



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria adjunta.

10 ES	11 NUMERO	10 A1
21	464.134	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	= 8 NOV. 1977	

20 JUL. 1978

PATENTE DE INVENCION

J. P. 20. VII. 78

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
740.159	8 Noviembre 1976	U.S.A.
740.160	8 Noviembre 1976	U.S.A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO8F	- - -

54 TITULO DE LA INVENCION
"Procedimiento para formar un copolímero en bloques de polia- midas"

71 SOLICITANTE (ES)
SUNTECH, INC.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Bldg. 7, Suite 310, 680 E. Swedesford Road, Wayne, Pennsylvania 19087, U.S.A.

72 INVENTOR (ES)
Stephen L. Nickol

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
M. Curell Suffol

S-76-047L/S-76-047
EX-US

**POOR
QUALITY**

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

5. solicitada en España a favor de SUNTECH, INC., de nacionalidad norteamericana, domiciliada en Bldg. 7, Suite 310, 680 E. Swedesford Road, Wayne, Pennsylvania 19087, U.S.A., por "Procedimiento para formar un copolímero en bloques de poliamidas", con prioridad de las solicitudes norteamericanas 740.159 y 740.160 ambas de fecha 8 Noviembre 1976. - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

10.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15. Campo de la invención: La invención se refiere a un procedimiento nuevo y útil para formar un copolímero en bloques. El procedimiento se refiere más particularmente a la formación de un copolímero en bloques de dos poliamidas diferentes, útiles después de ulterior procesado, por ejemplo como fibra. El copolímero comprende bloques de muchas unidades monoméricas repetitivas de cada una de las poliamidas diferentes. A título de comparación, un copolímero puede comprender secuencias aleatorias de unidades repetitivas de cada una de las diferentes poliamidas; este copo
- 20.

límere puede denominarse "copolímero aleatorio". Además, es conocido que un copolímero en bloques y un copolímero aleatorio formados a partir de las mismas dos poliamidas diferentes poseen propiedades diferentes. - - - - -

5. Descripción de la técnica anterior: Se conocen copolímeros en bloques de poliamidas y métodos para preparar dichos copolímeros (véase la patente US 3.683.047, Honda et al., concedida el 9 Agosto 1972). Un método revelado para la producción de un copolímero en bloques implica mezclar
10. dos polímeros poliamídicos diferentes a una temperatura superior a la temperatura de intercambio de amidas de las poliamidas mezcladas hasta que se forma el copolímero en bloques. A título de comparación, si la mencionada mezcla a dicha temperatura es de duración superior al producto resultante es un copolímero aleatorio. - - - - -
- 15.

- El peso molecular de cada una de las poliamidas utilizadas para preparar un copolímero en bloques por medio de intercambio de amidas pueda ser relativamente alto, por ejemplo de 50.000-100.000. Se considera que por encima de
20. la temperatura de intercambio de amidas puede tener lugar un intercambio entre las moléculas de las dos poliamidas diferentes en cualquier punto en que exista $\begin{matrix} \text{W} & \text{H} \\ | & | \\ -\text{C}- & \text{N}- \end{matrix}$. Así, es posible que con dos poliamidas diferentes, cada una de un peso molecular de 50.000, el intercambio de amidas tenga
25. lugar perfectamente en el centro de las dos moléculas. Se habrá formado un copolímero tal que tenga un bloque con un

- peso molecular de 25.000 y el otro bloque con un peso molecular igual, mientras que el copolímero seguirá teniendo un peso molecular de 50.000. Igualmente, el intercambio de amidas podría tener lugar hacia un extremo de una poliamida y por lo tanto podría originarse un copolímero que tuviera un segmento de, por ejemplo, un peso molecular de 49.800 derivado de la una de las poliamidas, fijado a otro segmento de, por ejemplo, un peso molecular de 200, derivado de la otra de las poliamidas. Debido a la evidente falta de control sobre el punto en que tendrá lugar el intercambio de amidas se han sugerido otros métodos. - - - - -
- 5.
- 10.

- Honda et al. sugieren la utilización de dos poliamidas diferentes de bajo peso molecular, es decir de 1.000-4.000. Las poliamidas son diferentes, en parte, porque una es una poliamida acabada en amino mientras que la otra es una poliamida acabada en carboxílico. La otra diferencia reside en que son también diferentes los balances de las poliamidas. Las mencionadas poliamidas diferentes son copolimerizadas a una temperatura en la que el intercambio de amidas o transaminación es nominal (o sea, muy reducido) mientras que la reacción de los grupos terminados en amino con los grupos terminados en carboxílico tiene lugar casi completamente. El producto resultante es un copolímero en bloques en el que los bloques tienen substancialmente el peso molecular de la poliamida de partida, es decir de 1.000-4.000.-
- 15.
- 20.
- 25.

Los mencionados métodos requieren la preparación se

parada de cada uno de los componentes de partida seguida por la refusión y el mezclado para constituir un copolímero en bloques. Esto es una desventaja. - - - - -

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

5. Contrariamente a lo que cabría esperar basándose en la técnica anterior, se ha hallado ahora que puede formarse un copolímero de poliamidas en bloques utilizando, como componentes de partida, una mezcla seca de sal prepoli-
10. mada y partículas de poliamida hilable en fusión. Así, puede evitarse la preparación separada de una de las poliamidas de partida, así como su refusión. También puede evitarse la refusión de la poliamida. Por ello, en este procedimiento, son mínimas las necesidades de aportación de calor. - - - -

15. El presente procedimiento implica incorporar conjuntamente, es decir mezclar, la sal seca y las partículas secas de la poliamida a una temperatura de la gama de entre el punto de fusión del componente de superior punto de fusión y por debajo de la temperatura de intercambio de anillos de una
20. mezcla de la poliamida hilable en fusión y del homopolímero que resultaría de la polimerización de la sal. El mezclado a alta temperatura prosigue hasta que substancialmente la totalidad de la sal y de la poliamida se han convertido en un copolímero en bloques. - - - - -

El copolímero en bloques resultante puede convertir

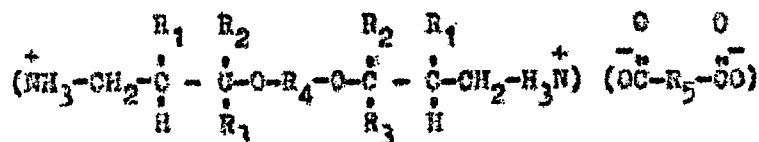
se en una fibra o monofilamento que puede convertirse luego en hilo o tela, por ejemplo. - - - - -

DESCRIPCION DE LA FIGURA

5. La Figura anexa presenta curvas generalizadas para varios tipos de poliamidas que han sido precipitadas fraccionariamente a partir de ácido fórmico. Las curvas representaban aproximadamente los datos indicados en los Ejemplos. En esta Figura, las ordenadas representan porcentaje recuperado de las muestras y las abscisas representan porcentaje de ácido fórmico (acuoso). De manera general, las curvas demuestran que pueden caracterizarse tipos diferentes de poliamidas por medio de precipitación fraccionaria a partir de ácido fórmico. - - - - -

DESCRIPCION DE LA INVENCION

15. Uno de los componentes utilizados como material de partida en este procedimiento es una sal elegida del grupo formado por prepoliamidas representadas por la siguiente fórmula: - - - - -



en la cual - - - - -

20. R_1 , R_2 y R_3 se eligen del grupo formado por H, al-

quillos con C₁-C₁₀ e isoalquillos con C₃-C₁₀. - - -

R₄ se elige del grupo formado por alquilenos con C₁-C₁₀ e isoalquilenos con C₃-C₁₀ y - - - - -

5. R₅ se elige del grupo formado por arilenos con C₆-C₁₄, alquilenos con C₀-C₁₀ e isoalquilenos con C₃-C₁₀. - - - - -

La anterior sal sólida puede denominarse "prepoli amida" debido a que, con el calentamiento bajo condiciones adecuadas, la sal pierde agua y forma una unión $\begin{matrix} -N-G- \\ | \\ H O \end{matrix}$ para formar una poliamida. - - - - -

10. El otro componente utilizado como material de partida en este procedimiento es una poliamida hilable en fusión. La expresión "poliamida hilable en fusión", tal como se utiliza aquí, excluye la poliamida que podría formarse por medio de la sal prepoliamida mencionada anteriormente.

15. La expresión "hilable en fusión" guarda relación con un procedimiento en el cual el polímero, una poliamida, se calienta por encima de su temperatura de fusión y, mientras está fundido, se fuerza a través de una hilera. Esta última es una placa que contiene de uno a varios millares de orificios, a través de los cuales el polímero fundido es forzado bajo presión. El polímero fundido es un filamento continuo y, según el número de orificios, pueden formarse al mismo tiempo muchos filamentos. Los filamentos fundidos se enfrían

20.

se solidifican, se hacen converger y finalmente se recogen en una bobina. Esta técnica se describe con mayor detalle en ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY, Vol. 8, capítulo "Man-Made Fibers, Manufacture". - - - - -

9. Las poliamidas que son cristalizables y que tienen por lo menos una diferencia de 30°C entre el punto de fusión y la temperatura a la que el polímero fundido sufre descomposición pueden hilarse en fusión. Los ejemplos de las poliamidas hilables en fusión son como sigue: nylon-6,6 [conoce también como poli(hexametilenadipamida)], nylon-6,10 [poli(hexametilensebacamida)], nylon-6 [poli(pentametilen-carbonamida)], nylon-11 [poli(decametilencarbonamida)], EXP-6 [poli(metaxililenadipamida)], PACM-9 [bis(araminociclohexil)metanacelamida], PACM-10 [bis(araminociclohexil)metanesebacamida] y PACM-12 [bis(araminociclohexil)metanodecanoamida]; otras poliamidas se indican en ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY, Vol. 10, Capítulo "Polyamide Fibers", tabla 12. Los métodos para la preparación de estas poliamidas son bien conocidos y se hallan descritos en numerosas patentes y revistas técnicas. - - - - -
- 10.
- 15.
- 20.

25. La cantidad de sal presente con respecto a la cantidad de la poliamida hilable en fusión puede variar dentro de una amplia gama. Sin embargo, si se utiliza demasiada cantidad de cualquiera de los componentes el copolímero resultante no es un copolímero en bloques. Por el contrario, es un copolímero compuesto en su mayor parte por largas ca

denas del componente más abundante puenteadas conjuntamente por segmentos relativamente cortos del componente menos abundante, dispuestos de una forma estadísticamente aleatoria. Y las diferencias entre un copolímero aleatorio y un copolímero en bloques pueden demostrarse comparando las propiedades físicas de ambos. Para esta invención, una gama operativa de la cantidad de sal respecto al peso total de los componentes es de entre unos 10% en peso a unos 75% en peso, prefiriéndose de unos 20% en peso a unos 40% en peso.

5. El procedimiento implica incorporar conjuntamente o mezclar la sal prepoliámidada seca con partículas secas de la poliámidada hilable en fusión. La mezcla resultante se calienta entonces en una atmósfera inerte. La temperatura a la cual se calienta es del orden de entre el punto de fusión del componente de la mezcla que tiene superior punto de fusión y por debajo de aproximadamente la temperatura de intercambio de amidas de una mezcla de la poliámidada hilable en fusión y de la poliámidada que resultaría de la polimerización de la sal. La temperatura inferior es definida por el punto de fusión de la poliámidada hilable en fusión o de la sal, según cual de éstos sea el superior. - - - - -

10. La temperatura superior del procedimiento es la temperatura de intercambio de amidas. En este procedimiento, una de las poliámidas que podría tener tal intercambio es la poliámidada hilable en fusión. El otro material sería una poliámidada hilable en fusión. El otro material sería una poliámidada hilable en fusión. El otro material sería una poliámidada hilable en fusión.

15. La temperatura superior del procedimiento es la temperatura de intercambio de amidas. En este procedimiento, una de las poliámidas que podría tener tal intercambio es la poliámidada hilable en fusión. El otro material sería una poliámidada hilable en fusión. El otro material sería una poliámidada hilable en fusión.

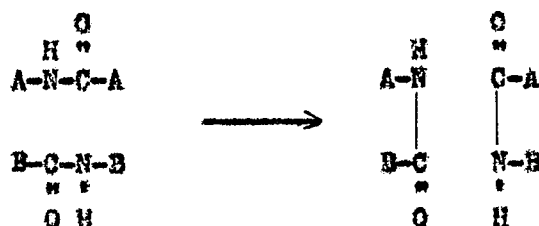
20. La temperatura superior del procedimiento es la temperatura de intercambio de amidas. En este procedimiento, una de las poliámidas que podría tener tal intercambio es la poliámidada hilable en fusión. El otro material sería una poliámidada hilable en fusión. El otro material sería una poliámidada hilable en fusión.

25. La temperatura superior del procedimiento es la temperatura de intercambio de amidas. En este procedimiento, una de las poliámidas que podría tener tal intercambio es la poliámidada hilable en fusión. El otro material sería una poliámidada hilable en fusión. El otro material sería una poliámidada hilable en fusión.

mida formada a partir de la sal prepoliazada. Así, si la última poliamida se formara y se mezclara con la poliamida hible en fusión existiría una temperatura por debajo de la cual no tendría lugar intercambio de amidas entre las dos o sería tan nominal que no se formara un copolímero en bloques.

5. "Intercambio de amidas" designa la reacción en que un $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{-N-C-} \\ | \\ \text{O} \end{matrix}$ de una de las poliamidas (señalada con A en el siguiente esquema) reacciona con una poliamida (señalada con B en el siguiente esquema) de modo que el esquema siguiente representa el resultado final: - - - - -

10.



El intercambio de amidas es el mecanismo por el cual se forma un copolímero en bloques por medio de un procedimiento conocido como "mezclado en fusión". - - - - -

La mezcla calentada de la sal y de la poliamida hible en fusión se mezcla dentro de dicha gama de temperaturas y bajo una atmósfera inerte. El mezclado a elevada temperatura prosigue hasta que substancialmente la totalidad de la sal y de la poliamidas se han convertido en un polímero en bloques. Durante el tratamiento pueden sacarse muestras de la mezcla y ensayarse para determinar en qué momento la conversión está substancialmente acabada. Uno de los méto-

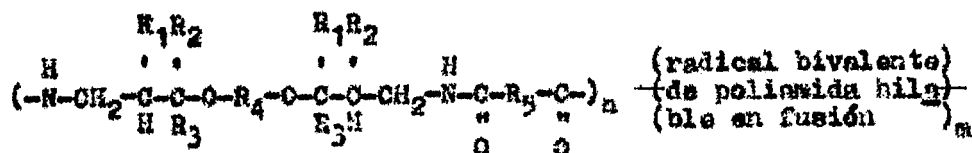
15.

20.

dos de ensayo se describe en los Ejemplos. - - - - -

Cuando substancialmente la totalidad de la sal y de la poliamida se han convertido en un copolímero en bloques, el copolímero resultante puede representarse por medio de la siguiente estructura: - - - - -

5.



en la cual las R son como se ha definido anteriormente. Los subíndices n y m designan las cantidades relativas presentes de cada una. Así, el porcentaje $\frac{n}{n+m} (100)$ es, en la gama operativa, de entre unos 10% en peso a unos 75% en peso. Sin embargo podrían quedar sin reaccionar cantidades nominales de sal o de poliamida hilable en fusión y su efecto sobre las propiedades resultantes del copolímero en bloques sería negligible. Además, durante el ulterior procesamiento del copolímero en bloques cualquier componente no reaccionado podría convertirse, por ejemplo, en una fibra. De lo contrario podría eliminarse por varios medios. - - - - -

10.

15.

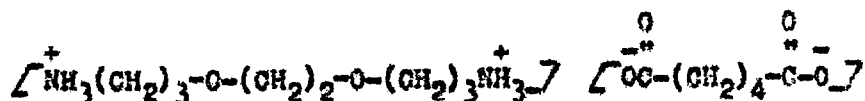
Como se ilustra en la siguiente estructura del copolímero en bloques, la poliamida hilable en fusión se halla presente en su forma de radical bivalente. La bivalencia resulta del acoplamiento de grupos $-\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$ y/o $-\overset{\text{H}}{\text{N}}-$ dentro de la poliamida hilable en fusión con los $-\text{R}_5-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OH}$ y/o $-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{H}$ de la sal. - - - - -

20.

5. Los siguientes Ejemplos describen cómo se prepararon ciertos copolímeros de poliamidas en bloques utilizando la presente invención. También se describen comparaciones con copolímeros en bloques de poliamidas similares, preparados por otros métodos. También se realizan comparaciones con poliamidas y con copolímeros aleatorios de poliamidas. - - - - -

EJEMPLOS

10. Se utilizó como componente una sal que tenía la siguiente estructura: - - - - -



15. que puede denominarse "sal 30203-6", ya preparada de la siguiente manera: Primero se preparó 1,2-bis(beta-cianacetoxietano), que tenía la estructura NC-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-CN. Para prepararlo, se cargó un reactor de vidrio, de 5 litros, con doble pared (para la refrigeración con agua), provisto de un drenaje (y un grifo en el fondo, con 930 gramos (15 moles) de etilenglicol y 45,6 gramos de disolución acuosa al 40% de KOH. Se añadieron entonces unos 1.620 gramos (30,6 moles) de acrilonitrilo (NC-CH=CH₂), gota a gota, con agitación y a un caudal tal que la temperatura se mantuviera inferior a 35°C. Acabada la adición, la mezcla se agitó otra hora y se dejó reposar durante la noche. La mezcla se neutralizó a un pH de 7 por medio de la adición de HCl 6

5. molar. Después de lavar tres veces con una disolución saturada de NaCl, el producto se separó de la capa acuosa, se secó sobre CaCl₂ y se hizo pasar a través de una columna de Al₂O₃ para asegurarse de que se habían eliminado todos los materiales básicos. El rendimiento fue del 90% del teórico.

10. La siguiente etapa fue la preparación de 4,7-dioxadecametildiamina (NH₂(CH₂)₃-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃NH₂). En un reactor de hidrogenación, de 300 mililitros, se cargaron 150 gramos de 1,2-bis(beta-cianoetoxietano), 230 mililitros de dioxano y unos 50 gramos de Co Raney. Después de purgar el aire, el reactor se presurizó con hidrógeno hasta 2.000 psi (aprox., 140 kg/cm²) y se calentó a 110°C. Cuando se consumió el hidrógeno se añadió hidrógeno adicional hasta que la presión permaneció constante. Después de enfriar, se alivió la presión y se filtró el catalizador. El dioxano se eliminó por destilación atmosférica. La mezcla restante se destiló utilizando una unidad de destilación de "spinning band" de 3 pies (aprox., 0,9 m). La diamina se destiló a 123-124°C y 3,75 mm Hg. Se obtuvieron unos 98 gramos de material puro al 99,95%. El material resultante puede denominarse "diamina 30203". - - - - -

15.

20.

25. La etapa siguiente fue la preparación de la sal. A una disolución de 41,50 gramos de ácido adípico, disueltos en una mezcla de 250 mililitros de isopropanol y 50 mililitros de etanol, se le añadieron, con agitación, 50 gramos de la diamina 30203 disueltos en 200 mililitros de iso

propanol. Tuvo lugar una reacción exotérmica. Con el enfriamiento, cristalizó de la disolución una sal polimérica. La sal se recogió en un esbudo Buchner y se recristalizó subsiguientemente a partir de una mezcla de 400 mililitros de etanol y 300 mililitros de disolución de isopropanol. El producto, secado al vacío durante una noche a 60°C, tenía un punto de fusión de 127-128°C y el pH de una disolución al 1% fue de 6,9. Se obtuvieron 55 gramos (rendimiento 92% del teórico) de la sal. - - - - -

10. El copolímero en bloques se preparó de la siguiente manera: Se mezclaron en seco 17,1 gramos de sal seca 10203-6 y 40 gramos de nylon-6 seco y molido, en un recipiente adecuado, utilizando un rodillo de molino de bolas. Después de mezclar, la mezcla resultante se cargó en un reactor provisto de un agitador. El reactor y su contenido se purgaron con nitrógeno seco. El reactor se introdujo en un baño de vapor mantenido a 245°C y se mantuvo bajo presión positiva de nitrógeno. Una vez fundida, la mezcla se agitó durante 1 hora. Después de enfriamiento, se analizó el copolímero en bloques resultante en cuanto a su estructura. - - - - -

25. El método utilizado para analizar la estructura del polímero empleaba la precipitación fraccionaria del polímero en ácido fórmico. De manera general, el método era como sigue: Se pesó 1 gramo de polímero seco (copolímero, aleatorio, en bloques u homo) con una aproximación de una

- décima de miligramo. La muestra de un gramo se disolvió en ácido fórmico normalizado (es decir ácido fórmico al 90%). La disolución resultante se diluyó con agua destilada hasta un porcentaje dado de ácido fórmico, por ejemplo 55% de ácido fórmico. La disolución se dejó reposar a temperatura ambiente durante 3 horas y entonces se filtró. El precipitado recogido se lavó entonces con agua, se secó y se pesó para dar el porcentaje recuperado de muestra a aquella concentración particular de ácido fórmico. Entonces se construyó una gráfica por punteo del porcentaje recuperado de muestra contra la concentración de ácido fórmico. Los polímeros diferentes, es decir el copolímero aleatorio, el copolímero en bloques y el homopolímero (por ejemplo nylon-6), tienen cada uno solubilidades diferentes en ácido fórmico. Así, cada uno da una curva característica diferente. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- La siguiente Tabla I contiene los datos de recuperación de 1) nylon-6, 2) sal 30203-6 polimerizada, 3) una mezcla física de cantidades iguales de nylon-6, sal 30203-6 polimerizada y polímero en bloques 30203-6//6, preparada por mezclado en fusión, y 4) copolímero aleatorio 30203-6/6. Para la mezcla se dan también los valores calculados basados en los que se basarían los valores esperados en las curvas de recuperación para los polímeros individuales. - - -
- 20.



TABLA I

Precipitación de varias poliamidas en ácido fórmico

% Acido fórmico	Nylon-6 +		30203-6 polimerizada ⁺		% Recuperado		Mezcla de 3 poliamidas* Calculado	30203-6/6 aleatorio
	1	2	1	2	Observado			
60	0	0	-	-	0	0	0	0
57	-	0	-	-	-	-	-	0,2
56	95,4	-	-	-	36,1	31,9	31,9	0,4
55	-	92,2	-	-	39,3	32,2	32,2	-
50	96,5	93,8	-	-	-	-	-	5,1
47	-	-	-	-	53,7	44,0	44,0	11,7
45	97,5	95,1	+	-	-	-	-	-
44	-	-	-	-	61,4	61,1	61,1	23,8
41	-	-	-	-	62,2	62,1	62,1	62,2
38	-	-	-	-	-	-	-	-
35	-	-	-	-	-	-	-	71,1
32	-	96,4	0	0	-	-	-	79,7
30	98,4	-	-	-	-	-	-	-
29	-	-	-	-	63,8	62,8	62,8	-
26	-	-	-	-	-	-	-	81,5
25	-	-	-	-	63,9	63,3	63,3	82,8
23	-	-	-	-	67,5	64,2	64,2	-
20	-	-	0,7	0,4	69,6	69,4	69,4	-
15	-	-	**	47,8	86,5	80,6	80,6	-
10	-	-	86,7	83,6	86,5	81,0	81,0	-
5	-	-	**	89,4	86,5	-	-	-
2	-	-	-	-	-	-	-	-

Notas

- + La muestra 1 se basó en 2 gramos mientras que la muestra 2 se basó en 1 gramo
- * La mezcla está compuesta por 1 gramo de cada uno de nylon-6, 30203-6 polimerizada y 30203-6//6 en bloques
- ** Se tomó la muestra pero se consideró que el resultado era erróneo.

La Tabla II contiene datos para cuatro copolímeros diferentes 30203-6//6 en bloques. Estos copolímeros, muestras 3, 4, 5 y 6, se prepararon por mezclado en fusión de nylon-6 y de polímero 30203-6 durante varios tiempos. La Tabla II contiene también los datos de recuperación de dos copolímeros 30203-6//6 en bloques, muestras 7 y 8, preparados por medio de esta invención. - - - - -

TABLA II

PRECIPITACION DE VARIAS POLIAMIDAS EN BLOQUES EN ACIDO FORMICO

	<u>% Acido fórmico</u>		<u>% Recuperado</u>			
	<u>Mezcla en fusión</u>		<u>30203-6//6*</u>		<u>30203-6//6* por medio de esta invención</u>	
			<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
55	58,5	0	0	0	0	0
50	73,2	53,1	0	0	2,7	0
47	62,9	69,9	24,7	0,9	39,1	35,3
44	66,5	84,7	58,7	6,7	64,3	70,7
41	87,3	**	77,7	62,2	79,5	82,2
38	88,5	89,9	85,2	72,5	82,9	-
35	88,9	92,2	88,9	79,2	85,8	89,0
32	89,3	93,1	89,5	82,5	88,4	91,6
29	90,0	93,5	90,5	86,1	88,5	92,3
26	90,7	93,5	91,6	**	90,1	93,0
23	89,3	94,0	**	**	90,6	93,1
20	90,1	94,5	93,3	87,6	90,6	94,9

* Muestras preparadas por mezclas en fusión de 70% de nylon-6 y 30% de polímero 30203-6. Las muestras 3, 4, 5 y 6 se mezclaron en fusión a 283°C durante 15, 60, 180 y 360 minutos, respectivamente.

** Indica que se tomó muestra pero que el resultado se consideró erróneo

+ Muestras preparadas utilizando 70% de nylon-6 y 30% de sal 30203-6.

Tanto los datos de la Tabla II como la curva repre

representativa (línea A) de la Figura demuestran que casi la totalidad del nylon-6 se recupera cuando el porcentaje de ácido fórmico disminuye a unos 55-56%. Al contrario de lo que sucede con la sal 30203-6 polimerizada, representada por la línea F, ninguna de las poliamidas precipita mientras la concentración de ácido fórmico no baja hasta unos 17%. Los datos de la sal polimerizada se dan en la Tabla I. - - - -

Tanto los datos de la Tabla I como la curva representativa (línea D) de la Figura indican también que la precipitación de un copolímero 30203-6/6 aleatorio no tiene lugar hasta que se alcanzan unos 45% de concentración de ácido fórmico. Además, al contrario de lo que sucede con el nylon-6, que tiene una línea de recuperación casi perpendicular (excepto por lo que se refiere a la porción superior), la pendiente de la curva de recuperación para la copoliamida aleatoria es mucho más gradual. - - - - -

Las curvas DSC ("Differential Scanning Calorimeter" o Calorímetro de exploración diferencial) de los copolímeros en bloques, preparados por medio de este procedimiento, demostraron la ausencia de puntas endotérmicas correspondientes a la fusión de la sal 30203-6 o del polímero 30203-6. Además, el copolímero en bloques, preparado por medio de este procedimiento, tuvo una endoterma que correspondía a las presentadas por los copolímeros en bloques 30203-6//6 preparados por mezclado en fusión. Finalmente, los copolímeros en bloques tenían puntos de fusión de más de 40°C por

encima del observado para un copolímero aleatorio de la misma composición global. Así, esta comparación indica que por medio de esta invención pueden prepararse copolímeros en bloques de poliamidas. - - - - -

5. Algunos de los polímeros anteriores se caracterizaron también por medio de los puntos de fusión DSC. En particular, se obtuvieron puntos de fusión para el nylon-6, el 30203-6/6 aleatorio y los copolímeros 30203-6//6 en bloques preparados por medio de la invención. Los valores de DSC y de las viscosidades inherentes se dan en la siguiente Tabla III. - - - - -
- 10.

TABLA III
CONSTANTES FISICAS

<u>Material</u>	<u>DSC °C</u>		<u>Viscosidad inherente</u>
	<u>Inicio</u>	<u>Punta</u>	
Nylon-6	210	222	1,03
30203-6/6 aleatorio	138	161	0,81
30203-6//6 en bloques			
Muestra 7	186	207	0,86
Muestra 8	193	208	0,78

15. Las diferencias entre los polímeros, en cuanto a temperaturas de fusión, reflejan diferencias en los tamaños de los bloques mientras que las diferencias de viscosidad reflejan diferencias en los pesos moleculares. - - - - -

La línea E de recuperación representa lo que sucede

cuando una mezcla mecánica de nylon-6, de sal 30203-6 poli-
merizada y de 30203-6//6 en bloques se precipita a partir de
una disolución en ácido fórmico. Los datos reales de recupe-
ración de la mezcla son casi iguales a la cantidad de recu-
peración calculada, basándose en los datos de recuperación
reales para los polímeros individuales, cuando se tiene en
cuenta la cantidad de cada polímero utilizada para realizar
la mezcla mecánica. En la Tabla I se han indicado los datos de
recuperación reales y los valores calculados. - - - - -

10. En general, la anterior comparación de las diferen-
tes curvas de recuperación para las diferentes poliamidas
indica que los diferentes polímeros pueden caracterizarse
por medio de su solubilidad en ácido fórmico. - - - - -

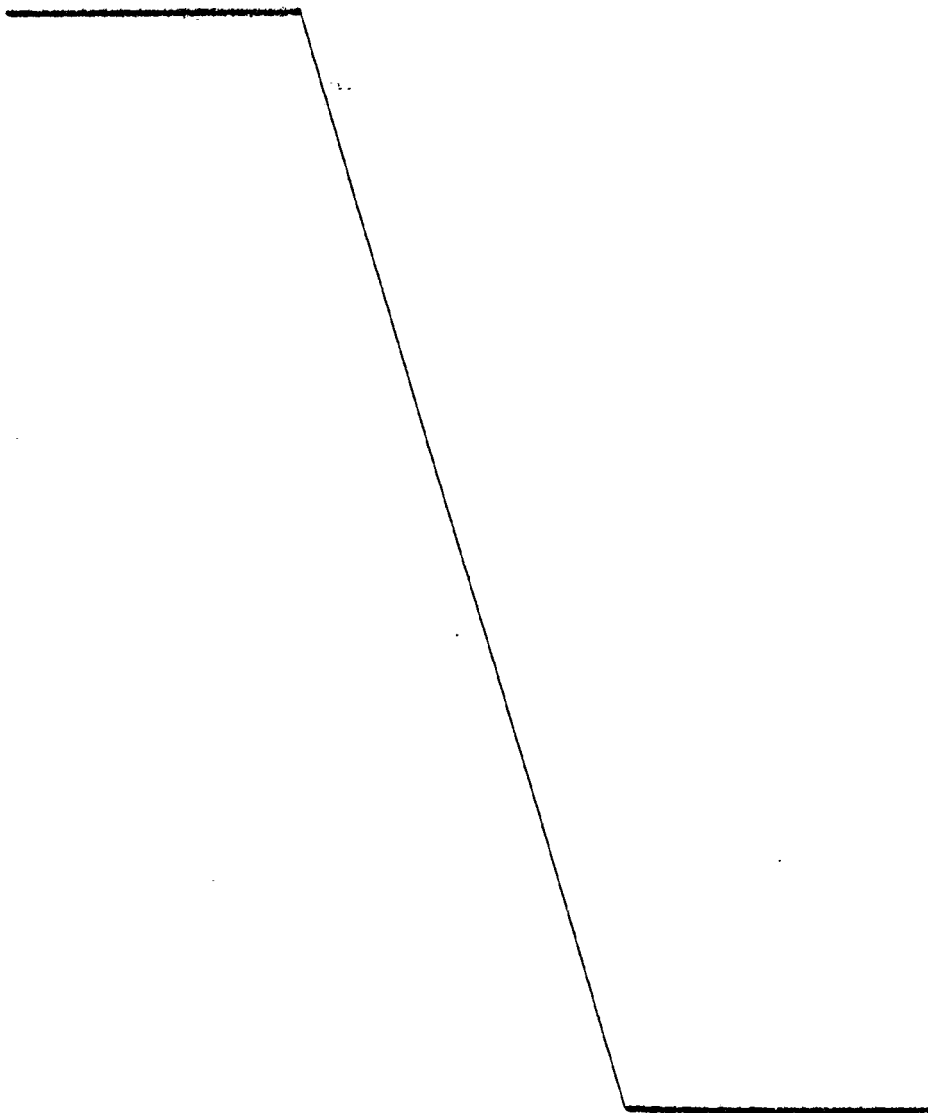
15. La comparación de las líneas de recuperación para
copolímeros 30203-6//6, preparados por mezclado en fusión,
con las de los preparados por medio de la presente inven-
ción indica que el último método origina un copolímero en
bloques. Las líneas de recuperación son respectivamente las
líneas B y C de la Figura. La línea B representa una curva
de recuperación compuesta del copolímero 30203-6//6 en blo-
ques preparado por mezclado en fusión de poliamida 30203-6
y de nylon-6 a 282°C, durante unas 2-3 horas. La línea C re-
presenta la curva de recuperación de un copolímero en blo-
ques preparado por medio de esta invención. Se considera que

la pequeña diferencia entre las líneas B y C representa una diferencia experimental más que una diferencia de estructura. Los cambios en el tratamiento de cualquiera o ambos de los copolímeros en bloques podrían hacer variar el porcentaje de recuperación. Esta afirmación se apoya en el hecho de que otros copolímeros en bloques preparados por medio de esta invención tienen curvas de recuperación que se hallan a la izquierda de la línea B. - - - - -

10. Se obtendrán resultados análogos, como se ha descrito anteriormente, cuando se utilicen sales diferentes, distintas de una sal 30203-6, tales como 30403-6, 30603-8 y 30103-14. También se obtendrán resultados similares cuando se utilicen otras temperaturas. Además, se obtendrán resultados similares cuando se utilicen otros alquilenos con C_0-C_{10} o isocalquilenos con C_3-C_{10} o arilenos con C_6-C_{14} , en vez del tetrametileno (R_2) utilizado en el Ejemplo. Los ejemplos de los alquilenos con C_0-C_{10} y de los isocalquilenos con C_3-C_{10} mencionados anteriormente incluyen etileno, trimetileno, isorropilideno, isobutilideno y similares. Los ejemplos de los arilenos con C_6-C_{14} mencionados anteriormente incluyen naftileno, fenileno, tolileno y similares. Los alquilos con C_1-C_{10} mencionados anteriormente incluyen metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, y decilo y el uso de tales grupos, en vez del hidrógeno utilizado para R_1 y R_3 en el Ejemplo, junto con isocalquilos, proporcionará también resultados similares. El uso de cualquiera de los mencionados alquilenos o isocalqui-

lenos en vez del etileno utilizado para R_4 en el Ejemplo
proporcionará también resultados similares. - - - - -

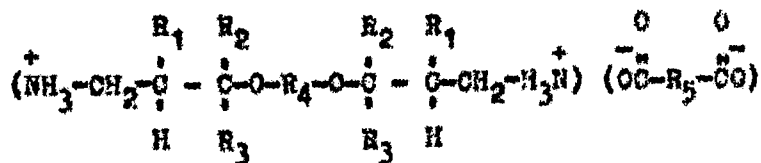
A los efectos consiguientes se declaran de novedad
y propiedad para España, sus territorios y plazas de sobera
nía, las reivindicaciones que siguen. - - - - -



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para formar un copolímero en bloques de poliimidas, caracterizado porque comprende: - - - -

5. (a) incorporar conjuntamente una poliamida bivalente en fusión y una sal elegida del grupo formado por prepoliimidas representadas por la fórmula: - - - - -



en la cual - - - - -

R₁, R₂ y R₃ se eligen del grupo formado por H, alquilos con C₁-C₁₀ e isalquilos con C₃-C₁₀, - - -

10. R₄ se elige del grupo formado por alquilenos con C₁-C₁₀ e isalquilenos con C₃-C₁₀ y - - - - -

R₅ se elige del grupo formado por arilenos con C₆-C₁₄, alquilenos con C₆-C₁₀ e isalquilenos con C₃-C₁₀, - - - - -

15. ascendiendo el contenido de sal a entre de unos 10% en peso a unos 75% en peso del peso total; - - - - -

(b) calentar en una atmósfera inerte la mezcla re

5. sultante de la sal y de la poliamida a una temperatura del orden de entre el punto de fusión del componente de superior punto de fusión y por debajo de aproximadamente la temperatura de intercambio de amidas de una mezcla de la poliamida hilable en fusión y la poliamida que resultaría de la polimerización de la sal; y - - - - -

10. (c) mezclar la mezcla calentada a la temperatura anteriormente mencionada y en una atmósfera inerte, hasta que substancialmente la totalidad de la sal y de la poliamida se conviertan en el copolímero en bloques de poliamidas.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha poliamida se incorpora inicialmente en forma de partículas secas, y porque dicha sal se incorpora inicialmente en forma seca. - - - - -

15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha poliamida se incorpora inicialmente en forma fundida y porque dicha sal se incorpora inicialmente en forma seca. - - - - -

20. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el contenido de sal asciende a entre desde unos 20% en peso a unos 40% en peso del peso total. - - - -

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R_1 , R_2 y R_3 son H. - - - - -

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracte-
terizado porque R_4 es un alquileno con C_2 . - - - - -

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracte-
terizado porque R_5 es un arileno con C_6 . - - - - -

5. 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracte-
terizado porque la temperatura de la masa es de unos
245°C. - - - - -

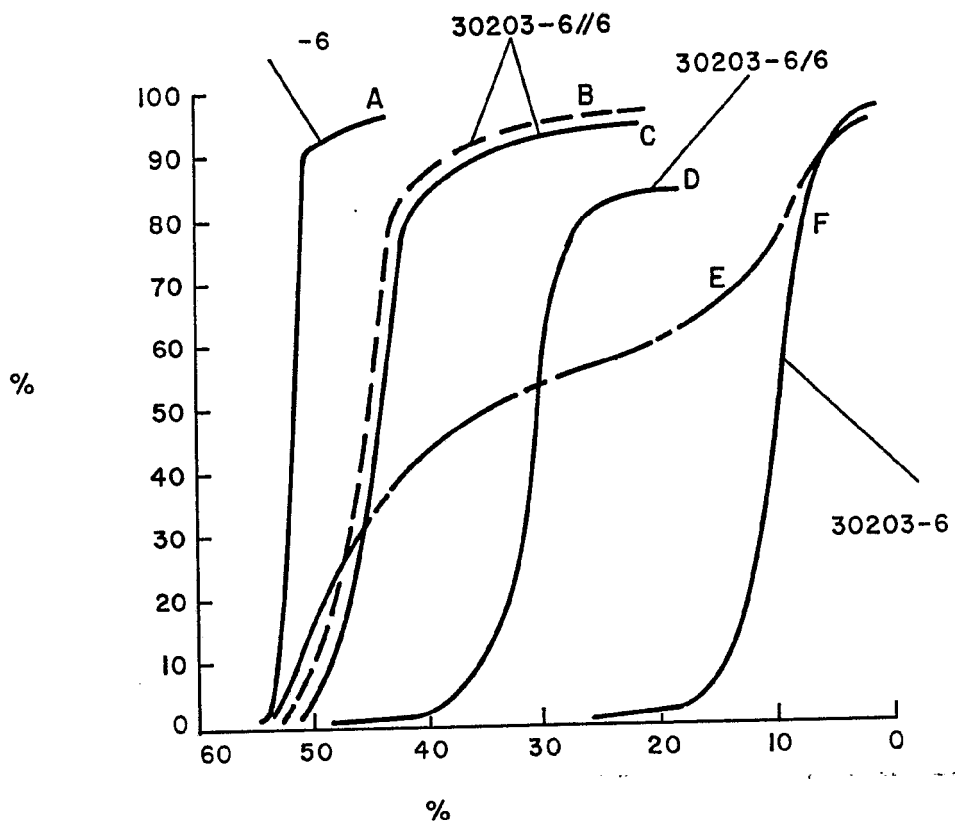
9.- "PROCEDIMIENTO PARA FORMAR UN COPOLIMERO EN
BLOQUES DE POLIAMIDAS". - - - - -

10. Todo ello conforme se describe y reivindica en la
presente memoria que consta de veinticuatro hojas foliadas
y mecanografiadas por una sola de sus caras y de una lámina
de dibujos que la ilustra.

BARCELONA, - 8 NOV. 1977
P. A. M. CURELL SUÑOL

Curell

~~XXX~~ MCM.



BARCELONA, - 8 ...
P. A. M. CURELL S...

Sway