

4.79693

19 JUN. 1975

P.- 60.545

11-21-0238A
SP

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION en España
por VEINTE años

a nombre de MONSANTO COMPANY

COYF

entidad norteamericana

establecida en 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis
Missouri 63166, Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA FORMAR TERPOLIMEROS DE LACTAMA-
POLIOL-POLIACIL-LACTAMA O ACIL-POLILACTAMA"

26-5-75

- 1 -

Campo de la Invención

Esta invención se refiere a un procedimiento para la preparación de terpolímeros de lactama-poliol-poliacil-lactama o acil-polilactama que tienen una terminación de grupo de éster extremo.

5

Antecedentes de la Invención

Las poliamidas comprenden una clase grande de polímeros que tienen una amplia escala de propiedades. Muchas poliamidas tienen excelentes combinaciones de propiedades para aplicaciones particulares. Una clase importante de poliamidas es la de las polilactamas preparadas mediante la polimerización de lactamas tales como caprolactama y similares. La policaprolactama, más comúnmente conocida como nylon 6, es la más ampliamente utilizada de las polilactamas debido a sus excelentes propiedades mecánicas y físicas y a su bajo costo. Debido a las muchas propiedades deseables de las polilactamas, se han utilizado polilactamas diferentes de la policaprolactama en un grado considerable cuando el nylon 6 es inadecuado para alguna aplicación final específica. El nylon 12, fabricado de lauril-lactama o ácido 2-aminododecanico, es un ejemplo de dicho polímero. El polímero anterior está caracterizado por una absorción de agua inferior y consecuentemente mejor estabilidad dimensional y mejores propiedades eléctricas que el nylon 6. El nylon 12 es también más flexible y de menor

10

15

20

25

punto de fusión que el nylon 6.

Para otras aplicaciones más, una poliamida que tiene una mayor absorción de agua acoplada con una elasticidad superior que las del nylon 6 sería útil para un número de aplicaciones. Se sabe que algunos copolímeros de nylon proveen las características ya mencionadas. Se sabe que los copolímeros de poliamida-poliéster tienen una combinación de propiedades que los hacen adecuados para utilizarse como fibras, telas, películas, espumas, y artículos moldeados. Se sabe también que los copolímeros de lactama-poliol pueden prepararse mediante la catálisis básica de lactamas en presencia de polialquilenglicoles u otros intermediarios poliólicos polimerizables - utilizando iniciadores de isocianato. Este método de polimerización produce un copolímero de bloque con un número de propiedades buenas a un costo razonable. Una de las desventajas principales de los copolímeros de polilactama-poliéster preparados mediante este método, ha sido la estabilidad pobre al calor, de los copolímeros.

Consecuentemente sería altamente deseable proveer terpolímeros de lactama teniendo propiedades de estabilidad térmica mejorada y propiedades que no se anticiparon por simple terminación de cadena de bloques largos de estructura polilactámica sobre polímeros existentes. Será también deseable modificar las propiedades de un terpolí-

mero en la dirección de los materiales elastoméricos o -
cristalinos, dependiendo de las cantidades de reacción
de los segmentos monoméricos utilizados en el procedimient
to de polimerización.

5

Resumen de la Invención

Si pudieran encontrarse medios para mejorar la
estabilidad térmica del copolímero de lactama-poliol pre
parado mediante una polimerización catalizada con base -
anhidra, así como proveer medios para producir terpolíme
ros de contenido cristalino o elastomérico variable, re-
presentaría un avance significativo en el estado de la -
técnica. El proveer un terpolímero térmicamente estable
constituye uno de los objetos de la invención. El proveer
un procedimiento para preparar terpolímeros de lactama -
iniciados con poliéster-poliéster constituye otro de los
objetos de la invención.

10

15

20

25

La presente invención pertenece a un procedimient
to para la preparación de terpolímeros de lactama-poliol-
poliacil-lactama o acilpolilactama que tiene una termina-
ción de grupo de éster extremo y tanto ligaduras de éster
como ligaduras de amida entre los segmentos monoméricos
del terpolímero. La invención pertenece también al proce-
dimiento y los terpolímeros producidos iniciando la poli-
merización aniómicamente catalizada de la lactama, con un

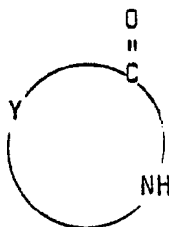
iniciador de poliéster-poliéster formado de ésteres de ácido dicarboxílico y polioles alifáticos o poliéster-polioles alifáticos.

Descripción de las Modalidades Preferidas

5

El componente de lactama polimerizada de los polímeros anteriores se forma de lactamas monoméricas cíclicas de la fórmula

10



15

en donde Y es un grupo alquileo que tiene por lo menos aproximadamente 3 átomos de carbono, preferiblemente de alrededor de 3 a 12 o 14, y muy preferiblemente de alrededor de 5 a aproximadamente 11 átomos de carbono.

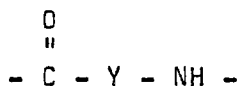
20

Un monómero preferido es ϵ -caprolactama. Los números de lactama además de la ϵ -caprolactama incluyen alfa-pirrolidinona, piperidona, valerolactama, caprolactamas diferentes del isómero ϵ , capril-lactama, lauril-lactama y similares. Además de las lactamas no substituidas sobre sus cadenas de carbono, se incluyen también dentro del alcance de esta invención las lactamas que tienen subs

25

tituyentes sobre la cadena de carbono, que no inhiben o adoptan adversamente de otro modo la polimerización de la lactama.

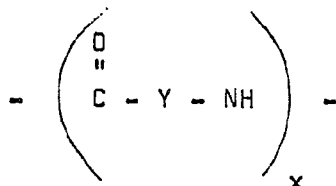
5 Durante la polimerización, el anillo cíclico de lactama se abre para proveer la siguiente unidad monomérica



10

que, junto con otras moléculas de lactama, produce un bloque polimérico de la fórmula

15



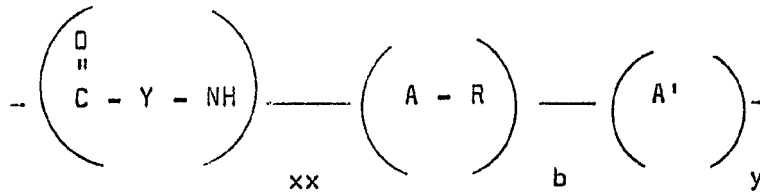
en donde x es un entero mayor que 1.

20

La unidad de lactama monomérica puede reaccionar también con el alcóxido poliácídico. Similarmente, un bloque de polilactama, cuando se une con una unidad poliácídica, forma un segmento polimérico de la fórmula

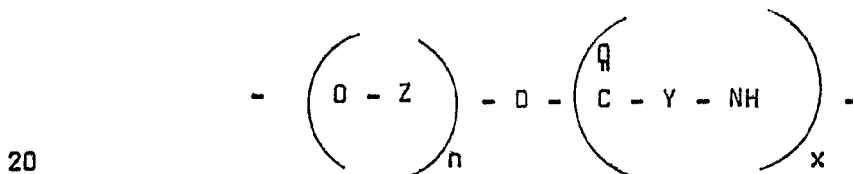
25

5



en donde R es un grupo de hidrocarburo descrito más adelante, A y A' son grupos acilo, x es un entero mayor que 1, y es un entero igual o mayor que 1, y b es un entero igual a cero o uno.

En tercer lugar, en el curso de la polimerización de los componentes anteriormente descritos, puede reaccionar un poliol con la unidad o bloque de lactama polimerizable, para producir un segmento polimérico de la fórmula



en donde x y n son enteros iguales a por lo menos 1 y - en donde Z es un grupo de hidrocarburo, de hidrocarburo sustituido o de hidrocarburo acilado que, junto con el átomo de oxígeno ligado al mismo, forma un segmento de

poliéster o poliéster de una molécula polimérica.

5 El grupo Z de hidrocarburo, de hidrocarburo -
substituido y de hidrocarburo acilado, puede ser de -
cualquier tamaño, aún polimérico tal como polibutadieno,
limitado generalmente a aproximadamente 6 átomos de car
10 bono, dichos grupos siendo preferiblemente alquileno, -
arileno, alquilencarbonilo, arilencarbonilo y mezclas
de los mismos. Se prefieren aún más los grupos alifáti-
cos no substituidos tales como metileno, etileno, propi
15 leno, butileno y similares. Otros grupos Z adecuados in
cluyen fenileno, clorofenileno, tolileno, isobutileno,
isopropileno, etilcarbonilo, propilcarbonilo, etilsulfo
nilo, propiltiocarbonilo y similares.

La preferencia indicada anteriormente para -
15 los grupos Z alifáticos, no substituidos, significa que
los terpolímeros de esta invención que contienen segmen-
tos de poliéster se prefieren respecto a otras modalida-
des que contienen segmentos de poliéster.

En aspectos preferidos de esta invención, se es
20 tablece teóricamente que la lactama está presente en el
polímero en la forma de bloques de polilactama que son -
alternados con bloques de poliol y segmentos de poliol -
para formar el polímero. Los bloques de polilactama, cuan
do están presentes, pueden ser de cualquier tamaño pero -
25 tienen comúnmente pesos moleculares de por lo menos apro-

ximadamente 500, preferiblemente por lo menos aproximadamente 1000.

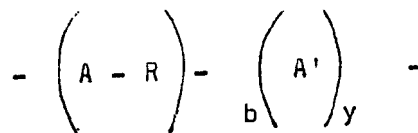
Los componentes poliólicos polimerizados de los polímeros de esta invención se forman de intermediarios poliólicos que tienen por lo menos dos grupos hidroxilo. -
5 Los polioles comerciales disponibles de esta clase se producen haciendo reaccionar, por ejemplo, óxido de propileno u óxido de etileno con glicoles, glicerol, pentaeritritol, glucosa, aminas y similares. Dentro del alcance de la clase anterior se incluye un número grande de -
10 compuestos adecuados, que varían de los simples dioles tales como etilenglicol a polioles poliméricos complejos tales como poli (ε-caprolactama)-diol. Otros compuestos poliólicos incluyen alquilenglicoles tales como dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, tetraetilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, hexilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-hexanodiol, 1,5-pentanodiol, butilenglicol, 1,4-butanodiol, dicitlopentadienglicol, heptaetilenglicol e isopropileneden-bis-
15 (p-fenilenoxipropanol-2); dioles diferentes de los alquilenglicoles tales como pirocatecol, resorcinol, hidroquinona, acrilato de hidroxietilo y metacrilato de hidroxipropilo; los polioles que tienen más de dos funciones hidroxilo tales como glicerol, pentaeritritol, 1,2,6-hexanotriol, 1-trimetilolpropano, pirogalol y floroglucinol; -
20
25

polioles poliméricos tales como polietilenglicoles, -
polipropilenglicoles, polioxipropilendioles y trioles,
aceites de ricino, polibutadienglicoles y poliéstergli
5 coles, y un número grande de compuestos que contienen -
substituyentes diferentes de grupos hidroxí tales como
2,4-diclorobutilenglicol y éter 2,2'-4,4'-bis (clorohi
droxifenílico). Además de todos los compuestos hidroxí an
teriormente establecidos, los compuestos tioanálogos a los
compuestos anteriores, que tienen átomos de azufre en lu
10 gar de oxígeno se incluyen también dentro del alcance de
la invención. Unos cuantos ejemplos incluyen tioglicolato
de hidroxietilo, bis-(tioglicolato) de etilenglicol, tetra
kis-(tioglicolato) de pentaeritritol y tiodiglicol.

Si el intermediario poliólico es un polímero, el
15 peso molecular del poliol puede ser cualquier cantidad. Los
compuestos poliólicos poliméricos comercialmente disponibles
tienen pesos moleculares de 200 a 5.000, pero los polímeros
con pesos moleculares fuera de esta escala son también úti
les en la práctica de la presente invención. Si el interme
20 diario o segmento poliólico es una molécula individual que
tiene por lo menos dos grupos hidroxí tales como etilengli
col, un segmento poliólico adecuado de conformidad con la
invención tendrá un peso molecular de por lo menos 62.

El tercer componente de los terpolímeros de esta
25 invención tiene la siguiente configuración estructural en

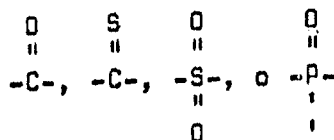
la cadena polimérica:



5

en donde R es un grupo de hidrocarburo, A y A' son radicales acilo, y es un entero igual a por lo menos 1 y b es un entero igual a 0 o 1.

10 El grupo R puede ser cualquier grupo de hidrocarburo que tenga por lo menos dos ligaduras de valencia para conectarse a los grupos acilo mostrados en la fórmula anterior. Incluyen ejemplos los grupos funcionales obtenidos mediante la separación de los átomos de hidrógeno del metano, etano, propano, hexano, dodecano, benceno, tolueno, ciclohexano y similares. El grupo R polivalente puede ser de cualquier tamaño pero está preferiblemente limitado a aproximadamente 20 átomos de carbono, y muy preferiblemente alrededor de 8 átomos de carbono. Si el entero "y" es 1, la ligadura será un grupo diacilo. El grupo A
15
20 puede ser cualquier grupo acilo y es preferiblemente grupos



25

Entre los grupos anteriores se prefiere el grupo carbonilo.

Los valores para el entero "y" tienen una relación directa con el carácter termoplástico del terpolímero. Si el entero "y" es mayor que 1, la ligadura será un poliacilo superior. Mientras mayor sea el valor de "y", más altamente entrelazado estará el polímero terminado. Los valores para "y" pueden ser tan altos como 6 u 8, pero muy preferiblemente no exceden de 2 o 3.

El producto polimerizado que comprende los componentes anteriormente mencionados puede tener un número de estructuras diferentes, dependiendo de las condiciones del procedimiento y las proporciones relativas de los ingredientes utilizados en el sistema de reacción. Pueden prepararse polímeros que tienen segmentos relativamente pequeños de unidades de lactama unidos a segmentos similarmente cortos de unidades poliólicas, a través de la ligadura poliacílica anteriormente descrita. También pueden combinarse segmentos grandes de un componente polimérico con un número mayor de segmentos comparativamente pequeños de otra unidad polimérica, los cuales segmentos pequeños se unen entre sí a través de la ligadura poliacílica así como a otro tipo de componente polimérico. También pueden combinarse segmentos de tamaños variables tanto de unidades de lactama como de unidades poliméricas poliólicas, a través de los componentes poliacílicos, para formar un terpolímero altamente aleatorio. Otra forma de polímero den-

tro del alcance de esta invención es el de los polímeros de bloque, en donde se colocan bloques o segmentos de tamaño moderadamente grande de unidades de lactama y de unidades poliméricas poliólicas alternadamente en la cadena polimérica y se unen a través del grupo poliacilo anteriormente descrito. Si las ligaduras poliacílicas, para propósitos de simplificación, se consideran como parte ya sea de un bloque de lactama o de poliol, entonces los polímeros de bloque de esta invención pueden discutirse en términos de dos bloques alternativos designados como bloques A y B, en vez de discutirse en términos de patrones complicados de tres bloques designados como bloques A, B y C. Los polímeros de bloque preparados de conformidad con esta invención pueden tener tres configuraciones estructurales generales, AB, ABA y un patrón de repetición de segmentos AB. Siguiendo una caracterización general de un copolímero de bloque preparado dentro del alcance de esta invención como AB, ABA o AB periódico, debe reconocerse que la configuración estructural exacta puede variar en cierto grado de la caracterización general del polímero. Como una ilustración, una fórmula teórica para un terpolímero de bloque de lactama-poliol-poliacil-lactama del tipo AB periódico o repetitivo podría ser:

en donde y , x , x' , x'' , n y w son todos enteros iguales a 1 o más; b es un entero igual a cero o uno; R es un grupo de hidrocarburo divalente o polivalente; $(O-Z)_n$ es un segmento poliólico o una porción polimérica, y Z es un grupo de hidrocarburo o de hidrocarburo substituido; y es un grupo alquileno que tiene por lo menos 3 átomos de carbono; A y A' son grupos acilo; y R' es un hidrocarburo alifático o alifático substituido, en donde el grupo de éster está ligado a otro radical diferente de un radical aromático.

Si por ejemplo, Y es un grupo alquileno de cadena recta, A y A' son grupos carbonilo, Z es etileno, $-CH_2CH_2-$, y R es fenileno, el terpolímero será un polímero de caprolactama-etilenglicol, en donde los segmentos de caprolactama del polímero se unen entre sí y a los segmentos de etilenglicol a través de ligaduras de tereftaloílo. Otros polímeros de lactama-poliol, tanto del tipo AB como del tipo ABA, así como del tipo de AB periódico o repetitivo, se harán inmediatamente evidentes para aquellos expertos en la técnica a la vista de esta descripción. Se observará por lo tanto que la fórmula estructural anterior se establece para propósitos ilustrativos únicamente, y no se destina a limitar los polímeros dentro del alcance de la invención.

Cuando los polímeros de esta invención son del tipo ABA, en donde se coloca un bloque de un tipo de seg-

mento polimérico entre dos bloques del otro tipo de segmento polimérico, los polímeros pueden ser ya sea del tipo de poliol-lactama-poliol o del tipo de lactama-poliol-lactama. De los dos tipos, el último es un tipo de polímero ABA preferido.

5

Si el polímero de lactama-poliol-poliacil-lactama es un polímero de bloque, los bloques poliólicos, como los bloques de poli-lactama, pueden ser de cualquier tamaño pero tienen comúnmente pesos moleculares de por lo menos aproximadamente 500, preferiblemente por lo menos aproximadamente 1000. La relación del número de bloques de lactama a bloques de poliol puede variar también. Ya que los polímeros de bloque pueden ser de cualquier tipo designado como AB, ABA o AB repetitivo o periódico, la relación de los bloques de lactama a bloques de poliol puede variar de 2:1 a 1:1 a 1:2. Mezclas de dos o más polímeros de bloque que tienen diferentes relaciones de los bloques de lactama y los bloques de poliol producirán relaciones de bloques de polímero intermedias a las relaciones anteriormente establecidas.

10

15

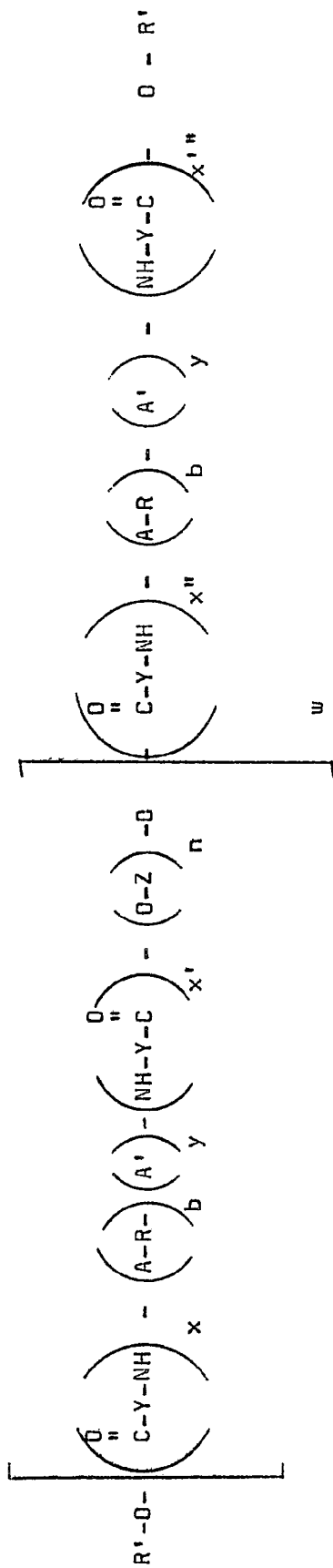
20

En la fórmula teórica anterior para un terpolímero de bloque de lactama-poliol, la ligadura poliácilica está representada como colocada entre dos segmentos de polímero de lactama así como entre un segmento de poliéster y un segmento de polímero de lactama. Prácticamente, las li-

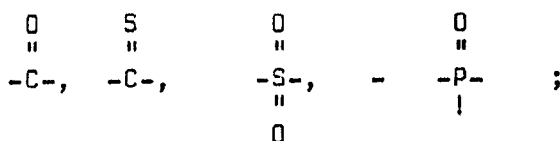
25

5 gaduras poliacílicas estarán también situadas ocasional-
mente entre dos bloques poliólicos. Debe notarse además
que, las ligaduras poliacílicas no necesitan estar colo-
cadas invariablemente entre los bloques de lactama y de
poliol, ya que la ligadura necesaria puede proveerse en
la forma de una ligadura de éster por medio del átomo de
oxígeno del segmento de poliéster y el grupo carbonilo de
un segmento de polilactama.

10 En seguida se da una caracterización general del
terpolímero de lactama-poliol-poliacil-lactama producido
de conformidad con la invención. Como ilustración, el ter-
polímero de lactama-poliol-poliacil-lactama o de acil-po-
lilactama tiene la fórmula general:

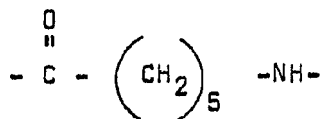


en donde (O-Z)_n es un segmento poliédico o una porción polimérica y Z es un grupo de hidrocarburo o hidrocarburo sustituido, dicho grupo siendo alquileno, arileno, alquilencarbonilo, arilencarbonilo, y mezclas de los mismos; A y A' son grupos acilo seleccionados de

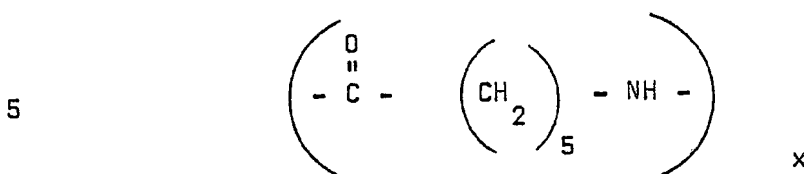


R es un grupo de hidrocarburo polivalente; Y es un grupo alquileno o alquileno sustituido que tiene de aproximadamente 3 a aproximadamente 14 átomos de carbono; y es un entero igual a por lo menos uno, y b es un entero igual a cero o uno; x, x', x'', y x''' son enteros y el número total de x es igual a 2w + 2; n y w son enteros igual a uno o más.

Según se mencionó previamente, los terpolímeros de esta invención están caracterizados por la presencia de ligaduras tanto de éster como de amida entre los segmentos monoméricos del polímero. El término "segmento monomérico" se pretende aplicar al producto de reacción polimerizado de un monómero, ya sea que el producto de reacción sea una sola unidad tal como



o un bloque de varias unidades tales como



10 Haciendo referencia a la amplitud de los términos "ligadura de éster" y "ligadura de amida", la ligadura puede estar constituida por supuesto de grupos acilo - diferentes de los grupos carbonilo, ya que la ligadura po liacíclica anteriormente descrita incluye grupos tiocarbonylo, sulfonilo y fosforilo, así como los grupos carbonilo más convencionales.

15 El peso molecular de los terpolímeros puede variar ampliamente de un peso molecular promedio en número de justamente unos cuantos miles a un millón o más. Para los polímeros termoplásticos no entrelazados, una escala preferida para el peso molecular promedio en número es de aproximadamente 10 o 20.000 a aproximadamente 100.000 a 200.000. Si los polímeros son entrelazados, los pesos moleculares de los polímeros pueden ser mucho mayores, en la escala de 100.000 a varios millones.

20 Cuando se forman polímeros de bloque, el peso molecular de los bloques poliólicos es una consideración im portante en la selección de polímeros preferidos dentro -

del alcance de esta invención. Los bloques poliólicos -
que tienen un peso molecular promedio en número de apro-
ximadamente 500 o 600 o más, tienden generalmente a tener
buenas propiedades a baja temperatura. Este nivel inferior
5 de peso molecular para los bloques poliólicos está sujeto
a cierta variación en tanto las propiedades de baja tempe-
ratura puedan también ser afectadas por el grado de poli-
merización del bloque, la naturaleza del polímero de blo-
que, es decir, AB, ABA o AB periódico, la relación del con-
10 tenido de lactama a contenido de poliol, y la lactama y po-
liol particulares presentes en el polímero. Los segmentos
poliólicos que tienen un peso molecular de por lo menos 62
pueden constituir también una porción del terpolímero así
como los bloques poliólicos que tienen pesos moleculares
15 de 500 o 600 o más. Por ejemplo, etilenglicol como segmen-
to poliólico provee un terpolímero que tiene un alargamien-
to a la tensión y una resistencia al impacto mejorados. -
Considerando un peso molecular máximo de los bloques poli-
licos, los polímeros preferidos tienen bloques poliólicos
20 con un peso molecular promedio en número máximo de aproxi-
madamente 6000, y muy preferiblemente de alrededor de 4000.
Por arriba de estos niveles, el terpolímero poliólico tien-
de a exhibir una funcionalidad hidroxílica reducida, debi-
do a la insaturación, haciendo así más difícil la incorpo-
25 ración del poliol en el polímero.

Además de los tres constituyentes monoméricos principales que producen en conjunto los terpolímeros de esta invención, pueden utilizarse también otros monómeros polimerizables para preparar polímeros que tienen cuatro o más constituyentes polimerizables. Como ejemplo, si el constituyente poliólico de un terpolímero de esta invención es polibutadieno-diol, el terpolímero resultante podría ser, después de la polimerización de lactama-poliol-poliacil-lactama, hecho reaccionar subsecuentemente con un compuesto vinílico tal como estireno para entrelazar el polímero a través de su insaturación vinílica. Podrían seleccionarse aún otros monómeros que podrían polimerizarse directamente a una cadena polimérica lineal, La cantidad de dichos monómeros adicionales podría ser muy grande, aún tan grande como 50 % o más de los constituyentes polimerizables totales pero está limitada preferiblemente a cantidades de 25 % o menos del contenido de monómero total.

Los polímeros preparados de conformidad con esta invención exhiben una amplia escala de propiedades que puede ajustarse para proveer composiciones particularmente bien adaptadas para un uso final especificado. Además el entrelazamiento, el ajuste de la estructura polimérica y el ajuste del peso molecular de los bloques poliméricos, pueden también emplearse otros métodos para variar las propiedades de los polímeros. La cristalinidad de los políme-

ros, que pueden estar presentes en los segmentos de lactama de los polímeros, puede incrementarse o disminuirse mediante variación de las temperaturas de polimerización. Ya que cualquier cristalinidad en los polímeros de esta invención está presente en gran medida en los segmentos de lactama del polímero, la variación del contenido de lactama del polímero puede dar también como resultado una variación de la cristalinidad del polímero. Los Polímeros con grados relativamente elevados de cristalinidad tienden a ser polímeros fuertes, rígidos, mientras que aquellos con poca o ninguna cristalinidad son de naturaleza más elástica.

Según se mencionó previamente, el tipo de componentes de lactama, poliol y poliácil-lactama puede también afectar las propiedades del polímero terminado. Como ejemplo, los segmentos poliméricos de polietilenglicol tienden a producir polímeros con una mayor capacidad de absorción de agua, mientras que los segmentos poliméricos de polipropilenglicol o politetrametilenglicol producen polímeros con capacidades de absorción de agua comparativamente bajas. Como otro ejemplo, los segmentos de polímero de caprolactama en los polímeros de esta invención producen polímeros que son más fuertes y más rígidos que los polímeros homólogos que contienen segmentos de una lactama superior tal como capril-lactama o dodecanol-lactama.

Aun más significativamente, el uso de una lactama producirá un polímero esencialmente lineal mientras que el uso de una tris o tetrakis-lactama dará como resultado un polímero ramificado o entrelazado. Similarmente, pueden emplearse bis-lactamas para producir un polímero ramificado o entrelazado. Puede hacerse un polímero altamente entrelazado mediante el empleo de polioles que tienen más de dos grupos hidroxilo.

Con todas las técnicas anteriores disponibles para modificar y ajustar las propiedades de los polímeros de esta invención, puede apreciarse que los polímeros pueden utilizarse en un número de aplicaciones finales. Una de tales aplicaciones es una fibra textil, A través de la escala total de relaciones de componentes poliméricos, de polímeros que contienen muy poco componente de poliéster a aquellos que contienen una cantidad grande, los polímeros tienen propiedades que los hacen útiles como fibras textiles. Además de ser el único constituyente de una fibra textil, los terpolímeros pueden también utilizarse como un componente en una fibra mixta o conjugada. Se contempla que las fibras conjugadas de nylon y los terpolímeros de esta invención serán particularmente útiles en un número de aplicaciones textiles y de otro tipo. Otras aplicaciones textiles para los terpolímeros incluyen su aplicación en la manufactura de telas no tejidas y como

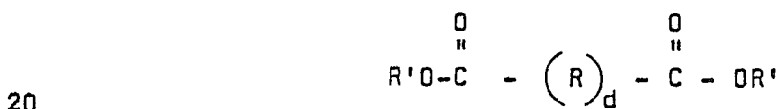
fibras de alta reganancia de humedad. Los terpolímeros pueden también transformarse en artículos espumados, ya sea durante o después de su polimerización, para producir espumas rígidas y flexibles. Debido al método para su preparación directamente de los componentes monoméricos, los polímeros pueden prepararse en configuraciones grandes tales como muebles y componentes para muebles y partes automotrices. Los terpolímeros pueden también producirse en la forma de resinas de moldeo que pueden moldearse subsecuentemente mediante técnicas de moldeo por inyección, por extrusión, por termoformación u otras técnicas, para producir productos virtualmente de cualquier configuración. Las composiciones más altamente elastoméricas pueden utilizarse en la fabricación de llantas para automóviles y componentes para llantas. Los polímeros pueden también modificarse con llenadores, fibras, pigmentos, colorantes, estabilizadores, plastificadores, retardadores de las llamas y otros modificadores poliméricos para alterar sus propiedades y de tal manera alargar aún más el alcance de su aplicabilidad. Una de tales modificaciones comprende reforzar los polímeros con llenadores o fibras que han sido tratados con agentes de copulación capaces de incrementar la unión de los llenadores o fibras a las moléculas poliméricas. Se ha encontrado que un número grande de compuestos de organosilano son especialmente

capaces de realizar esta tarea de mejorar la adhesión entre el polímero y llenador o la fibra. Incluyen ejemplos de algunos copuladores de organosilano adecuados para utilizarse con los polímeros de esta invención, 3-aminopropiltri-etoxilano, glicidoxipropiltrimetoxisilano y N-trimetoxisililpropil-N-beta-amino-etil-amina. Los llenadores y fibras preferidos incluyen cuarzo, volastonita, espato-fluor, arcilla de caolín calcinada, fibras de vidrio y otras fibras de alta eficiencia tales como grafito, boro, acero y similares. Las concentraciones de llenadores y fibras pueden variar de cantidades muy pequeñas tales como uno a dos por ciento en volumen hasta 70 u 80 por ciento en volumen o más.

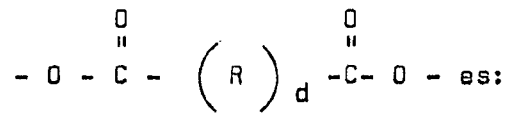
Los terpolímeros se preparan ya sea iniciando la polimerización aniónica, catalizada, de la lactama, con un iniciador prepolimérico de poliéter-poliéster, o la formación del iniciador de los ésteres de ácido dicarboxílico y polioles alifáticos o poliéter-polioles alifáticos en presencia de lactama, como un solvente de reacción, seguida por la polimerización catalizada aniónicamente, de la lactama. Como ilustración, se presenta una fórmula teórica para el terpolímero, como resultado de la siguiente formulación esquemática de un procedimiento típico de conformidad con la invención.

en donde X y B son enteros iguales a por lo menos uno;
 Z es un grupo de hidrocarburo, hidrocarburo sustituido
 o hidrocarburo acilado; Y es un grupo alquileno que tie
 ne por lo menos aproximadamente 3 átomos de carbono, -
 5 preferiblemente de alrededor de 3 a 12 o 14 átomos de -
 carbono; y R es un hidrocarburo divalente; y n es un en
 tero igual a 1 o más. La ilustración anterior representa
 únicamente un esquema formulado típico del procedimiento
 de la invención y el terpolímero producido por el mismo,
 10 y no debe interpretarse como el único procedimiento y/o
 terpolímero producidos por esta invención.

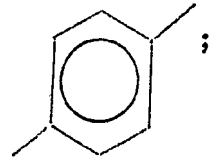
Los iniciadores prepoliméricos de poliéter-poli
 éster resultan de la transesterificación de polioles ali
 fáticos y/o poliéter-polioles alifáticos y ésteres de áci
 15 do dicarboxílico. Los ésteres o ésteres dialquílicos de
 ácido dicarboxílico útiles en la formación de prepolíme
 ro tienen la fórmula general



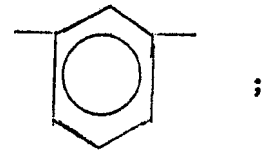
en donde R' es un grupo alquilo tal como metilo, etilo,
 propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, 2-etilhexilo y
 similares, alquenilos, arilos y mezclas de los mismos; d
 es un entero; y cuando el radical



5 tereftalato, R está representado por



10 isoftalato, está representado por



	oxalato	
15	malonato	- CH ₂ - ;
	succinato	- C ₂ H ₄ - ;
	glutarato	- C ₃ H ₆ - ;
	adipato	- C ₄ H ₈ - ;
	pimelato	- C ₅ H ₁₀ - ;
20	suberato	- C ₆ H ₁₂ - ;
	azelato	- C ₇ H ₁₄ - ;
	sebacato	- C ₈ H ₁₆ - ;

25 y similares. Los ésteres dialquílicos específicos de conformidad con la fórmula anterior incluyen, por ejemplo, arilatos dialquílicos tales como tereftalato dimetilico

e isoftalato dimetílico; y alcenoatos dialquílicos tales como sebacato dietílico, adipato dibutílico, oxalato dietílico y similares.

5 Los catalizadores utilizados como Catalizador I en la ilustración anterior de un esquema formulado típico del procedimiento de invención son catalizadores prepoliméricos de transesterificación, por ejemplo, metales alcalinos y metales alcalino-térreos, zinc, cadmio, manganeso, fierro, níquel, cobalto, estaño, lantano, plomo
10 o bismuto, o combinaciones de los mismos, sales tales como acetato de calcio, manganeso, cobalto o zinc, hidruro de litio, alcolatos de sodio, succinato de zinc o acetyl-acetonato de zinc, óxidos tales como óxido de plomo (PbO), óxido de antimonio (Sb₂O₃), u óxido de germanio (GeO₂),
15 metóxido de magnesio, y combinaciones tales como trióxido de antimonio/acetato de manganeso o trióxido de antimonio/dióxido de titanio. Otros catalizadores adecuados incluyen bromuro de caprolactama-magnesio, y reactivos de Grignard seleccionados, por ejemplo, bromuro de etilmagnesio. El
20 catalizador I se utiliza en cantidades de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,2 % en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,10% en peso, con base en la cantidad del éster de ácido dicarboxílico.

25 Las temperaturas de polimerización pueden variar del punto de fusión de la lactama o menos hasta el punto

de fusión del polímero resultante o más. Dependiendo de los ingredientes particulares que se están utilizando, éstos pueden abarcar una escala de 70 a 230°C o más. Las temperaturas de polimerización preferidas son de aproximadamente 90 a aproximadamente 190°C y muy preferiblemente de alrededor de 120 a alrededor de 180°C para los terpolímeros de caprolactama. Dicha técnica produce polimerización deseada de un terpolímero que tiene alta resistencia y módulo.

Los tiempos requeridos para completar la polimerización variarán considerablemente, dependiendo de las temperaturas de polimerización y de los ingredientes específicos utilizados en el sistema de polimerización. El tiempo de polimerización varía de por lo menos aproximadamente un minuto, preferiblemente de 1 a 30 minutos, y puede extenderse a cualquier duración hasta de varios días o más. Generalmente, se prefieren tiempos de polimerización de 1 a 30 minutos para la mayor parte de los sistemas de polimerización.

El monómero de lactama, el éster de ácido dicarboxílico y el poliol utilizados en la polimerización han sido descritos ambos con detalle amplio anteriormente. El catalizador de polimerización de lactama (Catalizador II) útil en la presente incluye aquella clase de compuestos reconocidos comúnmente como catalizadores básicos adecuados.

dos para la polimerización anhidra de lactamas. En general, todos los metales alcalinos o alcalinos-térreos - son catalizadores efectivos ya sea en la forma metálica o en la forma de hidruros, halogeno-hidruros, halogenuros-alquílicos, óxidos, hidróxidos, carbonatos y similares.

Son también útiles un número de compuestos organometálicos de los metales anteriormente mencionados tales como alquilos metálicos, fenilos metálicos, amidas metálicas y similares. Incluyen ejemplos de hidruro de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de potasio, óxido de litio, bromuro de etilmagnesio, fluorohidruro de calcio, carbonato de estroncio, hidróxido de bario, metilo de sodio, butilo de litio, fenilo de potasio, difenilo de bario, amida de sodio y dietilo de magnesio. Todos los compuestos anteriores reaccionan con el monómero de lactama para formar la lactama metálica, que es el agente catalítico activo en el mecanismo de polimerización de lactama. El catalizador de lactama metálica puede formarse por lo tanto in situ por reacción de uno de los metales anteriores o compuestos metálicos anteriores con el monómero de lactama en el medio de polimerización o por reacción previa del metal o el compuesto metálico con una cantidad estequiométrica del monómero de lactama. Incluyen ejemplos de catalizadores de lactama metálica caprolactama

de sodio, caprolactama de bromo-magnesio, caprolactama de magnesio, bromomagnesio-pirrolidinona, caprolactama de clorocalcio y similares. Las concentraciones de catalizador pueden variar de una fracción de uno por ciento molar a 15 o 20 o más por ciento molar del monómero de lactama que va a polimerizarse.

La ligadura poliacídica, así como las ligaduras de éster y de amida, se incorporan en la cadena polimérica a través de la reacción del alcóxido poliacídico con los constituyentes de lactama y poliol. En la fórmula anteriormente establecida para el alcóxido poliacídico útil en la presente, el grupo R puede ser cualquier grupo de hidrocarburo que tenga el número necesario de valencias disponibles para ligar a sí mismos todos los grupos acilo incluidos en el compuesto. El grupo de hidrocarburo puede ser de cualquier tamaño pero contiene preferiblemente un máximo de 8 a 10 átomos de carbono. Incluye ejemplos de grupos R adecuados, fenileno, bifenileno, metileno, hexileno, tolileno, e hidrocarburos análogos que tienen más de dos sitios disponibles para ligarse a grupos acilo.

La cantidad de alcóxido poliacídico útil en la preparación de los terpolímeros de esta invención depende de las cantidades de lactama y poliol que se están utilizando. Para polimerizaciones preferidas, es deseable que el alcóxido poliacídico esté presente en una cantidad de

100 a aproximadamente 500, preferiblemente de alrededor de 100 a aproximadamente 200 equivalentes por ciento del poliol. Si el alcóxido poliacílico está presente en una cantidad menor que una cantidad molecularmente equivalente con base en el poliol, ocurre formación del prepolímero poliólico, pero la polimerización subsecuente de la lactama es muy lenta. En aquellos sistemas de polimerización preferidos en los cuales la concentración de alcóxido poliacílico excede de la cantidad estequiométricamente equivalente al poliol, el exceso puede ser de 0,01 a aproximadamente 30 o más por ciento molar del monómero de lactama. Una escala preferida es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 por ciento molar del monómero de lactama, y muy preferiblemente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 5 por ciento molar del monómero de lactama.

La lactama y el poliol pueden estar presentes en cualesquiera proporciones relativas que varíen hasta 99 partes de cualquier componente a 1 parte del otro. Las relaciones preferidas de los dos materiales formadores de polímero dependen del uso final al cual va a destinarse el polímero terminado. Para aplicaciones finales que requieren materiales rígidos, fuertes, el contenido de lactama del medio polimerizable debe ser relativamente elevado, tal como 60 u 80 o aún 90% o más de lactama, Pa

ra otras aplicaciones en las cuales las propiedades elásticas tales como alto alargamiento o cuando es deseable una absorción de agua, las proporciones relativas de los dos monómeros pueden invertirse de manera que el medio polimerizable contendrá 60 u 80 o 90 % o más del compuesto poliólico. Cuando se desea absorción de agua, puede utilizarse polietilenglicol como compuesto poliólico principal. Los polímeros que contienen cantidades aproximadamente iguales tanto de lactama como de poliol se prefieren para una gran cantidad de aplicaciones debido a la combinación ventajosa de propiedades que se logra mediante tales polímeros.

EJEMPLO 1

15

Se prepararon tres terpolímeros utilizando las cantidades de ingredientes indicadas en el Cuadro 1. En cada uno de los procedimientos listados, el poliol polimérico se calentó bajo vacío a 125-180°C durante 30 minutos para secarse. El catalizador prepolimérico de transesterificación y la DMT se agregaron, y la mezcla se agitó bajo una atmósfera de nitrógeno, a 200°C. Se dejó pasar intermitentemente una ligera corriente de nitrógeno a través del reactor para separar el metanol desprendido.

25

Después de un tiempo de reacción de 40 minutos, la mezcla se evacuó durante 5 a 10 minutos. Al prepolímero resultante se le agregó caprolactama y Santowhite Powder (Polvo de Santowhite). La temperatura de la solución de prepolímero-caprolactama resultante se ajustó a 160°C y se agregó el reactivo de Grignard. La mezcla se evacuó durante 2 a 3 minutos para separar éter y etano. El vacío se liberó a nitrógeno y la solución prepolimérica - catalizada se vertió en un molde vertical de dimensiones de 25,4 x 25,4 x 0,32 cm, que se había calentado a 160°C. Después de una hora, el molde se abrió y la muestra se separó, Las propiedades de tensión de los terpolímeros resultantes se informan en el Cuadro 2.

Cuadro 1

Procedi- miento.	Catalizador Prepolimérico		Glicol Utilizado		DMT ⁴	Capro- lactama	SUP ⁵ ,	Grignard ⁶ ,
	Tipo	Cantidad	Compuesto	g				
A	Acetato de magnesio ¹ Ortotitanato de Tetra- isopropilo ²	0,4 ml 0,08 ml	Polymeg ³ 2000	117	15,5	273	2	5
B	Ortotitanato de Tetrabutilo	0,063 ml	Carbowax ⁷ 4000	90	7,0	205	1,5	5
C	Acetato de Zinc	0,2 g	"	90	7,7	205	1,5	5

- 1.- 0,1 Molar en Metanol
- 2.- 0,8 Molar en 2 Propanol
- 3.- Politetrametilenglicol
- 4.- Tereftalato de Dimetilo
- 5.- Polvo de Santowhite
- 6.- Bromuro de etilmagnesio 3 molar en éter dietílico
- 7.- Polietilenglicol

Cuadro 2

<u>Terpolímero</u>	<u>Resisten -2 cia, Kg/cm</u>	<u>Alarga- miento, %</u>	<u>Módulo de Tensión, Kg/cm2</u>
A - 30% PTMG	458,2	720	3303
B - 30% PEG	492,0	520	4006
C - 30% PEG	477,9	550	7098

5

EJEMPLO 2

10

Se prepararon cinco terpolímeros de polietilenglicol de prepolímeros de poliéster formados en solución en caprolactama. Las cantidades de los ingredientes y los varios catalizadores de transesterificación utilizados se dan en el cuadro 3.

15

En cada uno de los procedimientos listados, el glicol polimérico, la caprolactama y el Polvo de Santowhi te se calentaron bajo vacío para destilar 25 mm de caprolactama. (En los procedimientos F y G, se agregaron dihidrato de acetato de cadmio y dihidrato de acetato de zinc antes de la destilación de la caprolactama. En los procedimientos restantes, el catalizador de transesterificación se agregó después de destilación de la caprolactama).

20

Después de la destilación inicial de caprolactama, se conectó un condensador de reflujo al matraz de reac

25

ción y se eliminó el vacío con un receptor enfriado por hielo seco conectado a la salida del condensador. La DMT y el catalizador de transesterificación se agregaron y el reactor se evacuó para llevar a reflujo la caprolacta
5 ma a una temperatura de 110 a 140°C. El progreso de la -
reacción fué seguido midiendo el metanol desprendido. Des
pués de que cesó el desprendimiento de metanol, la tempe
ratura de la mezcla de reacción se ajustó a 130° C y se
agregaron 5 ml de catalizador de reactivo de Grignard. El
10 matraz de reacción se evacuó durante 2 minutos para se-
parar éter y etano y el vacío se liberó a una atmósfera
de nitrógeno. La mezcla catalizada se vertió en un molde
a 160°C, descrito en el Ejemplo 1. Después de una hora,
el molde se abrió y la muestra se separó. Las propiedades
15 de tensión del terpolímero resultante se dan en el Cuadro
4.

Cuadro 3

	I <u>Reactivos</u>		
20	Carbowax ¹ 4000 -	90	g
	Caprolactama	229	g
	Polvo de Santowhite	1,5	g
	DMT ²	7,7	g
	II <u>Catalizador de Transesterificación</u>		
25	Terpolímero D	Grignard ³	0,6 ml

Terpolímero E Isopropóxido de Aluminio 0,2g
 Terpolímero F Acetato de Cadmio 0,26 g
 Terpolímero G Acetato de Zinc 0,22 g
 Terpolímero H Métoxido de Magnesio⁴ 0,9ml.

5

III Catalizador de Polimerización.- Grignard³ 5 ml.

- 1.- Polietilenglicol
- 2.- Tereftalato de Dimetilo
- 3.- Bromuro de Etilmagnesio - 3 molar en éter dietílico
- 4.- 1 Molar en Metanol.

10

Cuadro 4

15

Terpolímero	Relajamiento a Falla a la tensión		Falla a la tensión		Módulo de Tensión, kg/cm ²
	Resistencia, kg/cm ²	Alargamiento, %	Resistencia, kg/cm ²	Alargamiento, %	
D			435,7	507	5904
E	260,0	15	414,6	470	4385
F	260,0	25	435,7	497	4779
G	267,1	20	428,7	477	5482
H	260,0	25	456,8	518	6430

20

EJEMPLO 3

25

Se prepararon varios terpolímeros empleando dife

rentes tipos y cantidades de glicoles. Los terpolímeros se prepararon utilizando las cantidades de ingredientes listadas en el Cuadro 5. Las reacciones de transesterificación y la copolimerización con caprolactama se realizaron de conformidad con procedimientos descritos en el -
5 Ejemplo 2. Las propiedades de tensión de los terpolímeros resultantes se dan en el Cuadro 6.

Cuadro 5

<u>Procedimiento</u>	<u>Glicol utilizado</u> % en el copolímero		<u>Catalizador prepolimérico</u>	
	<u>Material</u>		<u>Material</u>	<u>Cantidad</u>
I	Polymeg ³ 2000	30	Grignard ²	0,6 ml.
J	" "	50	Mg(OCH ₃) ₂ ⁵	1 ml.
K	Polymeg 1000	30	Grignard	0,6 ml.
L	" "	40	"	0,6 ml.
M	Polymeg 650	30	"	0,6 ml.
N	" "	40	"	0,6 ml.
O	{ Polymeg 1000 Butano-diol	{ 21 6	"	0,6 ml.
P	Poliglicol ⁶ E-6000	50	Mg(OCH ₃) ₂	1 ml.
Q	Poliglicol E-1450	50	Acetato de Zinc	5 mg.
R	Niex PCP-0240 ⁷	30	Mg(OCH ₃) ₂	1 ml.
S	" * "	40	"	1 ml.

Cuadro 5 (continuación)

<u>Procedimiento</u>	<u>G. de glicol</u>	<u>G. de DMT¹</u>	<u>G. de caprolactama</u>		<u>Material</u>	<u>Estabilizador</u>		<u>ml. de Grignard²</u>
			<u>Cargada</u>	<u>Destilada</u>		<u>Gramos</u>	<u>Gramos</u>	
I	90	10,2	227	25	SWP ⁴	1,5	1,5	5
J	150	16,0	164	25	Flectol-H	1,5	1,5	4,5
K	90	19,6	221	25	SWP	1,5	1,5	5,0
L	120	24,5	188	25	"	1,5	1,5	5,0
M	90	28,0	216	25	"	1,5	1,5	5,0
N	120	36,8	155	25	"	1,5	1,5	5,0
O	62,5							
	17,1	50,2	196,3	25	"	1,5	1,5	5,0
P	150	5,0	171	25	Flectol-H	1,5	1,5	5,0
Q	1500	220,2	1446	100	"	1,5	1,5	35
R	90	10,8	227	25	"	1,5	1,5	5,0
S	120	13,7	195	25	"	1,5	1,5	5,0

Cuadro 5 (continuación)

<u>Procedimiento</u>	<u>G. de glicol</u>	<u>G. de DMT¹</u>	<u>G. de caprolactama</u>		<u>Estabilizador</u>		<u>ml, de Grignard²</u>
			<u>Cargada</u>	<u>Destilada</u>	<u>Material</u>	<u>Gramos</u>	
T	900						
	150	109,6	1975	100	DNPD ⁸	6	50
U	900						
	300	124,3	1814	100	"	6	50
V	900						
	450	139,0	1655	100	DNPD	6	50
W	90	7,7	229	25	SWP	1,5	5,0
X	150	15,3	164	25	"	1,5	5,0

- 1.- Tereftalato de dimetilo
- 2.- Bromuro de etil-magnesio.- 3 molar en éter dietílico
- 3.- Politetrametilenglicol
- 4.- Polvo de Sanwhite
- 5.- Metóxido de magnesio - 1 molar en metanol
- 6.- Polietilenglicol
- 7.- Policaprolactona-diol
- 8.- N,N'-dl-2-nagtil-p-fenilendiamina
- 9.- Polipropilenglicol

Cuadro 6

Procedimiento	Terpolímero		Relajamiento a la tensión		Falla a la tensión		Módulo de tensión, kg/cm ²
	Composición		Resistencia, kg/cm ²	Alargamiento, %	Resistencia, kg/cm ²	Alargamiento, %	
I	30% PTMG	2000	323	50	687	533	6285
J	50%	"			341	773	1828
K	30% PTMG	1000	330	60	420	533	5821
L	40% PTMG	1000			365	776	1807
M	30% PTMG	650			411	685	2692
N	40%	"			218	754	1083
O	21% PTMG	1000			191	156	457
	6% Butano-diol						
P	50% PEG	6000	229	14	309	588	4288
Q	50% PEG	1450			160	250 †	
R	30%	policaprolactona	190	29	499	715	2812
S	40%	policaprolactona	162	60	281	650	1912

26-5-75

Cuadro 6 (continuación)

Procedimiento	Terpolímero Composición	Relajamiento a la tensión		Módulo de tensión, kg/cm ²
		Resistencia, Alargamiento, kg/cm ² %	Falla a la tensión Resistencia, Alarga- miento, %	
T	{ 30% PTMG 2000 5% Policaprolactona }	485	470 †	
U	{ 30% PTMG 2000 10% Policaprolactona }	366	473 †	
V	{ 30% PTMG 2000 15% Policaprolactona }	352	530 †	
W	30% PPG	337	340	5821
X	50% PPG	224	482	2025

† Datos de tensión para hebra extruida

EJEMPLO 4

Se prepararon dos terpolímeros de un poliéster sintetizado de un éster dibásico alifático utilizando las cantidades de ingredientes especificadas en el cuadro siguiente:

Cuadro 7

<u>Procedimiento para el terpolímero</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>
Glicol utilizado	Polymag ¹ 2000	Polymag ¹ 1000
Reactivos		
Gramos de glicol	90	90
Gramos de polvo de Santowhite	1,5	1,5
Gramos de caprolactama cargada	225	218
Gramos de caprolactama destilada	25	25
Gramos de sebacato de dietilo	13,2	24,5
ml. de Mg(OCH ₃) ₂ ²	0,9	1,0
ml. de Grignard ³	5,0	5,0

- 1.- Politetrametilenglicol
- 2.- 1 molar en metanol
- 3.- Bromuro de etil-magnesio - 3 molar en éter dietílico

Los terpolímeros se prepararon de conformidad con el procedimiento descrito en el ejemplo 2. Las propie

dades de tensión de los terpolímeros se reportan en el cuadro siguiente:

Cuadro 8

5	<u>Terpolímero</u>		<u>Falla a la tensión</u>		<u>Módulo de tensión</u> kg/cm ²
	<u>Proce- dimiento</u>	<u>Compo- sición</u>	<u>Resistencia,</u> kg/cm ²	<u>Alarga- miento, %</u>	
	Y	30% PTMG 2000	506	575	5722
	Z	30% PTMG 1000	394	516	4415

10 El ejemplo 5 siguiente es un ejemplo calculado de un terpolímero entrelazado predecible que podría prepararse mediante el procedimiento de la invención.

EJEMPLO 5

15 Se prepara un terpolímero entrelazado utilizando las cantidades de ingredientes listados en el cuadro 9.

Cuadro 9

	<u>Material</u>	<u>Cantidad</u>
20	Polymeg ¹ 2000	90 g.
	Caprolactama	214 g.
	Polvo de Santowhite	1,5 g.
	Tereftalato de dimetilo	6,9 g.
	Mg (OCH ₃) ₂ ²	1 ml.
25	Trimesoil-tris-caprolactama	3,2g.

Cuadro 9 (continuación)

BMC³

23 ml.

- 5
- 1.- Politetrametilenglicol
 - 2.- 1 molar en metanol
 - 3.- Caprolactama de bromomagnesio - 0,4 molar en caprolactama.

10

La caprolactama, el Polymeg 2000, y el polvo de Santowhite se calientan bajo vacío para destilar 25 g. de caprolactama con el fin de secar la mezcla. Se conecta un condensador de reflujo al reactor, con un receptor enfriado por hielo seco conectado a la salida del condensador. Se agrega tereftalato de dimetilo y $Mg(OCH_3)_2$ a la mezcla, y el reactor se evacua para llevar a reflujo la caprolactama. El progreso de la reacción de transesterificación es seguido mediante medición del metanol desprendido, condensado en el receptor enfriado por hielo seco. Cuando se ha detenido el desprendimiento de metanol, el vacío del reactor se libera a nitrógeno y se agregan

15

20

25

0,5 ml. de agua para destruir el catalizador de metóxido de magnesio. El condensador de reflujo se reemplaza con una cabeza de destilación y la mezcla se reevacua para destilar 10 ml. de caprolactama para rasecado. Se agrega trimescil-tris-caprolactama y se disuelve, y la mezcla se enfría a 100°C. La mezcla se vacía en un molde verti-

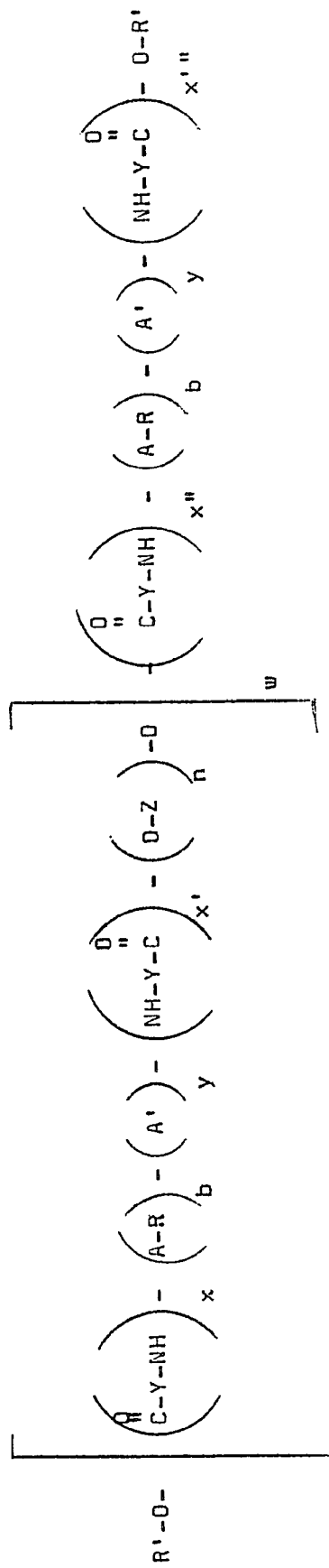
cal (descrito en el ejemplo 1) que ha sido calentado a 100°C. La mezcla se vacía por medio de una bomba dosificadora. El catalizador de BMC se inyecta en la corriente por medio de una segunda bomba dosificadora y las corrientes se mezclan mediante un mezclador estático Kenics. Después de que se completa el vaciado, el molde se calienta a 160°C durante un período de 15 minutos y se mantiene a 160°C durante un período adicional de 45 minutos, después de lo cual el molde se abre y la muestra se separa.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 24 de Junio de 1974, bajo el Nº 482.532, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

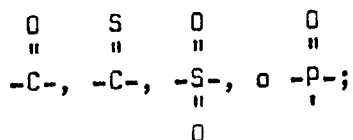
Los puntos que como característica de novedad se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las Reivindicaciones siguientes:

1.- Un procedimiento para formar terpolímeros de lactama-poliol-poliacil-lactama o acil-polilactama que tienen la fórmula:



en donde $(O-Z)_n$ es un segmento poliédrico o una porción polimérica y Z es un grupo de hidrocarburo o de hidrocarburo sustituido, dicho grupo siendo alquileno, arileno, alquilencarbonilo, arilen-carbonilo, y mezclas de los mismos; A y A' son grupos azido seleccionados de

5



10 R es un grupo de hidrocarburo divalente o polivalente; Y es un grupo alquileno o alquileno-sustituido que tiene de aproximadamente 3 a aproximadamente 14 átomos de carbono; x, x', x'', y x''' son enteros y el número total de x es igual a $2w + 2$; n, y, y w son enteros iguales a uno o más, y b es un entero igual a cero o uno; y R' es un -
 15 hidrocarburo alifático o alifático sustituido, en donde el grupo de éster está ligado a un radical diferente de un radical aromático, caracterizado por iniciar una polimerización aniómicamente catalizada, de lactama, con un
 20 iniciador de poliéster-poliéster formado de ácido dicarboxílico o de ésteres dialquílicos y poliéster-polióles alifáticos.

20

25

2.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado además porque el iniciador de poliéster-poliéster se prepara a través de un intercambio

de éster catalizado, de ácido dicarboxílico o ésteres - dialquílicos y poliéter-polioles alifáticos antes de que se agregue la lactama a la mezcla de polimerización.

5 3.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado además porque el iniciador de poliéter-poliéster se prepara a través de un intercambio de éster catalizado, de ácido dicarboxílico o ésteres dialquílicos y poliéter polioles alifáticos, en presencia de la lactama como solvente de reacción y antes -
10 de que se agregue el catalizador de polimerización de la lactama a la mezcla de polimerización.

 4.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado además porque el catalizador de polimerización es una lactama de metal alcalino o metal
15 alcalino-térreo o una lactama de metal alcalino-térreo halogenada.

 5.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 4, caracterizado además porque el catalizador de polimerización es una lactama de bromo-magnesio. !

20 6.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado además porque la reacción - de polimerización de la lactama, con el iniciador de poliéter-poliéster se realiza a una temperatura de aproximadamente 70 a aproximadamente 230°C.

25 7.- Un procedimiento de conformidad con la rei-

vindicación 1, caracterizado además porque la polimerización se realiza a una temperatura inicial de aproximadamente 70 a aproximadamente 180°C y se incrementa a - aproximadamente 150 a aproximadamente 230°C durante la reacción de polimerización.

5

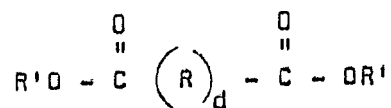
8.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 2, caracterizado además porque se utiliza solamente un catalizador para la formación de iniciador por intercambio de éster y el catalizador de polimerización de lactama con la adición en secuencia de lactama, el catalizador seleccionándose de metales alcalinos, alcoholatos alcalinos, hidruros de metal alcalino, alcóxidos alcalino-térreos, alquilos de metal alcalino, y mezclas de los mismos.

10

9.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado además porque los ésteres o ésteres dialquílicos de ácido dicarboxílico utilizados para formar la porción de poliéster del iniciador tienen la fórmula

15

20



en donde R' se selecciona de grupos alquilo, alqueno, arilo y mezclas de los mismos; y R se selecciona de grupos arileno y alqueno que tienen de 1 a 20 átomos de

25

carbono por grupo; y d es un entero.

10a.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 9a, caracterizado además porque el éster es tereftalato de dimetilo.

5 11a.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 9a, caracterizado además porque el éster es isoftalato de dimetilo.

10 12a.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 9a, caracterizado además porque el éster es sebacato de dietilo.

13a.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 9a, caracterizado porque el éster es adipato de butilo.

15 14a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1a, caracterizado porque la lactama es caprolectama.

20 15a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1a, caracterizado porque la porción de poliéter del iniciador resulta de al menos uno de polietilenglicol, polipropilenglicol, y politetrametilenglicol.

16a.- Un procedimiento para formar terpolímeros de lactama-poliol-poliacil-lactama o acil-poli-lactama.

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

Esta Memoria consta de cincuenta y siete
hojas escritas a máquina por una sola cara.

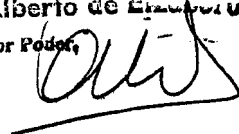
5

Madrid,
P.A.

12 JUL. 1975

10

Alberto de Eizaburu
Por Poder,



15

20

25

27.6.75

EAS.-