

29 JUL 1974

P.- 58.039

OZ 474

428/23

Int. Cl. C08G

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de INVENTA AG FÜR FORSCHUNG UND PATENTVERWERTUNG,  
ZÜRICH

entidad suiza

establecida en Stampfenbachstrasse 38, Zürich, Suiza

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION CONTINUA O DISCON  
TINUA DE COPOLIAMIDAS CUATERNARIAS".

(Clase Internacional C08g)

17-7-74

- 1 -

La presente invención se refiere a nuevas copoliamidas, a un procedimiento para su preparación, así como a su empleo como masas adhesivas en forma de granulado, polvos, láminas, monofilamentos, velos y multifilamentos para géneros textiles y cuero.

Copoliamidas de la caprolactama con otros monómeros formadores de poliamidas son conocidas en un gran número, así por ejemplo, la copoliamida 6/6,6, preparada a partir de caprolactama y adipato de hexametilendiamina (patente de los Estados Unidos 2 276 437, patente de los Estados Unidos 2 320 088); la copoliamida 6/6,10, preparada a partir de caprolactama y sebacato de hexametilendiamina (patente de los Estados Unidos 2 359 878); la copoliamida 6/6,6/6,10, preparada a partir de caprolactama, adipato de hexametilendiamina y sebacato de hexametilendiamina (patente de los Estados Unidos 2 420 455); la copoliamida 6/6,6/12, preparada a partir de caprolactama, adipato de hexametilendiamina y lauro lactama (patente de los Estados Unidos 3 536 780); la copoliamida 6/6,6/10, preparada a partir de caprolactama, adipato de hexametilendiamina y caprolactama (patente británica 1 168 405); la copoliamida 6/12/6,9 ó 6,10, preparada a partir de caprolactama, lauro lactama, azelato de hexametilendiamina o sebacato de hexametilendiamina (solicitud de patente suiza

número 14 549); la copoliamida 6/6,6/6,10/6, "ácidos de oxidación de ácido oleico", prepara a partir de ácido  $\epsilon$ -aminocaproico, adipato de hexametilendiamina, sebacato de hexametilendiamina y la sal de hexametilendiamina y los ácidos: ácidos de oxidación de ácido oleico (patente de los Estados Unidos 2 285 009); la copoliamida - - 6/11/12, preparada a partir de caprolactama, ácido amino-undecanoico y lauro lactama (DOS 1 595 591); la copoliamida 6/11, preparada a partir de caprolactama y ácido 11-amino-undecanoico (DOS 2 033 618); la copoliamida a partir de ácido 11-amino-undecanoico, sal y/o mezcla de sales de ácido tereftálico o de sus isómeros y/o de ácido adípico así como de trimetilhexametilendiamina y/o isofo rondiamina (DOS 1 770 406), la copoliamida a partir de ácido dodecandicarboxílico, hexametilendiamina y meta- y para- xililendiamina (patente de los Estados Unidos - - 3 649 602), la copoliamida a partir de ácido sebácico, hexametilendiamina y xililendiamina (patente de los Estados Unidos 3 649 603).

20

Todas estas copoliamidas tienen temperaturas de fusión superiores a 110°C y son estables frente a los agentes de limpieza química (percloro-etileno y tricloroetileno). Por ello, encuentran aplicación en parte como pegamentos de fusión para géneros textiles.

25

Otras copoliamidas, que tienen en parte una temperatura de fusión inferior a 110°C, contienen como componente monómero ácidos grasos dimeros (por ejemplo, DOS 1 745 446), y son inapropiadas, lo mismo que la clase de las poliaminoamidas, como pegamentos de fusión para géneros textiles, a causa de sus insuficientes estabilidades en la limpieza química (fuerte reducción de las resistencias a la exfoliación después de tratamiento con tricloroetileno de los géneros textiles pegados).

5  
10

Para unir con pegamento con fibras sintéticas, a géneros textiles muy sensibles a la temperatura, y en especial para unir con pegamento cuero con entretelas es necesaria, en las prensas de fijación empleadas, una temperatura de fusión de la masa adhesiva inferior a 110°C, para que los materiales no resulten dañados por influencias térmicas o no se encojan. Al mismo tiempo tiene que estar garantizada la estabilidad frente a percloroetileno y tricloroetileno. Todas las copoliamidas conocidas hasta ahora no reúnen simultáneamente los dos requisitos establecidos.

15

20

Se ha encontrado ahora sorprendentemente que las copoliamidas según la invención, caracterizadas con más precisión en lo sucesivo como copoliamidas cuater-

25

narias tienen temperaturas de fusión inferiores a 110°C (medidas como máximo del "CED" = diagrama de calorímetro de exploración diferencial), y como pegamentos de fusión son la mismo tiempo estables frente a los agentes de la  
5 limpieza química, por ejemplo, frente a percloroetileno y tricloroetileno. Por ello son especialmente bien apropiados como pegamentos de fusión para la estratificación de géneros textiles sensibles a la temperatura, y en especial de cuero, en prendas de vestir exteriores.

10

Las copoliamidas según la invención son copoliamidas cuaternarias que constan de unidades monó-  
15 meras de la poliamida 6, de la poliamida 6,6, de la poliamida 12 ó 11 y de la poliamida 6,10 ó 6,9, distribuidas estadísticamente en la macromolécula, en las proporciones en peso de 20-45% de poliamida 6 por 5-25% de poliamida 6,6 por 10-50% de poliamida 12 ó 11 por 5-35% de poliamida 6,10 ó 6,9, estando referidos los números de los porcentajes al peso de la suma de todos los polí-  
20 meros y siendo la suma de las correspondientes porciones porcentuales igual a 100.

La preparación de estas copoliamidas cuaternarias se realiza por polimerización de los correspon-  
25 dientes monómeros, ventajosamente en una fase de presión

de 2-8 horas, a 250-310°C, de preferencia a 270<sup>o</sup>-290<sup>o</sup>C, y preferentemente a una presión de más de 5 atmósferas manométricas, y en especial en presencia de los reguladores de cadena habituales (por ejemplo ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos). La presión, que se forma por adición de agua o por el agua que se separa durante la polimerización, se mantiene ventajosamente entre 10 y 20 atmósferas manométricas. De preferencia, todos los cuatro monómeros de partida se hacen reaccionar simultáneamente desde el principio. Es también posible ajustar una presión mayor.

A continuación de la fase de presión sigue, después de reducción de la presión bajo atmósfera de nitrógeno, la fase de desgasificación, en la que la longitud de cadena alcanzable de la molécula de copoliamida se ajusta en forma conocida por medio del regulador de cadena. En principio es también posible acortar la duración de la fase de desgasificación por aplicación de un vacío. La fase de desgasificación dura, a 250<sup>o</sup>-270<sup>o</sup>C, aproximadamente 2-6 horas. A continuación, la masa fundida se extruye en un baño de agua, en forma habitual, y los cordones solidificados se cortan para obtener los conocidos granulados.

También es posible llevar a cabo este pro-

cedimiento sin presión.

5                   Es evidente que en lugar de las lactamas se pueden emplear también los correspondientes ácidos  $\omega$ -aminocaproicos, y en lugar de las sales de diamina-ácido dicarboxílico se pueden emplear también las cantidades equivalentes de las diaminas y de los ácidos dicarboxílicos.

10                   Sin embargo, se obtienen también las mismas copoliamidas cuaternarias reivindicadas, no se parte exclusivamente de los monómeros, como en el procedimiento descrito hasta ahora, sino que, para la polimerización, se emplean uno, dos, tres o los cuatro componentes de partida en forma de homopoliamida. Si se emplea la poliamida 12 o la poliamida 11 y/o la poliamida 6 como materia-  
15                   les de partida para esta transamidación, no es necesaria ninguna fase de presión. Asimismo, los 4 componentes se pueden transamidar sin presión en forma de homopoliamidas.

20                   Polimerizaciones directas a partir de los monómeros y las transamidaciones se pueden llevar a cabo tanto continuamente como también discontinuamente.

25                   Por medio de los reguladores de cadena, se puede regular el peso molecular en el sentido deseado,

en forma conocida, durante la polimerización o la poli-condensación y también durante la transamidación, si se emplean homopoliamidas como materiales de partida.

5

Como reguladores de cadena entran en consideración, de preferencia, ácidos carboxílicos orgánicos, en especial ácidos dicarboxílicos, tales como por ejemplo, ácido sebácico, en una cantidad preferentemente de 0,5 a 3,0% en moles.

10

15

20

Las copoliámidas de la presente invención se pueden desmenuzar mecánicamente, en forma conocida, con agentes refrigerantes para obtener polvos para fines de adherencia. No obstante, también los granulados secos se pueden aplicar directamente como pegamentos de fusión, o se pueden transformar por extrusión en monofilamentos, multifilamentos, láminas y velos para fines de adherencia. No obstante, estas copoliámidas se pueden disolver también, por ejemplo en disolventes específicos y ser empleadas a partir de una solución para fines de adherencia, eventualmente mezclando además polímeros de otra constitución química. Además, a partir de estas soluciones se pueden colar también láminas adhesivas.

25

Los siguientes ejemplos deben ilustrar más

detalladamente la esencia de la presente invención, aunque sin limitarla de ninguna manera.

Se emplean las siguientes abreviaturas:

5 C = caprolactama, L = lauro lactama, AH = adipato de hexametilendiamina, SH = sebacato de hexametilendiamina, AZH = azelato de hexametilendiamina, AUS = ácido 11-aminoundecanoico, PA 6 = policaprolactama, PA 12 = polilauro lactama, PA 6,6 = poli(adipato de hexametilendiamina), PA 6,10 =  
10 poli(sebacato de hexametilendiamina), PA 6,9 = poli(azelato de hexametilendiamina), PA 11 = poli(amida de ácido undecanoico).

EJEMPLOS.-

15

Los cuatro componentes, tanto en forma de monómeros como también parcial o totalmente en forma de homopoliamidas, se polimerizaron o se transamidaron en las proporciones cuantitativas establecidas en la tabla, con  
20 0,9% en peso de ácido sebácico como regulador de cadena.

20

La polimerización se realizó en un autoclave de acero inoxidable a 285°C, durante 6 horas en la fase de presión, a 10 atmósferas manométricas. La presión se alcanzó por adición de agua con los monómeros de partida. La  
25

25

presión de vapor de agua superior a 10 atmósferas manométricas se purgó o evacuó. A continuación se redujo la presión durante 30 minutos. Con ello la temperatura de la masa fundida disminuyó a 270°C. Después de la reducción de la presión se añadió inmediatamente un gas inerte (nitrógeno) a la masa fundida, para impedir una degradación oxidativa de la masa fundida de copoliámida. Luego, la masa fundida permaneció durante 5 horas más a 270°C en la fase de desgasificación bajo presión atmosférica de nitrógeno. La copoliámida se extruyó y se desmenuzó.

Paralelamente a ello, en un tubo calentado a 275°C, se cargaron continuamente las homopoliamidas en forma de mezclas granuladas de la misma proporción de componentes que en la polimerización directa de monómeros. El tiempo de permanencia medio de la masa fundida bajo nitrógeno fue de 8 horas. Durante este tiempo tuvo lugar una transamidación completa, y en el extremo inferior del tubo vertical de polimerización se retiró continuamente la masa fundida de la copoliámida cuaternaria. Este solidificó en un baño de agua y el cuerpo sólido de copoliámida formado se desmenuzó.

Antes del ensayo en cuanto al comportamiento de fusión, todas las muestras se secaron. Puesto que to-

5                    das las copoliamidas tienen una pequeña cristalinidad, el modo de medición de la temperatura de fusión es de gran importancia. Bajo el microscopio de polarización no se puede comprobar muy bien el comienzo de la fusión. Para la determinación de las temperaturas de fusión de las copoliamidas de los ejemplos se empleó el único método reproducible, la medición con el calorímetro de exploración diferencial.

10                    Para la medición sirvió el calorímetro de exploración diferencial de la firma Perkin Elmer, Norwalk Inc. Connecticut, USA, tipo 1B, con regulación de la sensibilidad 32 y una velocidad de calentamiento de 32°C/minuto. Como valor característico se eligió el máximo del pico del diagrama (máximo de CED), puesto que este valor era especialmente bien reproducible, aunque el comienzo del punto de fusión se establece a varios grados menos.

20                    Con fines comparativos, los dos primeros ejemplos se refieren a las copoliamidas ternarias 6/6, 6/12 y 6/6,10/12, y el tercer ejemplo a una copoliamida cuaternaria 6/6,6/6,10/12 con una proporción de componentes que no corresponde a la reivindicación. Por con  
25                    siguiente, los tres primeros ejemplos no caen bajo la

definición según la invención.

5

10

15

20

25

Ejemplos nº	Componentes					Máximo de CED
	C o PA-6	AH o PA-6,6	SH o PA-6,10	L o PA-12	AUS o PA-11	
1	35	25	-	40	-	120
2	60	-	35	5	-	142
3	10	20	10	60	-	130
4	50	10	30	10	-	118
5	30	20	30	20	-	105
6	40	10	25	-	25	95
7	40	10	30	20	-	90
8	30	20	20	30	-	85
9	25	20	25	30	-	82
10	25	20	25	-	30	87
11	40	10	10	40	-	106
12	30	10	10	50	-	116
13	35	20	25	-	20	88

Si en los ejemplos mencionados se reemplaza el adipato de hexametilendiamina (SH) por azelato de hexametilendiamina (AZH), o se reemplaza la poliamida 6,10 por la poliamida 6,9, resultan copoliamidas cuaternarias con igual máximo del diagrama de CED.

5

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Suiza, el 31 de Julio de 1973, bajo el Nº - 11129/73, se recoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

#### REIVINDICACIONES

-----

15

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:

20

1ª.- Procedimiento para la preparación continua o discontinua de copoliamidas cuaternarias que constan de unidades monoméricas de poliamida 6, de poliamida 6,6, de poliamida 12 ó 11 y de poliamida 6,10 ó 6,9, distribuidas estadísticamente en la macromolécula, en las proporciones en peso de 20-45% de poliamida 6 por 5-25% de poliamida 6,6 por 10-50% de poliamida 12 ó 11 por 5-35%

25

17-7-74

5

de poliamida 6,10 ó 6,9, refiriéndose los números de los porcentajes al peso de la suma de todos los polímeros y siendo la suma de las correspondientes porciones porcentuales igual a 100, caracterizado porque las sustancias monómeras de partida se calientan a 250-310°C, de preferencia a 270-290°C, durante 2-8 horas, eventualmente bajo presión de vapor de agua y después de la eventual reducción de la presión se lleva a cabo una desgasificación durante 2-6 horas bajo atmósfera de nitrógeno a igual temperatura, o porque como materiales de partida se emplean uno, dos, tres o los cuatro componentes en forma de homopoliamidas, y se calientan sin presión de vapor de agua a 240-310°C, de preferencia a 260-280°C, durante 4-12 horas, de preferencia durante 7-9 horas.

15

2A.- Procedimiento para la preparación continua o discontinua de copoliamidas cuaternarias.

20

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

25

17-7-74

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

Madrid,

29 JUL. 1974

P.A.

Oscar A. Minobury  
Per P.A.

5

10

15

20

25

17-7-74  
RVV.

- 15 -