máximo provecho económico, que proviene de minimizar la cantidad de alcohol recirculado.

Para convertir la poliamida, formada como se ha descrito anteriormente, en una resina termoestable catióni-

ca, se hace reaccionar con epíclorhidrina a una temperatura de desde aproximadamente 30° a aproximadamente 100°C, y preferiblemente entre 45° y 70°C, hasta que la viscosidad de una disolución de 25% de sólidos a 25°C alcanza aproximadamente el valor B ó superior en la escala de Gardner-Holdt. Esta reacción es efectuada preferiblemente en disolución acuosa para moderar la reacción. El ajuste del pH no es necesario usualmente. No obstante, como el pH decrece durante la fase de epoxidación de la reacción, puede ser deseable, en algunos casos, añadir un álcali que se combine con al menos parte del ácido formado. Esto crea un medio ambiente que favorece la conversión de los grupos de clorohidrina en grupos de epóxido, aumentando así la proporción de los últimos a los primeros.

Cuando se alcanza la viscosidad deseada de la disolución de poliamida epoxidada, se le añade después agua suficiente para ajustar el contenido de sólidos a la cantidad deseada, es decir aproximadamente 10% de sólidos más o menos; el producto es enfriado a aproximadamente 25°C y después es estabilizado añadiendo suficiente ácido para reducir el pH al menos hasta aproximadamente 6 y preferiblemente a aproximadamente 5. Para estabilizar el producto puede usarse cualquier ácido adecuado, tal como ácido clorhídrico,

sulfúrico, nítrico, fórmico, fosfórico y acético, prefiriéndose el ácido clorhídrico.

En la reacción de la poliamida-epiclorhidrina se prefiere usar suficiente epiclorhidrina para que sea químicamente equivalente a la suma de los nitrógenos amínicos secundarios y terciarios presentes en la poliamida; así, los moles de epiclorhidrina usados son preferiblemente en cantidad igual al número total de moles (es decir, equivalentes moleculares) de R en la fórmula (1) anterior. No obstante, pueden añadirse más o menos para disminuir o aumentar las velocidades de reacción. En general pueden obtenerse resultados satisfactorios empleando desde aproximadamente 0,5 moles a aproximadamente 1,8 moles de epiclorhidrina por cada mol de grupo amino secundario y/o terciario de la poliamida. Se prefiere emplear desde aproximadamente 1,0 moles a aproximadamente 1,5 moles por cada mol de grupos amino secundarios y/o terciarios de la poliamida.

Las resinas catiónicas de poliamida-epiclorhidrina, preparadas como se ha descrito anteriormente, son productos transparentes, de color claro, y pueden aplicarse al papel y similar, sin ningún tratamiento decolorante, sin afectar a la calidad del color. Dichas resinas pueden aplicarse al papel u otros productos celulósicos afieltrados, por aplicación en cu-

beta o por pulverización, si se desea. Así, por ejemplo, el papel preformado y parcial o completamente seco puede ser impregnado por inmersión en una disolución acuosa de la resina, o pulverizado con ella, después de lo
5 cual el papel puede calentarse durante aproximadamente 0,5 a 30 minutos a temperaturas de 90°C a 100°C o más altas, para secarlo y curar la resina hasta un estado insoluble en agua. El papel resultante tiene mucha mayor resistencia en estado húmedo, y, por lo tanto, este método es muy adecuado para la impregnación de toallas de
10 papel, papel-gasa absorbente, y similares, así como papeles más pesados, tales como el papel de envolver, papel de bolsas y similares, para darles características de resistencia en estado húmedo.

15 Sin embargo, el método preferido de incorporar estas resinas al papel es por adición interna antes de la formación de las hojas, con lo que se aprovecha la sustantividad de las resinas para las fibras
celulósicas hidratadas. Para poner en práctica este método, una disolución acuosa de la resina, en su estado
20 no curado e hidrófilo, se añade a una suspensión acuosa de pasta de papel en la batidora de pasta, en el depósito de la pasta, motor Jordan, bomba ventiladora, caja de cabezal o cualquier otro punto adecuado anterior a la formación de la hoja. Después es formada la
25

hoja y secada de la manera usual, curando con ello la resina hasta su estado polimerizado e insoluble en agua, y dando resistencia en estado húmedo al papel.

5 Las resinas de poliamida epoxidada preparadas con la poliamida de esta invención dan al papel resintencia en estado húmedo cuando están presentes en él en proporciones de aproximadamente 0,1-5% o más, basadas en el peso en seco del papel. La cantidad de resina que ha de añadirse a la suspensión acuosa de la pasta depende
10 del grado de resistencia en húmedo deseado en el producto de papel acabado, y de la cantidad de resina retenida por las fibras del papel.

15 Las resinas termoestables catiónicas no curadas derivadas del compuesto intermedio de poliamida de esta invención, cuando se incorporan en el papel de cualquier manera adecuada, como se ha descrito anteriormente, pueden ser curadas en condiciones ácidas, neutras o alcalinas, es decir a pH desde aproximadamente 4,0 a 10, sometiendo el papel a un tratamiento con calor duran
20 te aproximadamente 0,5 a 30 minutos a una temperatura de aproximadamente 90 a 100°C. Sin embargo, se obtienen resultados óptimos bajo condiciones alcalinas. En vista de ello, y de la corrosión bastante extendida encontrada en el equipo a pH inferior a aproximadamente 6,0, se pre
25 fiere efectuar la operación de curado a un pH de desde aproximadamente 6,0 a aproximadamente 9,0.
14.6.72

Esta invención será ilustrada además por su descripción en relación con los ejemplos siguientes de su práctica. En estos ejemplos, y en cualquier otra parte de la Memoria, las proporciones se expresan como partes en peso, excepto cuando se indique específicamente lo contrario.

EJEMPLO 1

En un matraz de 3 bocas, equipado con un agitador mecánico, un tubo de muestras, un termómetro y un condensador de reflujo, se introdujeron 108,0 gramos (1,02 moles) de dietilentriamina y 160 gramos (1,00 moles) de glutarato de dimetilo. Estos dos reactivos eran completamente miscibles, y no se desprendió calor durante la mezcla. No se añadió agua. Esta disolución fué sometida a reflujo a 90°C durante tres horas. Después se usó un condensador de destilación en lugar del condensador de reflujo, y la disolución fué calentada gradualmente hasta 105°C durante aproximadamente tres horas, para extraer el metanol por destilación. Cuando la viscosidad de la disolución a 105°C alcanzó una viscosidad Brookfield de 100.000 cps se hizo una adición a 200 ml de agua. La disolución transparente de color claro de la poliamida intermedia tenía un contenido de sólidos igual a 53,5%, su pH era de 10,2 y su viscosidad a 25°C

14.6.72

era de 340 centipoises (usando un Brookfield LV2 a 60 rpm). Se encontró que la viscosidad intrínseca del polímero era de 0,10 dl/gramo en cloruro de amonio acuoso 1 N a 25°C. Por cromatografía de gases se determinó que la pureza del metanol recuperado era de 97%.

EJEMPLO 2

El procedimiento del Ejemplo 1 se aplicó a 174 gramos de adipato de dimetilo y 110 gramos de dietilentríamina. El producto resultante, a 52,9% de sólidos, tenía un pH igual a 9,8, y la viscosidad Brookfield era de 180 centipoises. Era un producto de color claro. Se encontró que la viscosidad intrínseca del producto era de 0,085 dl/gramo en cloruro de amonio 1N a 25°C.

EJEMPLO 3

El procedimiento del Ejemplo 1 fué aplicado a 174,0 gramos de tetraetilenpentamina y 132,5 gramos de succinato de dimetilo. El producto de color claro, a 31,7% de sólidos, tenía un pH igual a 10,2 y una viscosidad Brookfield de 40 centipoises. Se encontró que la viscosidad intrínseca del polímero era de 0,14 dl/gramo en cloruro de amonio acuoso 1 N a 25°C.

EJEMPLO 4

En este ejemplo se ilustra el uso de la poliamida preparada por esta invención para formar una resina catiónica epoxidada. En un matraz de tres bocas, equipado con agitador mecánico, condensador de reflujo, termómetro y dispositivo de toma de muestras, se introdujeron 155,0 gramos de una disolución de poliamida intermedia como la producida en el Ejemplo 1, y también 150,0 ml de agua y 40,6 gramos de epiclorhidrina. La disolución fué calentada hasta 50-55°C y mantenida a esta temperatura. Cuando la viscosidad Brookfield de la disolución llegó a 155 centipoises (LV2, 60 rpm., 50°C) se añadieron 300 ml. de agua y el pH fué ajustado a 5,0 con ácido clorhídrico. El producto de color claro tenía 15,8% de sólidos y una viscosidad Brookfield a 25°C igual a 45 cps.

EJEMPLO 5

Este ejemplo es una ilustración más del uso de la poliamida preparada por esta invención para formar una resina epoxidada.

El procedimiento del Ejemplo 4 fué aplicado a 117 gramos del producto del Ejemplo 2, y a 100 ml. de agua y 38,5 gramos de epiclorhidrina. El producto transparente de color claro tenía 21,4% de sólidos, un pH igual a 5,8 y una viscosidad Brookfield a 25°C igual a 50 cen

tipoisés.

EJEMPLO 6

5 Ilustrando de nuevo el uso de una poliamida
preparada por esta invención para formar una resina epoxi-
dada, el procedimiento del Ejemplo 4 fué aplicado a
150 gramos de la disolución de poliamida intermedia del
Ejemplo 3, juntamente con 100 ml. de agua y 33,4 gramos
de epíclorhidrina. El producto de color claro resultan-
10 te tenía 14,3% de sólidos, un pH igual a 5,1 y una vis-
cosidad Brookfield a 25°C igual a 5 centipoisés.

EJEMPLO 7

15 Para ilustrar la utilidad de la resina epoxi-
dada derivada de la poliamida intermedia preparada por
el procedimiento de esta invención, el producto del Ejem-
plo 4 se usó como resina reforzadora en estado húmedo
según el siguiente procedimiento tipo.

20 Una mezcla 1/1 de pasta al sulfito decolora-
da y pasta kraft decolorada a una consistencia de 1,6%
fué molida o batida hasta un Refinado Estándar Canadien-
se de 484. Esta suspensión fué diluída después hasta una
consistencia de 0,25%, y se añadieron 150 ppm de carbo-
nato de calcio. El pH fué ajustado a 7,0 con ácido clor-
25 hídrico y la suspensión de pasta resultante fué usada

como pasta para la adición de resina. A partes alícuotas de un litro de la suspensión de pasta se añadieron 1,5 ml de una disolución de la resina al 1,25%. Esto es equivalente a la adición de 0,75% de sólidos de resina basados en el peso de la pasta seca. La suspensión tratada con resina fué agitada después durante diez minutos, y después la suspensión fué vaciada sobre un molde de hoja de prueba, en el que fué diluída con agua hasta completar 12 litros. El agua de relleno se derivaba de agua desionizada que contenía 150 ppm. de carbonato de calcio, y el pH fué ajustado a 7,0 con ácido clorhídrico. La hoja de prueba húmeda fué prensada entre fieltros hasta una consistencia de aproximadamente 32% y después fué secada sobre un secador de tambor a 104,4°C hasta un contenido de humedad de 5% - 6% (secado mecánicamente). La hoja resultante, que era de buena calidad de color, fué acondicionada después durante la noche a 22,2°C y 50% de humedad relativa. Se determinaron las resistencias a la tracción en estado húmedo y seco en un aparato de ensayos de tracción electrohidráulico Thwing-Albert, midiéndose la resistencia en kilogramos por 15 milímetros de anchura. la resistencia a la tracción en estado húmedo fué determinada después de empapar la muestra en agua que contenía 0,1 moles de una disolución al 1% de Triton^R X-100 (un tensioac-

tivo disponible en el comercio, identificado por los fabricantes como octil-fenoxi-polietoxi-etanol) por 1000 ml, durante diez minutos. Las muestras se sometieron también a ensayo para determinar la resistencia a la tracción en estado húmedo y en seco después de un curado adicional de una hora a 104,4°C (curado en estufa) seguido de un acondicionamiento durante la noche a 22,2°C y 50% de H.R.

Los resultados típicos de los ensayos anteriores se resumen en la Tabla I, en la que se usaron ocho muestras para cada resina en cada una de las condiciones de ensayo, y los resultados representan el promedio de las ocho muestras.

TABLA I

Condiciones de secado	pH	Concentración de resina	Resistencia a la tracción en seco	Resistencia a la tracción en húmedo	% de resistencia en húmedo
		%	(Kg/15 mm)	(Kg/15 mm)	
Secado	7,0	0,25	4,70	0,6	12,7
mecánico	7,0	0,50	5,0	0,7	14,1
	7,0	1,00	5,2	0,85	17,0
	5,5	0,25	4,60	0,44	10,6

TABLA I (cont.)

	Condicio- nes de se- cado	pH	Concen- tración de resi- na %	Resisten- cia a la tracción en seco (Kg/15 mm)	Resisten- cia a la tracción en húmedo (Kg/15 mm)	% de resis- tencia en húmedo
5		5,5	0,50	4,90	0,57	11,6
10		5,5	1,00	4,90	0,65	13,2
	Curado en	7,0	0,25	4,50	1,06	23,5
	estufa	7,0	0,50	5,2	1,36	26,3
15		7,0	1,00	5,0	1,44	28,8
		5,5	0,25	4,76	0,95	19,9
		5,5	0,50	5,20	1,2	23,5
		5,5	1,00	5,1	1,2	23,9

20

EJEMPLO 8

La utilidad de la resina epoxidada derivada de la poliamida intermedia preparada por el procedimiento de esta invención fué ilustrada además aplicando los

14.6.72

productos de los Ejemplos 4 y 5 como impregnantes de papel. Las resinas respectivas fueron diluídas hasta un contenido de sólidos de 0,5% con agua destilada y el pH fué ajustado en cada caso a 7,0.

5 Unas tiras de Papel de cromatografía Whatman N° 1 (2,0 cm. de anchura y 17,8 cm. de longitud) fueron sumergidas en la disolución de resina durante 2 segundos, y después se sacaron inmediatamente y se sumergieron en un litro de agua corriente, cuyo pH se había
10 ajustado de antemano a un valor de 7,0, durante 10 minutos. Después de ello, estas tiras de papel fueron se-
cadas con papel secante y curadas en una estufa a 115,6°C durante una hora, dando papel de buena calidad de color. Estas tiras fueron envejecidas en un desecador sobre
15 gel de sílice durante 24 horas.

 Se hicieron ensayos de tracción en un aparato de ensayos de tracción Thwing-Albert Modelo 37-4 Electrohidráulico, a una velocidad de tracción de
20 5,1 cm. por minuto. Se sometieron a ensayo cinco muestras correspondiente a cada resina, y los resultados promedios, tanto de resistencia a la tracción en húme-
do como en seco, se resumen en la Tabla II.

14.6.72

TABLA II

5	<u>Resina del</u>	<u>Resistencia a la tracción en estado húmedo (kg/2 cm)</u>	<u>Resistencia a la tracción en estado seco (kg/2 cm)</u>	<u>% de resistencia en estado húmedo</u>
	Ejemplo 4	5,7	1,6	27,9
	Ejemplo 5	5,4	1,1	19,9

10 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Canadá, el día 14 de Junio de 1971 N^o 115.561 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

REIVINDICACIONES

20

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

25

1^a.- Un procedimiento mejorado para preparar

una poliamida de cadena larga soluble en agua para su epoxidación hasta formar una resina reforzante del papel en estado húmedo, estando derivada dicha poliamida de un ácido dicarboxílico alifático saturado de C₃ a C₆ y una polialcohilén-poliamina que tiene dos grupos amino primarios y al menos un grupo amino secundario, caracterizado porque la mejora comprende hacer reaccionar la polialcohilén-poliamina a aproximadamente 80-95°C, en ausencia de agua, con un diéster del ácido, derivándose dicho diéster del ácido y un alcohol monohidroxilado alifático saturado de C₁ a C₃, y siendo la proporción molar de dicha poliamina a dicho diéster de desde aproximadamente 0,80 a 1,40.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que se hace reaccionar, en ausencia de agua, (i) una polialcohilén-poliamina que tiene dos grupos amino primarios y al menos un grupo amino secundario o terciario, con (ii) un diéster derivado de un ácido dicarboxílico alifático saturado de C₃ a C₆ y un alcohol monohidroxilado alifático saturado de C₁ a C₃, siendo la proporción molar de polialcohilén-poliamina a diéster desde aproximadamente 0,8/1 a 1,4/1.

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que al menos una parte principal de la reacción es efectuada a una temperatura de aproximadamente

80-95°C, y el alcohol formado por la reacción es extruído a una temperatura no más alta de aproximadamente 105°C.

5 4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que el diéster es glutarato de dimetilo.

5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que el diéster es adipato de dimetilo.

10 6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que se hace reaccionar dietilentriamina con glutarato de dimetilo a aproximadamente 80-105°C en ausencia de agua, siendo la proporción molar de dietilentriamina a glutarato de dimetilo desde
15 aproximadamente 0,9/1 a 1,2/1, se continúa la reacción hasta que la viscosidad intrínseca de la poliamida formada (medida en cloruro de amonio acuoso 1 N) es de entre aproximadamente 0,08 y 0,12 dl/gramo, y se recupera el metanol formado a una temperatura no superior a
20 aproximadamente 105°C.

7ª.- Un procedimiento mejorado para preparar una poliamida de cadena larga.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintiseis hojas es-
citas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

2 OCT. 1974

Alberto de Elzaburu
por poder


27-9-74

- 26 -

VGD.