

20 SET. 1978



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

11	NUMERO	10
21	<b>466246</b>	A1
22	FECHA DE PRESENTACION	
	<b>23 ENE. 1978</b>	

**PATENTE DE INVENCION**

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
77 01886	24 de Enero de 1.977	Francia
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08 G	
54 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COPOLIETERESTERAMIDAS ESTABLES A LA HIDROLISIS.		
71 SOLICITANTE (S)		
Société ATO CHIMIE.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Tour Aquitaine, 92400 COURBEVOIE, Francia.		
72 INVENTOR (ES)		
Gérard DELEENS, Bernard GUERIN, Claude POULAIN.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. José Miguel Gómez-Acebo y Pombo.		

La presente invención se refiere a copolieteresteramidas alifáticas lineales termoplásticas secuenciadas que tienen una buena estabilidad a la hidrólisis.

Las copolieteresteramidas de este tipo poseen buenas propiedades mecánicas para la realización de materias moldeadas, películas, revestimientos o fibras textiles. No obstante, la mayor parte de estas copolieteresteramidas tienen generalmente un comportamiento a la hidrólisis insuficiente debido a la presencia de agrupamientos carboxílicos libres en los extremos de cadenas que tienen por efecto catalizar la reacción de hidrólisis de las funciones ésteres contenidas en la macromolécula provocando así una degradación química de la cadena macromolecular.

La presente invención permite remediar tales inconvenientes.

Se refiere a copolieteresteramidas alifáticas lineales secuenciadas estables a la hidrólisis, terminadas en una extremidad de la cadena por un radical hidrocarbonado y en la otra extremidad por un grupo hidroxilo. Estas copolieteresteramidas alifáticas lineales secuenciadas se caracterizan porque se obtienen por policondensación de oligómeros poliamidas alifáticas lineales dicarboxílicas de un peso molecular comprendido entre 300 y 15.000 y de secuencias polioxialquileno omega,omega'-dihidroxiadas de peso molecular comprendido entre 100 y 6.000 en presencia de un oligómero poliamida alifática lineal monocarboxílica que posee en una extremidad de la cadena macromolecular un grupo carboxilo y en la otra extremidad un radical hidrocarbonado.

Esta poliamida monocarboxílica que tiene un extremo de cadena hidrocarbonado, se obtiene según un método ya

conocido polimerizando o policondensando los monómeros de poliamidas alifáticas de tipo 6, 6.6, 6.10, 11 ó 12 que son lactamas, aminoácidos, diácidos y diaminas alifáticas en presencia de un ácido monocarboxílico que juega al mismo tiempo el papel de limitador de cadena macromolecular y cuya cantidad introducida en la reacción debe ser calculada en función del peso molecular que se desea obtener.

Los ácidos monocarboxílicos orgánicos que se pueden utilizar en la preparación de la poliamida monocarboxílica son ácidos alifáticos saturados que tienen de 2 a 24 átomos de carbono tales como los ácidos acético, propiónico, butírico, isobutírico, hexanóico, heptanóico, decanóico, laúrico, mirístico, palmítico, esteárico.

La proporción en peso de oligómeros poliamidas monocarboxílicas que entran en juego con relación a la copoliesterestaramida obtenida está comprendida entre 0,2 y 15 %, preferentemente entre 0,5 y 10 %.

Si bien los policondensados que constituyen el objeto de la invención son copoliesterestaramidas alifáticas lineales secuenciadas, se puede hacer uso de ácidos monocarboxílicos aromáticos o cicloalifáticos tales como los ácidos benzóicos, toluénicos o ciclohexanóicos para obtener extremos de cadena hidrocarbonadas ya que la pequeña cantidad utilizada de estos ácidos y la baja proporción de los núcleos situados únicamente en una extremidad de la cadena macromolecular no modifica las propiedades características de un policondensado secuenciado que tenga una estructura lineal alifática.

En la reacción de policondensación de las secuencias poliamidas con las secuencias polioxialquileno, la poliamida monocarboxílica que tiene un extremo de cadena hidro

carbonada juega igualmente el papel de limitador de cadena y la cantidad introducida de esta poliamida debe calcularse en función del peso molecular medio que se desee obtener para el producto final.

5 Las poliamidas monocarboxílicas utilizadas tienen un peso molecular comprendido entre 300 y 15.000 y preferentemente entre 800 y 5.000.

10 Las poliamidas dicarboxílicas se obtienen por medios ya conocidos que consisten en policondensar los monómeros de una poliamida alifática lineal de tipo 6, 6.6, 6.10, 11 ó 12 en presencia de un diácido alifático saturado tal como el ácido succínico, adípico, subérico, azeláico, sebácico, dodecanodióico.

15 Como este diácido actúa como limitador de cadena en la polimerización de la lactama o las reacciones de policondensación, la cantidad introducida al comienzo debe calcularse en función del peso molecular medio que se desee obtener.

20 La poliamida puede obtenerse a partir de lactamas o de aminoácidos cuya cadena hidrocarbonada tenga un número de átomos de carbono comprendido entre 4 y 14 como por ejemplo la caprolactama, la oenantolactama, la dodecalactama, la undecanolactama, la dodecanolactama, el ácido 11-aminoundecanóico, el ácido 12-aminododecanóico.

25 La poliamida puede ser igualmente un producto de condensación de un ácido dicarboxílico con una diamina como por ejemplo los nylones 6.6, 6.9, 6.10, 6.12, 9.6, productos de condensación de la hexametildiamina con el ácido adípico, el ácido azeláico, el ácido sebácico, el ácido 1.12-dodecanodióico y la nonametildiamina con el ácido adípico.

30

Las secuencias poliamidas utilizadas tiene pesos moleculares medios comprendidos entre 300 y 15.000 y preferentemente entre 300 y 5.000.

5 Los monómeros utilizados para realizar las secuencias poliamidas monocarboxílicas y poliamidas omega,omega<sup>2</sup>-dicarboxílicas serán preferentemente de la misma naturaleza.

10 Los poliéteres que tengan agrupamientos terminales hidroxilados son polioxialquilenglicoles lineales o ramificados tales como polioxietilenglicol, polioxipropilenglicol, polioxitetrametilenglicol, o sus mezclas o un copoliéter derivado y cuyas masas moleculares medias estén comprendidas entre 100 y 6.000, preferentemente entre 400 y 3.000.

15 La proporción en peso de polioxialquilenglicol con relación al peso total de los constituyentes puede variar entre 1 y 85 %, preferentemente comprendido entre 3 y 50 %.

20 La reacción de policondensación para preparar una polieteresteramida se efectúa en presencia de catalizador bajo agitación y bajo un vacío elevado del orden de 0,05 a 15 mm. de Hg, a temperaturas superiores a las del punto de fusión de los constituyentes utilizados y necesarios para mantener la masa reaccional en estado fluido, estas temperaturas están comprendidas entre 100 y 400° C., preferentemente entre 200 y 300° C.

25 La duración de la reacción puede variar entre 10 minutos y 10 horas y preferentemente entre 1 y 7 horas.

30 Esta duración de la reacción depende de la naturaleza del polioxialquilenglicol y debe ser suficiente para que se alcance la viscosidad final necesaria para la obtención de productos que tengan buenas propiedades para materias plásticas a moldear o a extruir.

Aditivos tales como antioxidantes, estabilizadores contra la luz y el calor, ignífugos, colorantes pueden agregarse al policondensado obtenido antes de la operación de transformación o si es posible en el transcurso de la operación de policondensación con el fin de mejorar las propiedades del producto o de modificar las características en función de las exigencias de una aplicación determinada.

En particular, y según un modo de realización propio para la preparación de las copolieteresteramidas según la invención se ha señalado que era particularmente interesante introducir desde el comienzo de la reacción un agente antioxidante que es el 44'-bis(alfa-alfa' dimetilbencil)difenilamina la cual al mismo tiempo que aporta un efecto estabilizante contra el envejecimiento tiene la propiedad de dar a la reacción un desarrollo mas regular sin modificar el resultado final.

Las medidas de control y de identificación de los productos obtenidos son las siguientes:

- la viscosidad intrínseca es determinada en metacresol a 25° C., por medio de un viscosímetro de Ubbelohde;
- las características en tracción son medidas según la norma ASTM D 638.

Los ejemplos siguientes están dados a título ilustrativo y no limitativo.

#### EJEMPLO 1

En un reactor de un litro se introducen 224 g. de poliamida 11-dicarboxílica de masa molecular media  $M_n = 2.090$  preparada previamente por policondensación del ácido 11-aminoundecanóico en presencia de ácido adípico, y 36 g. de

poliamida 11-monocarboxílica de masa molecular media  $M_n = 2.000$  previamente preparada por policondensación del ácido 11-aminoundecanóico en presencia de ácido esteárico. Se agregan a continuación 125 g. de polioxitetrametilenglicol de masa molecular media  $M_n = 1.000$  y 1,5 g. de tetrabutylortotitanato y 4 g. de 4.4'-bis(alfa-alfa'-dimetilbencil)difenilamina.

La mezcla reaccional se pone bajo atmósfera inerte y se calienta hasta que la temperatura alcance  $260^\circ \text{C.}$ , se hace entonces el vacío en el interior del reactor manteniendo una gitación vigorosa a partir del momento en que se produce la fusión de los constituyentes. La reacción se prosigue así durante 3 horas a  $260^\circ \text{C.}$  bajo 0,1 mm. de Hg y la velocidad de agitación debe reducirse progresivamente con el aumento de la viscosidad del medio reaccional.

Este producto obtenido tiene una viscosidad intrínseca de  $[\eta] = 1,5$ . Presenta en análisis térmico diferencial un punto de fusión de  $173^\circ \text{C.}$

Las valoraciones de agrupamientos terminales efectuadas sobre este producto han dado los resultados siguientes:

$\text{NH}_2$  trazas

$\text{COOH}$  0,01 meq/g.

El producto cochurado se extruye a continuación con una extrusora BRABENDER a  $210^\circ \text{C.}$ , y a una velocidad de 80 revoluciones por minuto, a continuación se inyecta en una prensa ARBURG.

Los ensayos dinamométricos han dado los resultados siguientes:

Esfuerzo de umbral de flujo  $95 \text{ Kg/cm}^2$

Alargamiento al umbral de flujo 16 %

Esfuerzo a la rotura 325 Kg/cm<sup>2</sup>

Alargamiento a la rotura 480 %.

Las probetas se han sumergido en agua permutada a 100° C. y se han tomado muestras en el transcurso del tiempo, dando los resultados siguientes:

Tiempo de residencia en el agua a 100° C. (días)	Umbral de flujo		Rotura	
	Alargamiento en %	Esfuerzo en Kg/cm <sup>2</sup>	Alargamiento en %	Esfuerzo en Kg/cm <sup>2</sup>
4	25	100	510	310
7	25	105	505	305
11	25	110	500	280
14	25	110	500	270
21	25	115	350	165
28	25		13	80

#### EJEMPLO 2

A título de comparación hemos realizado una copolieteresteramida patrón, es decir sin utilizar poliamida monocarboxílica.

Se introducen en un reactor de 1 litro, 314 g. de poliamida 11-dicarboxílica de masa molecular media Mn = 2.090 preparada previamente por policondensación del ácido 11-aminoundecanóico en presencia de ácido adípico, 150 g. de polioxitetrametilenglicol de masa molecular media Mn = 1.000, 1,5 g. de tetrabutylortotitanato y 5 g. de 44'-bis(alfa-alfa-dimetilbencil)difenilamina.

La reacción se desarrolla en las mismas condi-

ciones que en el ejemplo 1.

Hemos obtenido las características siguientes:

$$[\eta] = 1,5$$

$$\text{NH}_2 = \text{trazas}$$

$$\text{COOH} = 0,07 \text{ meq/g.}$$

$$\text{PF} = 173^\circ \text{C.}$$

Los ensayos tecnológicos han dado los resultados siguientes:

Tiempo de residencia en el agua a 100° C. (días)	Umbral de flujo		Rotura	
	Esfuerzo en Kg/cm <sup>2</sup>	Alargamiento en %	Esfuerzo en Kg/cm <sup>2</sup>	Alargamiento en %
0	90	14	260	350
4	115	24	190	260
7	120	24	190	260
11	120	24	155	130
14			125	30

Es de hacer notar que, en las mismas condiciones operatorias, el policondensado efectuado sin poliamida monocarboxílica no se conserva bien mas que 7 días en lugar de 14.

### EJEMPLO 3

En un reactor de acero inoxidable de 6 litros provisto de un dispositivo de agitación con velocidad variable, se introducen 910 g. de polvo de poliamida 6-dicarboxílica de masa molecular media  $M_n = 1,300$  preparada previamente por polimerización de epsilon-caprolactama en presencia de ácido adípico como limitador de cadena, 130 g. de polvo de po

líamida 6-monocarboxílica de masa molecular media  $M_n = 1.300$  preparada previamente por polimerización de  $\epsilon$ -caprolactama en presencia de ácido cenántico como limitador de cadena, 520 g. de polioxitetrametilenglicol de masa molecular media  $M_n = 650$ , 1,6 g. de tetraisopropilortotitanato y 14 g. de 4-4-bis(alfa-alfa' dimetilbencil)difenilamina.

Se establece un vacío elevado (inferior a 0,5 Torr) en el interior del reactor, se agita a baja velocidad, y se calienta. Cuando la temperatura alcanza  $200^\circ \text{C}$ ., la masa reaccional está completamente fundida y la velocidad de agitación se aumenta entonces suficientemente para realizar la mezcla íntima de las dos fases poliéster y poliamida no miscibles. Se continúa calentando hasta que la temperatura de la masa reaccional alcance  $260^\circ \text{C}$ .

La reacción se prosigue durante una duración suficiente para la obtención de un producto de viscosidad conveniente, que presenta las características siguientes:

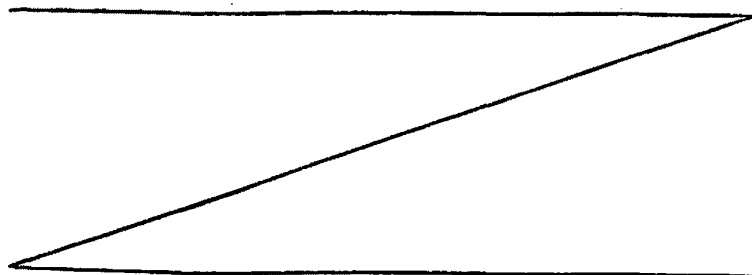
$$[\eta] = 1,5'$$

$$\text{NH}_2 = \text{trazas}$$

$$\text{COOH} = 0,1 \text{ meq/g.}$$

$$\text{PF} = 191^\circ \text{C.}$$

Las probetas se han sometido al ensayo de hidrólisis en agua permutada a  $100^\circ \text{C}$ .



Tiempo de residencia en el agua a 100° C. (días)	Umbral de flujo		Rotura	
	Alargamiento en %	Esfuerzo en Kg/cm <sup>2</sup>	Alargamiento en %	Esfuerzo en Kg/cm <sup>2</sup>
0	14	100	390	360
2	30	117	270	260
5	30	117	265	255
7	30	117	265	250
14	28	119	180	210
21	0	0	0	0

#### EJEMPLO 4

Hemos sintetizado a título comparativo una copo lieteresteramida patrón, sin utilizar poliamida monocarboxílica.

Se introducen en un reactor de 2 litros, 350 g. de poliamida 6-carboxílica de masa molecular media  $M_n = 1.300$ , preparada previamente por policondensación de la epsilon-caprolactama en presencia de ácido adípico, 175 g. de polioxitetra metilenglicol de masa molecular media  $M_n = 650$ ; 1 g. de tetrabutylortotitanato y 10,5 g. de 44'-bis-(alfa-alfa' dimetilbenzil)difenilamina.

La reacción se efectúa en las mismas condiciones que en el ejemplo 3.

El producto obtenido presenta las características siguientes:

$$[\eta] = 1,45$$

$$NH_2 = \text{trazas}$$

COOH = 0,075 meq/g

PF = 192º C.

Estas probetas se han sometido al ensayo de hidrólisis en agua permutada a 100º C.

5

Tiempo de residencia en el agua a 100º C. (días)	Umbral de flujo		Rotura	
	Alargamiento en %	Esfuerzo en Kg/cm <sup>2</sup>	Alargamiento en %	Esfuerzo en Kg/cm <sup>2</sup>
0	12	90	365	310
2	24	100	170	200
7	24	100	65	150
10	0	0	0	0

10

Por comparación con el ejemplo 3, se ve que el policondensado efectuado sin poliamida monocarboxílica no se conserva bien mas que 2 días en lugar de 7.

#### EJEMPLO 5

15

En un reactor de 2 litros se introducen 243 g. de poliamida 11-dicarboxílica de masa molecular media  $M_n = 2.090$ , preparada previamente por policondensación del ácido 11-aminoundecanóico en presencia de ácido adípico, 17,5 g. de poliamida 11-monocarboxílica de masa molecular media  $M_n = 2.000$  preparada previamente por policondensación del ácido 11-aminoundecanóico en presencia de ácido esteárico, se agregan a continuación 131 g. de polioxietilenglicol de masa molecular media  $M_n = 1.000$ , 1,5 g. de tetrabutylortotitanato y 5 g. de 44'-bis-(alfa-alfa' dimetilbencil)difenilamina.

20

La reacción se efectúa en las mismas condicio-

nes que en el ejemplo 1.

El producto obtenido presenta las características siguientes:

$$[\eta] = 1,5$$

$$\text{NH}_2 = \text{trazas}$$

$$\text{COOH} = 0,01 \text{ meq/g}$$

$$\text{PF} = 173^\circ \text{ C.}$$

Las probetas se han sometido al ensayo de hidrólisis en agua permutada a  $100^\circ \text{ C.}$

Tiempo de residencia en el agua a $100^\circ \text{ C.}$ (días)	Umbral de flujo		Rotura	
	Alargamiento en %	Esfuerzo en $\text{Kg/cm}^2$	Alargamiento en %	Esfuerzo en $\text{Kg/cm}^2$
0	24	105	420	290
2	24	105	420	290
5	23	105	420	290
7	24	100	420	280
14	24	95	380	240
21	0	0	0	0
28				

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1a.- Procedimiento para la obtención de copoli-  
eteresteramidas estables a la hidrólisis, alifáticas lineales  
secuenciadas, que están terminadas en una extremidad de la ca  
5 dena por un radical hidrocarbonado y en la otra extremidad  
por un grupo hidroxilado, caracterizado porque se policonden-  
san secuencias de poliamidas alifáticas lineales con extremos  
de cadena omega,omega'dicarboxílica de un peso molecular com-  
prendido entre 300 y 15.000 y preferentemente entre 800 y  
10 5.000 y de secuencias polioxiálquilen omega,omega'dihidroxii-  
los de peso molecular comprendido entre 100 y 6.000 y prefe-  
rentemente entre 400 y 3.000 en presencia de 1 a 15 % de una  
poliamida alifática lineal monocarboxílica de peso molecular  
comprendida entre 300 y 15.000 y preferentemente entre 800 y  
15 5.000 y una de cuyas extremidades de la cadena está terminada  
por un radical hidrocarbonado.

2a.- Procedimiento según la reivindicación 1,  
caracterizado porque la poliamida monocarboxílica utilizada  
es una poliamida de tipo 6, 6.6, 6.10, 11 ó 12 que tiene una  
20 extremidad de la cadena terminada por el grupo COOH y la otra  
extremidad por un radical hidrocarbonado, que se obtiene por  
reacción de los monómeros en presencia de un ácido monocarbo-  
xílico que tiene de 2 a 24 átomos de carbono.

3a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1  
y 2 caracterizado porque la poliamida dicarboxílica utilizada  
se obtiene haciendo reaccionar los monómeros de poliamidas de  
tipo 6, 6.6, 6.10, 11 ó 12 en presencia de un alfa-omega di-  
ácido alifático lineal saturado que tiene de 4 a 20 átomos de  
carbono.

30 4a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1

y 2, caracterizado porque los polialquilenglicoles utilizados son polioxietilenglicoles, polioxipropilenglicoles, polioxitetrametilenglicoles o mezclas de estos.

5 5a.- Procedimiento para la obtención de copoli-  
eteresteramidas estables a la hidrólisis, tal y como queda  
sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a má-  
quina por una sola cara.

Madrid

10 Societé ATO CHIMIE. 1978

J. M. GOMEZ AGUDO Y ROMBO  
P. P. Firmador: J. Suarez Diaz

