



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UTBM

DOMANDA NUMERO	101980900000100
Data Deposito	25/02/1980
Data Pubblicazione	25/08/1981

Priorità	1866/791
Nazione Priorità	CH
Data Deposito Priorità	26-FEB-79

Titolo

NUOVE POLIETERE-POLIAMMIDI CONTENENTI ALMENO UN BLOCCO POLIETERICO, E PROCEDIMENTO PER LA LORO PRODUZIONE.

**DOCUMENTAZIONE
RILEGATA**

DESCRIZIONE

a corredo di una domanda di brevetto per invenzione
dal titolo:

~~polietero-~~ "Polietero-poliammidi contenenti almeno un blocco polieterico, e procedimento per la loro produzione".

a nome: INVENTA AG für Forschung und Patentverwertung

RIASSUNTO

Polieteropoliammidi, ottenute mediante policondensazione di una diammina con la quantità circa equivalente di un acido bicarbossilico, in cui la diammina contiene un blocco polieterico nonché con ulteriori composti che formano poliammidi di modo che la parte in peso del blocco polieterico è tra l'8 ed il 60% in peso del poliammide polieterico complessivo. Questo blocco polieterico presenta da 3 a 30 atomi di ossigeno eterico separati l'uno dall'altro mediante una catena di C costituita da almeno 3 atomi di C, nel caso che la catena C sia lineare, e di almeno 2 atomi di C nel caso che la catena C sia ramificata. Queste polietero-poliammidi trovano impiego per la produzione di oggetti flessibili ottenuti da stampaggio per iniezione, di tubi flessibili, fogli e fili elastomeri.

DESCRIZIONE

La presente invenzione si riferisce a nuove polietero-poliammidi, le quali contengono almeno un

Descrizione modificata
(art. 49 D.P.R. n. 338/1979)
istanza dep. il 24.2.84

STAMPA

blocco polieterico, nonchè un procedimento per la loro produzione.

E' noto che omopoliammidi dotate di elevata rigidità, alto punto di fusione ed elevato grado di cristallinità possono essere trasformate mediante copolimerizzazione in modo da realizzare una determinata flessibilità. Copoliammidi del genere presentano tuttavia, al contrario della omopoliammide, punti di fusione sensibilmente abbassata e ridotta cristallinità e stabilità agli agenti chimici. Inoltre la lavorabilità viene sensibilmente peggiorata (sformabilità) a seguito della cristallinità e della velocità di cristallizzazione fortemente ridotte, ciò che rende difficile o impossibile la lavorabilità di queste poliammidi nel procedimento di stampaggio ad iniezione durante l'estrusione o durante la filatura per dare monofili e fili. Queste copoliammidi vengono di conseguenza impiegate principalmente come adesivi (confrontare per esempio DOS 2.445.167).

Oltre ai polimeri rigidi e duri con elevato modulo E e buona stabilità intrinseca, hanno grande interesse per i campi della tecnica più svariati anche prodotti flessibili, resistenti alla temperatura ed agli agenti chimici. Questi polimeri flessibili vengono impiegati per esempio nella produzione di nastri tra-

sportatori per le applicazioni più svariate, per cerniere e per supporti e rinforzi infrangibili che cedono sotto sollecitazione d'urto. Inoltre i polimeri flessibili resistenti ai colpi a freddo per articoli per sport invernali, per esempio per la produzione di gusci per calzature da sci, bastoncini da slalom, etc. Tubi flessibili e manichette trovano impiego nell'industria automobilistica come tubazioni per olio, benzina e condizionamento aria. Si conoscono esempi di applicazione anche nella industria aeronautica e delle costruzioni navali. Problemi speciali nella industria dei prodotti alimentari trovano anche essi sempre più frequentemente una soluzione con tubi di polimeri flessibili. Il fabbisogno di fndi in questo ed in altri settori è parimenti grande. Per tutte queste applicazioni esiste una forte richiesta di prodotti esenti da plastificanti, principalmente nel settore medico ed in quello dei prodotti alimentari. Molti di questi polimeri, come anche gomma del tipo usuale, non possono essere presi in considerazione in moltissimi casi per motivi di tecnica di lavorazione (vulcanizzazione nella forma ,cattiva formabilità, impossibilità di stampaggio per iniezione o estrusione) e a causa della insufficiente resistente nei confronti di agenti chimici e a causa della mancanza di traspa-

renza. Di conseguenza si impiegano oggi in numero crescente polimeri termoplastici. I poliesteri e poliuretani termoplastici flessibili commerciali sono tuttavia caratterizzati da una intera serie di proprietà sfavorevoli. L'impiego di poliesteri termoplastici viene limitato dalla insufficiente resistenza alla idrolisi e dalla mancanza di trasparenza; i poliuretani termoplastici spesso non possono essere presi in considerazione a causa della temperatura di applicazione limitata. Inoltre, i poliesteri e poliuretani termoplastici sono troppo costosi per molte applicazioni.

E' ora noto che si possono modificare poliammidi mediante incorporamento di blocchi polieterici, in modo da poter realizzare proprietà specifiche. Queste poliammidi modificate vengono chiamate polieteri-poliammidi. Così la colorabilità (brevetto inglese no. 565 350) e l'assorbimento di umidità vengono aumentati e la carica elettrostatica (domanda di brevetto giapponese 73 32610, brevetto statunitense no. 3 843 609) vengono ridotti. Nel DOS 1 720 699 vengono descritte poliammidi le quali devono essere solubili in solventi organici polari; polieteri-poliammidi idrosolubili sono descritte nel brevetto degli Stati Uniti no. 3.882.090. Grazie a queste proprietà questi prodotti trovano già oggi una certa applicazione. Non

si conoscono fino ad oggi materiali termoplastici flessibili a base di polietere-poliammide, lavorabili termoplasticamente e di elevato valore, che al contrario dei prodotti sopra descritti possiedano buona resistenza agli agenti chimici ed ai solventi e soltanto una modesta capacità di assorbire acqua.

Si è riusciti ora sorprendentemente, mediante definizione specifica del numero di gruppi eterici da un lato e mediante la distanza tra i singoli gruppi eterici (ossia della catena carbonica tra i singoli atomi di ossigeno eterico) d'altra parte, eliminare le influenze indesiderabili per materiali termoplastici dei gruppi eterici nella poliammide e ma grado tutto di mantenere completamente gli influssi positivi quali la flessibilità e di conseguenza mettere a punto un nuovo tipo di polietere/poliammide, che si distingue per le seguenti proprietà straordinarie già menzionate: elevata flessibilità con buona stabilità alla temperatura, buona capacità di ripristino, buon recupero dalla pressoflessione, elevato punto di fusione, resistenza agli agenti chimici, ai solventi organici, agli olii minerali e ai carburanti nonchè nei confronti di solventi aggressivi, per esempio $ZnCl_2$, elevata resilienza normale su provino intagliato anche a basse temperature. Inoltre il materiale può essere lavorato senza difficoltà mediante stam-

paggio ad iniezione o estrusione per dare strutture come parti stampate ad iniezione, manichette, profilati, fogli, monofili o fili di aspetto da translucido a trasparente.

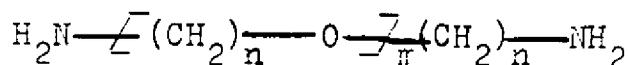
Oggetto della presente invenzione è di conseguenza una polietere-poliammide lavorabile termoplasticamente, la quale si differenzia dai polimeri precedentemente conosciuti e descritti sopra per le proprietà menzionate precedentemente. Vanno messe in rilievo particolarmente la spiccata flessibilità, la buona capacità di recupero elastico e le resilienze sorprendentemente elevate sia ordinaria che su provino intagliato anche a temperature basse ed in condizione lavorata di recente. La lavorabilità eccellente ad alte temperature consente l'impiego di polietere-poliammidi della presente invenzione per produrre articoli stampati per iniezione di ogni tipo nonché per prodotti di estrusione come tubi, profilati e fogli. Inoltre la polietere-poliammide della presente invenzione può essere impiegata anche come materiale di rivestimento (per esempio sinterizzazione in forma di polvere). La straordinaria capacità di estrusione rende inoltre possibile l'incorporamento senza difficoltà di additivi ed ausiliari come per esempio stabilizzanti, ausiliari di lavorazione, pigmenti, cariche, fibre di vetro, additivi ignifuganti,

etc. Si possono inoltre produrre anche fili elastici flessibili di elevata resistenza ed alta elasticità.

Di conseguenza, la presente invenzione riguarda polietere-poliammidi le quali vengono ottenute mediante policondensazione di una diammina con la quantità circa equivalente di un acido bicarbossilico, la diammina contenente un blocco polietereo, il quale presenta almeno tre atomi di ossigeno eterico, ed in cui questi atomi di ossigeno eterico sono separati l'uno dall'altro da una catena lineare di almeno tre atomi di carbonio o da una catena ramificata con almeno due atomi di carbonio tra gli atomi di ossigeno eterico, e con una quantità tale di altri composti formanti poliammidi, che la proporzione in peso del blocco polietereo corrisponde ad 8-60% (in peso) della intera poli-etero-poliammide.

La diammina presenta vantaggiosamente da 3 a 30 atomi di ossigeno eterico. Questi atomi di O sono vantaggiosamente separati l'uno dall'altro mediante una catena alifatica lineare, in particolare di 3-4 atomi di carbonio. Tuttavia non sono escluse catene carboniche alifatiche ramificate, cicloalifatiche ed aralifatiche tra gli atomi di ossigeno eterico.

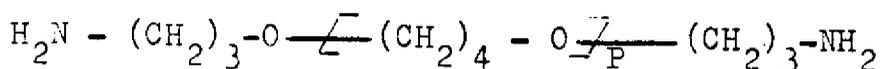
Di conseguenza, si preferiscono come diammine quella della formula:



in cui n rappresenta almeno 3, vantaggiosamente 3-4 e m rappresenta 3-30, e n entro la definizione può rappresentare le stesse grandezze o grandezze diverse.

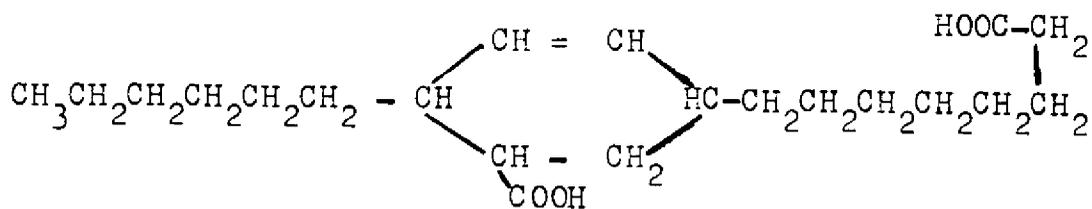
La produzione di queste diammine è conosciuta (per esempio DOS 27 49 972).

La diammina preferita è il miscuglio di diammine della formula I



noto sotto il nome di "bis-(3-amminopropil)-politetraidrofurano" della BASF, Ludwigshafen, Repubblica Federale Tedesca, nella quale formula p è 2-30, vantaggiosamente 6-30.

Come acidi bicarbossilici si preferiscono acido tereftalico, acido isoftalico, o miscugli di questi due acidi. Se si è anche affermato bene un miscuglio commerciale di acidi grassi dimerizzati con 36 atomi di carbonio, essendo ottenibili quei prodotti in commercio sotto il nome di "EMPOL Dimer and Trimer Acids" (Unilever, Emery, Paesi Bassi), nonché l'acido bicarbossilico della formula II



chiamato "Diacid 1550" della ditta Westvaco, Charleston, Stati Uniti d'America.

Come ulteriori composti formanti poliammidi vengono presi in considerazione gli usuali monomeri di nylon (eventualmente anche oligomeri e precondensati di nylon) o derivati di questi monomeri, in particolare caprolattame, laurolattame, acido 11-ammino-undecanico, ecc.

La policondensazione viene effettuata in maniera usuale. Per questo scopo i composti di partenza secondo la definizione vengono ad esempio trasformati contemporaneamente ottenendosi polimeri a blocchi.

Nelle polietere-poliammidi della presente invenzione sono presenti catene poliammidiche di tipo usuale (si tratta qui vantaggiosamente di blocchi di omopoliammide; ma sono anche possibili e consentite copoliammidi (oltre a blocchi polietericici con 3-30 atomi di ossigeno eterico).

Le polietere poliammidi della presente invenzione manifestano ora sorprendentemente l'elevato punto di fusione e la resistenza agli agenti chimici tipica delle omopoliammidi da un lato, nonché in larga misura la flessibilità di elastomeri, per esempio della gomma, degli uretani termoplastici, dei poli-

esteri termoplastici, dei polimeri a blocchi di butadiene-stirolo, etc., d'altra parte.

I seguenti esempi serviranno a chiarire l'invenzione.

ESEMPIO 1

In una autoclave della capacità di 20 l si fondono 1,135 kg di bis-(3-amminopropilico)-politetraidrofurano (peso molecolare circa 800) con 0,8 kg di un acido grasso dimerizzato (EMPOL 1010 della Unilever, EMERY) ed il 5,8 kg di caprolattame. In una fase sotto pressione di un'ora a 260°C si raggiunge una pressione di 16-20 atmosfere. Successivamente si decomprime a 260°C entro un'ora e dopo di ciò si degasa per 5 ore a 260°C. Mediante estrusione della fusione in acqua e successiva granulazione si può isolare il prodotto grezzo. Questo può essere iniettato senza difficoltà per dare provini o altri componenti, o essere estruso in tubi.

Esempio di confronto

Al posto del bis-(3-amminopropil)-politetraidrofurano si impiega la quantità equivalente di esametildiammina e si procede per il resto nella stessa maniera come indicato.

Le proprietà di questi due prodotti sono riepilogate nella tabella.

ESEMPI 2 e 3

In una autoclave della capacità di 20 l si fondono 2,00 kg di bis-(3-amminopropil)-politetraidrofurano (peso molecolare circa 300) con 0,41 kg di acido tereftalico (esempio 2) e rispettivamente 0,41 kg di acido isoftalico (esempio 3) nonché 5,6 kg di caprolattame. In una fase sotto pressione di una ora a 260°C si raggiunge una pressione di 20 atmosfere. Successivamente si decomprime entro un'ora a 260°C e poi si degasa durante 7 ore sotto corrente di azoto. La fusione viene estrusa in acqua, granulata, estratta con acqua ed essiccata. I prodotti grezzi ottenuti secondo questi esempi possono essere iniettati senza difficoltà per dare provini o altri componenti, o estrusi in tubi.

Le proprietà di questi due prodotti sono riepilogate nella tabella.

ESEMPIO 4

In un apparecchio di dissoluzione riscaldato con vapore saturo ad 11 atmosfere si fondono 6,5 kg di bis-(3-amminopropil)-politetraidrofurano (peso molecolare circa 300), 4,55 kg di un acido grasso dimezzato (EMPOL 1010 della Unilever, Emery) e 17 kg di lauril-lattame. La fusione viene estrusa attraverso un filtro in una autoclave da 50 l e sottoposta

ad una fase sotto pressione di 15-20 atmosfere durante 6 ore e a 290°C. Si espande poi entro un'ora a 290°C ed in questo modo si riduce la temperatura a 270°C e successivamente si degasa sotto una leggera corrente di azoto, fino a raggiungere la desiderata viscosità della fusione. Mediante estrusione della fusione in acqua e successiva granulazione, si ottiene un granulato grezzo il quale può essere iniettato senza difficoltà in provini di ogni genere ed altri componenti, o estruso in tubi.

Prova di confronto

Al posto di bis-(3-amminopropil)-politetraidrofurano si adopera esametilen-diammina in quantità equivalente.

Le proprietà di questi due prodotti sono riepilogate nella tabella.

ESEMPIO 5

In un apparecchio di dissoluzione scaldato con vapore saturo a 12 atmosfere si fondono 3,17 kg di bis-(3-amminopropil)-politetraidrofurano (peso molecolare circa 800), 2,32 kg di un acido grasso dimerizzato (EMPOL 1010 della Unilever, Emery) e 30,6 kg di lauril-caprolattame. Si estrude la fusione attraverso un filtro in una autoclave da 50 kg. In una fase sotto pressione di 6 ore a 290°C si raggiunge una

pressione di 20 atmosfere. Successivamente si decomprime entro un'ora con riduzione della temperatura a 270°C e poi si degasa per due ore e mezza sotto corrente d'azoto, fino a raggiungere la desiderata viscosità della fusione. Mediante estrusione della fusione in acqua, o successiva granulazione si ottiene un granulato grezzo il quale può essere iniettato senza difficoltà in provini di ogni genere ed altri componenti, o estruso in tubi.

Le proprietà di questo prodotto sono riepilogate nella tabella.

(segue tabella)

TABELLA

Norma della prova unità DIN	Esempio	Esempio 1	Esempio di confronto	Es. 2	Es.3	Es.4	Esempio di confronto	Es.5
resilienza su provino intagliato a secco, DIN 53453	kJ/m^2	senza frattura	10	senza frattura	senza frattura	senza frattura		17,3
resilienza normale a secco, DIN 53453	kJ/m^2	senza frattura	senza frattura	senza frattura	senza frattura	senza frattura		senza frattura
sollecitazione di flessione al limite, DIN 53452	N/mm^2	20		34	29	16		35
modulo di flessione a secco E, DIN 53452	N/mm^2	265		575	629	250		390
valore massimo del punto di fusione da DTA	$^{\circ}\text{C}$	210	199	207	207	158	126	176
punto di solidificazione da DTA	$^{\circ}\text{C}$	158	152	151	150	127	71	138

DTA = analisi termica differenziale

Esempi 6-22

Produzione delle polietere-poliammidi della presente invenzione.

La produzione delle polietere-poliammidi è stata effettuata, a seconda della grandezza della carica, in una autoclave a pressione da 20 litri (carica di 8 Kg) o rispettivamente in una autoclave a pressione da 100 litri (carica di 40 Kg) secondo procedimenti usuali per le poliammidi. Oltre al materiale di impiego per il blocco poliamidico menzionato nella tabella 2, furono impiegate polietere-diammina ed acido bicarbossilico in quantità equivalenti. Per il blocco poliamidico fu impiegato lauril-lattame (per la poliamide 12), caprolattame (per la poliamide 6), sale AH (sale di acido adipico ed esametilendiammina) (per la poliamide 66) o rispettivamente sale 69 (per la poliamide 69). La polietere-diammina può essere aggiunta sia prima che dopo la fase di compressione. Dopo la fase di compressione si degasò per otto ore a 250-270°C. Successivamente la massa fusa viene estratta in acqua e il cordone fu granulato.

Esempi 6-9

La produzione avvenne come descritto sopra, scegliendo una fase di compressione di 18-22 bar a 290°C durante sei ore.

Esempi 10-12

La produzione ebbe luogo come descritto sopra, scegliendo una fase di compressione di 15 bar a 260°C durante un'ora.

Esempi 13-22

La produzione ebbe luogo come descritto precedentemente, scegliendo una fase di compressione di 15 bar a 260°C durante un'ora. Il granulato grezzo fu inoltre estratto con acqua.

Il granulato ottenuto dagli esempi 6-22 fu essiccato in condizioni usuali per le poliammidi. Fu possibile trasformarlo successivamente senza difficoltà in provini, sui quali furono misurati i valori indicati nella tabella 2.

Nella seguente tabella 2:

(1) PTHF 750 significa bis-(3-amminopropil)-politetraidrofurano con un peso molecolare medio di 750.

JEFFAMINE[®] D 400 significa poliossipropilendiammina a peso molecolare medio 400 della ditta Jefferson Chemical Comp. Inc., Houston, Texas, USA

(2), (3) Sollecitazione di flessione limite e rispettivamente modulo E di flessione secondo DIN 53452, misurate su travi DIN piccole (immagazzinate a 23°C/50% di umidità relativa).

..... (4) Punto di fusione massimo mediante DTA
(Differential Thermal Analysis = analisi termica dif-
ferenziale)

..... (5) Vedi nell'esempio 1
..... PA significa poliammide
..... (segue tabella)

Tabella 2

Es.	Blocco di PA PA	% in	Polietero- diammina (1)	Acido bicar- bossilico	Carica Kg	Solledi- tazione di fles- sione li- mite N/ mm ² (2)	Modulo E di fles- sione N/mm ² (3)	Punto di fusione °C (4)	Aspetto
6	12	66	PTHF 750	diacido dodecanico	8	21	310	163	translucido
7	12	50	"	EMPOL 1010 ⁽⁵⁾	40	11	146	149	"
8	12	70	JERRAMINE D400	"	40	21	300	159	"
9	12	80	"	"	8	25	425	170	"
10	69	62	PTHF 750	acido azelaico	8	23	366	203	"
11	69	54	"	EMPOL 1010	8	17	262	193	"
12	66	59	"	"	40	18	308	253	non trasparente
13	6	70	"	acido adipico	8	20	313	206	translucido
14	6	60	"	EMPOL 1010	40	15	187	212	"
15	6	70	JEFFAMINE D400	"	8	23	365		"
16	6	60	"	"	8	15	234		"
17	6	50	"	"	8	11	169		"
18	6	70	"	acido tereftalico	8	24	415	207	"
19	6	65	"	"	8	18	353		trasparente
20	6	60	"	"	8	17	262		"
21	6	80	"	acido adipico	8	32	561		translucido
22	6	70	"	"	8	23	354		"

RIVENDICAZIONI

1. Polietere-poliammidi caratterizzate dal fatto di essere ottenute mediante policondensazione di una diammina con la quantità circa equivalente di un acido dicarbossilico, la diammina contenendo un blocco polietereo il quale presenta almeno 3 atomi di ossigeno eterico, ed in cui questi atomi di ossigeno eterico sono separati l'uno dall'altro da una catena lineare di almeno tre atomi di carbonio o da una catena ramificata con almeno due atomi di carbonio tra gli atomi di ossigeno eterico, e con una quantità tale di ulteriori composti formanti poliammide che la proporzione in peso del blocco polietereo corrisponda ad 8-60% (in peso) della intera polietere-poliammide.

2. Polietere-poliammidi secondo la rivendicazione 1, caratterizzate dal fatto che la diammina contiene 6-19 atomi di ossigeno eterico.

3. Polietere-poliammidi secondo la rivendicazione 2, caratterizzate dal fatto che gli atomi di ossigeno eterico sono separati l'uno dall'altro da una catena lineare di 3-4 atomi di carbonio.

4. Polietere-poliammidi secondo la rivendicazione 3, caratterizzate dal fatto di adoperare come diammina un composto della formula I:

4,934/80

(Stemma)

CONFEDERAZIONE SVIZZERA

ATTESTAZIONE

-"-"-"-"

Gli uniti documenti sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto specificata nella pagina seguente.

Berna, 30 Gennaio 1980

-"-"-"-"-"

Ufficio Federale della Proprietà

Intellettuale

Il capo di sezione

F.to:

Blaser

(SIGILLO)

-"-"-"-"-"

Classe provvisoria: C08G

Domanda di brevetto No. 1 866/79-1

Richiedente: Inventa AG für Forschung

und Patentverwertung Zürich

Beckenhofstrasse 16

8006 Zurigo - Svizzera

Titolo: POLIETERE-POLIAMMIDI

Data della domanda: 26 Febbraio 1979

Priorità: --

Riferimento: OZ - 549

-"-"-"-"-"-"-"-"

OZ-549

"
INVENTA AG für Forschung und Patentverwertung Zürich,
Zurigo

-"-"-"-"-"-"-"-"

"Polietero-poliammidi"

-"-"-"-"-"-"-"-"

RIASSUNTO

Polietero-poliammidi che contengono almeno un blocco polieterico. Questo blocco presenta da 3 a 30 atomi di ossigeno eterico separati l'uno dall'altro mediante una catena di C costituita da almeno 3 atomi di C, nel caso che la catena C sia lineare, e di almeno due atomi di C nel caso che la catena C sia ramificata. Queste polietero-poliammidi trovano impiego per la produzione di oggetti flessibili ottenuti da stampaggio per iniezione, di tubi flessibili, fogli e fili elastomeri.

-"-"-"-"-"-"-"-"

DESCRIZIONE

-"-"-"-"-"

-"-"-"-"-"-"-"-"

La presente invenzione si riferisce a nuove polietero-poliammidi, le quali contengono almeno un

blocco polieterico, nonché un procedimento per la loro produzione.

E' noto che omopoliammidi dotate di elevata rigidità, alto punto di fusione ed elevato grado di cristallinità possono essere trasformate mediante copolimerizzazione in modo da realizzare una determinata flessibilità. Copoliammidi del genere presentano tuttavia, al contrario della omopoliammide, punti di fusione sensibilmente abbassata e ridotta cristallinità e stabilità agli agenti chimici. Inoltre la lavorabilità viene sensibilmente peggiorata (sformabilità) a seguito della cristallinità e della velocità di cristallizzazione fortemente ridotte, ciò che rende difficile o impossibile la lavorabilità di queste poliammidi nel procedimento di stampaggio ad iniezione durante l'estrusione o durante la filatura per dare monofili e fili. Queste copoliammidi vengono di conseguenza impiegate principalmente come adesivi (confrontare per esempio DOS 2.445.167).

Oltre ai polimeri rigidi e duri con elevato modulo E e buona stabilità intrinseca, hanno grande interesse per i campi della tecnica più svariati anche prodotti flessibili, resistenti alla temperatura ed agli agenti chimici. Questi polimeri flessibili vengono impiegati per esempio nella produzione di nastri tra-

sportatori per le applicazioni più svariate, per
cerniere e per supporti e rinforzi infrangibili che
cedono sotto sollecitazione d'urto. Inoltre i poli-
meri flessibili resistenti ai colpi a freddo per arti-
coli per sport invernali, per esempio per la produzio-
ne di gusci per calzature da sci, bastoncini da slalom,
etc. Tubi flessibili e manichette trovano impiego
nell'industria automobilistica come tubazioni per
olio, benzina e condizionamento aria. Si conoscono
esempi di applicazione anche nella industria aeronau-
tica e delle costruzioni navali. Problemi speciali
nella industria dei prodotti alimentari trovano anche
essi sempre più frequentemente una soluzione con tubi
di polimeri flessibili. Il fabbisogno di fogli in questo
ed in altri settori è parimenti grande. Per tutte que-
ste applicazioni esiste una forte richiesta di prodot-
ti esenti da plastificanti, principalmente nel setto-
re medico ed in quello dei prodotti alimentari. Molti
di questi polimeri, come anche gomma del tipo usuale,
non possono essere presi in considerazione in moltissi-
mi casi per motivi di tecnica di lavorazione (vulca-
nizzazione nella forma, cattiva sformabilità, impossi-
bilità di stampaggio per iniezione o estrusione) e
a causa della insufficiente resistenza nei confronti
di agenti chimici e a causa della mancanza di traspa-

renza. Di conseguenza si impiegano oggi in numero crescente polimeri termoplastici. I poliesteri e poliuretani termoplastici flessibili commerciali sono tuttavia caratterizzati da una intera serie di proprietà sfavorevoli. L'impiego di poliesteri termoplastici viene limitato dalla insufficiente resistenza alla idrolisi e dalla mancanza di trasparenza; i poliuretani termoplastici spesso non possono essere presi in considerazione a causa della temperatura di applicazione limitata. Inoltre, i poliesteri e poliuretani termoplastici sono troppo costosi per molte applicazioni.

E' ora noto che si possono modificare poliammidi mediante incorporamento di blocchi polieterici, in modo da poter realizzare proprietà specifiche. Queste poliammidi modificate vengono chiamate polieteri-poliammidi. Così la colorabilità (brevetto inglese no. 565 350) e l'assorbimento di umidità vengono aumentati e la carica elettrostatica (domanda di brevetto giapponese 73 32610, brevetto statunitense no. 3 843 609) vengono ridotti. Nel DOS 1 720 699 vengono descritte poliammidi le quali devono essere solubili in solventi organici polari; polieteri-poliammidi idrosolubili sono descritte nel brevetto degli Stati Uniti no. 3.882.090. Grazie a queste proprietà questi prodotti trovano già oggi una certa applicazione. Non

si conoscono fino ad oggi materiali termoplastici flessibili a base di polietere-poliammide, lavorabili termoplasticamente e di elevato valore, che al contrario dei prodotti sopra descritti possiedano buona resistenza agli agenti chimici ed ai solventi e soltanto una modesta capacità di assorbire acqua.

Si è riusciti ora sorprendentemente, mediante definizione specifica del numero di gruppi eterici da un lato e mediante la distanza tra i singoli gruppi eterici (ossia della catena carbonica tra i singoli atomi di ossigeno eterico) d'altra parte, eliminare le influenze indesiderabili per materiali termoplastici dei gruppi eterici nella poliammide e di conseguenza mettere a punto un nuovo tipo di polietere/poliammide, che si distingue per le seguenti proprietà straordinarie già menzionate:

elevata flessibilità con buona stabilità alla temperatura, buona capacità di ripristino buon recupero dalla pressoflessione, elevato punto di fusione, resistenza agli agenti chimici, ai solventi organici, agli olii minerali ed ai carburanti nonché nei confronti di solventi aggressivi, per esempio $ZnCl_2$, elevata resilienza normale su provino intagliato anche a basse temperature. Inoltre il materiale può essere lavorato senza difficoltà mediante stampaggio ad iniezione

o estrusione per dare strutture come parti stampate ad iniezione, manichette, profilati, fogli, monofili o fili di aspetto da traslucido a trastrasparente.

Oggetto della presente invenzione è di conseguenza una polietere-poliammide lavorabile termoplasticamente, la quale si differenzia dai polimeri precedentemente conosciuti e descritti sopra per le proprietà menzionate precedentemente. Vanno messe in rilievo particolarmente la spiccata flessibilità, la buona capacità di recupero elastico e le resilienze sorprendentemente elevate sia ordinaria che su provino intagliato anche a temperature basse ed in condizione lavorata di recente. La lavorabilità eccellente ad alte temperature consente l'impiego di polietere-poliammidi della presente invenzione per produrre articoli stampati per iniezione di ogni tipo nonché per prodotti di estrusione come tubi, profilati e fogli. Inoltre la polietere-poliammide della presente invenzione può essere impiegata anche come materiale di rivestimento (per esempio sinterizzazione in forma di polvere). La straordinaria capacità di estrusione rende inoltre possibile l'incorporamento senza difficoltà di additivi ed ausiliari come per esempio stabilizzanti, ausiliari di lavorazione, pigmenti, cariche, fibre di vetro, additivi ignifuganti,

etc. Si possono inoltre produrre anche fili elastici flessibili di elevata resistenza ed alta elasticità.

Corrispondentemente alla presente invenzione riguarda polietere-poliammidi che contengono almeno un blocco polieterico e che sono caratterizzate dal fatto che il blocco polieterico contiene almeno 3 atomi di ossigeno eterico, gli atomi di ossigeno eterico essendo separati l'uno dall'altro da una catena lineare di almeno tre atomi di carbonio o da una catena ramificata con almeno due atomi di carbonio fra gli atomi di ossigeno eterico, in cui la proporzione in peso del blocco polieterico corrispondente ad 8-60% (in peso) riferito al peso complessivo del blocco polieterico.

Queste polietere-poliammidi vengono ottenute mediante policondensazione di una diammina con la quantità circa equivalente di un acido bicarbosilico, almeno uno di questi composti contenendo un blocco polieterico il quale presenta almeno tre atomi di ossigeno eterico, ed in cui gli atomi di ossigeno eterico sono separati l'uno dall'altro da una catena anulare di almeno 3 atomi di carbonio o da una catena ramificata con almeno 2 atomi di carbonio fra gli atomi di ossigeno eterico e una quantità tale di ulteriori composti formanti poliammidi che la proporzione in peso del blocco polieterico corrisponde

a 8-60% (in peso) della polietere-poliamide complessiva, Preferibilmente il blocco polietereo si trova nella diammina.

La diammina presenta vantaggiosamente da 6 a 30 atomi di ossigeno eterico. Questi atomi di O sono vantaggiosamente separati l'uno dall'altro mediante una catena alifatica lineare, in particolare di 3-4 atomi di carbonio. Tuttavia, non sono escluse catene carboniche alifatiche ramificate, cicloalifatiche ed aralifatiche fra gli atomi di ossigeno eterico.

Di conseguenza, si preferiscono come diammine quella della formula:

(segue formula)

chiamato "Diacid 1550" della ditta Westvaco, Charleston, Stati Uniti d'America.

Come ulteriori composti formanti poliammidi vengono presi in considerazione gli usuali monomeri di nylon (eventualmente anche oligomeri e precondensati di nylon) o derivati di questi monomeri, in particolare caprolattame, laurolattame (ossia acido 11-amminoundecanico).

La policondensazione viene effettuata in maniera usuale. Per questo scopo i composti di partenza secondo la definizione vengono vantaggiosamente condensati nello stesso tempo, formandosi polimeri a blocchi. E' tuttavia anche possibile policondensare dapprima le diammine con gli acidi dicarbossilici e far reagire ulteriormente il prodotto ottenuto con gli altri monomeri formanti poliammidi o uno oligomero o un precondensato del medesimo, ciò che conduce sempre a polimeri a blocchi.

Nelle polietere-poliammidi della presente invenzione sono presenti catene poliammidiche di tipo usuale (si tratta qui vantaggiosamente di blocchi di omopoliammide; ma sono anche possibili e consentite copoliammidi (oltre a blocchi polietericici con 3-30 atomi di ossigeno eterico).

Le polietere poliammidi della presente inven-

zione manifestano ora sorprendentemente l'elevato punto di fusione e la resistenza agli agenti chimici tipica delle omopoliammidi da un lato, nonché in larga misura la flessibilità di elastomeri, per esempio della gomma, degli uretani termoplastici, dei poliesteri termoplastici, dei polimeri a blocchi di butadiene-stirolo, etc., dall'altra parte.

I seguenti esempi serviranno a chiarire l'invenzione.

ESEMPIO 1

In una autoclave della capacità di 20 kg si fondono 1,135 kg di bis-(3-amminopropilico)-politetraidrofurano (peso molecolare circa 800) con 0,8 kg di un acido grasso dimerizzato (EMPOL 1010 della Unilever, EMERY) ed il 5,8 kg di caprolattame. In una fase sotto pressione di un'ora a 260°C si raggiunge una pressione di 18-20 atmosfere. Successivamente si decomprime a 260°C entro un'ora e dopo di ciò si degasa per 5 ore a 260°C. Mediante estrusione della fusione in acqua e successiva granulazione si può isolare il prodotto grezzo. Questo può essere iniettato senza difficoltà per dare provini o altri componenti, o essere estruso in tubi.

Esempio di confronto

Al posto del bis-(3-amminopropil)-poli-

tetraidrofurano si impiega la quantità equivalente di esametilendiammina e si procede per il resto nella stessa maniera come indicato.

Le proprietà di questi due prodotti sono riepilogate nella tabella.

ESEMPI 2 e 3

In una autoclave della capacità di 20 kg si fondono 2,00 kg di bis-(3-amminopropil)-politetraidrofurano (peso molecolare circa 800) con 0,41 kg di acido tereftalico (esempio 2) e rispettivamente 0,41 kg di acido isoftalico (esempio 3) nonchè 5,6 kg di caprolattame. In una fase sotto pressione di una ora a 260°C si raggiunge una pressione di 20 atmosfere. Successivamente si decomprime entro un'ora a 260°C e poi si degasa durante 7 ore sotto corrente di azoto. La fusione viene estrusa in acqua, granulata, estratta con acqua ed essiccata. I prodotti grezzi ottenuti secondo questi esempi possono essere iniettati senza difficoltà per dare provini o altri componenti, o estrusi in tubi.

Le proprietà di questi due prodotti sono riepilogate nella tabella.

ESEMPIO 4

In un apparecchio di dissoluzione riscaldato con vapore saturo ad 11 atmosfere si fondono 6,5 kg di

bis-(3-amminopropil)-politetraidrofuranò (peso molecolare circa 800), 4,55 kg di un acido grasso dimezzato (EMPOL 1010 della Unilever, Emery) e 17 kg di lauril-lattame. La fusione viene estrusa attraverso un filtro in una autoclave da 50 kg e sottoposta ad una fase sotto pressione di 15-20 atmosfere durante 6 ore e a 290°C. Si degasa poi entro un'ora a 290°C ed in questo modo si riduce la temperatura a 270°C e successivamente si degasa sotto una leggera corrente di azoto, fino a raggiungere la desiderata viscosità della fusione. Mediante estrusione della fusione in acqua e successiva granulazione, si ottiene un granulato grezzo il quale può essere iniettato senza difficoltà in provini di ogni genere ed altri componenti, o estruso in tubi.

Prova di confronto

Al posto di bis-(3-amminopropil)-politetraidrofuranò si adopera esameten-diammina in quantità equivalente.

Le proprietà di questi due prodotti sono riepilogate nella tabella.

ESEMPIO 5

In un apparecchio di dissoluzione scaldato con vapore saturo a 12 atmosfere si fondono 3,17 kg di bis-(3-amminopropil)-politetraidrofuranò (peso mole-

colare circa 800), 2,32 kg di un acido grasso dimerizzato (EMPOL 1010 della Unilever, Emery) e 30,6 kg di lauril-caprolattame. Si estrude la fusione attraverso un filtro in una autoclave da 50 kg. In una fase sotto pressione di 6 ore a 290°C si raggiunge una pressione di 20 atmosfere. Successivamente si decomprime entro un'ora con riduzione della temperatura a 270°C e poi si degasa per due ore e mezza sotto corrente d'azoto, fino a raggiungere la desiderata viscosità della fusione. Mediante estrusione della fusione in acqua, o successiva granulazione si ottiene un granulato grezzo il quale può essere iniettato senza difficoltà in provini di ogni genere ed altri componenti, o estruso in tubi.

Le proprietà di questo prodotto sono riepilogate nella tabella.

(segue tabella)

TABELLA

Norma della prova unità DIN	Esempio	Esempio 1	Esempio di confronto	Es. 2	Es.3	Es.4	Esempio di confronto	Es.5
resilienza su provino intagliato a secco, DIN 53453	kJ/m^2	senza frattura	10	senza frattura	senza frattura	senza frattura		17,3
resilienza normale a secco, DIN 53453	kJ/m^2	senza frattura	senza frattura	senza frattura	senza frattura	senza frattura		senza frattura
sollecitazione di flessione al limite, DIN 53452	N/mm^2	20		34	29	16		35
modulo di flessione a secco E, DIN 53452	N/mm^2	265		575	629	250		390
valore massimo del punto di fusione da DTA	$^{\circ}\text{C}$	210	199	207	207	158	126	176
punto di solidificazione da DTA	$^{\circ}\text{C}$	158	152	151	150	127	71	138

DTA = analisi termica differenziale

RIVENDICAZIONI

1. Polietere-poliammidi le quali contengono almeno un blocco polietereo, caratterizzate dal fatto che il blocco polietereo contiene almeno tre atomi di ossigeno eterico, questi atomi di ossigeno eterico essendo separati l'uno dall'altro da una catena lineare di almeno tre atomi di carbonio o da una catena ramificata con almeno due atomi di carbonio fra gli atomi di ossigeno eterico, ed in cui la proporzione in peso del blocco polietereo corrisponde a 8-60% (in peso), riferito al peso complessivo della polietere-poliammide.

2. Polietere-poliammidi secondo la rivendicazione 1, caratterizzate dal fatto di essere ottenute mediante policondensazione di una diammina con la quantità circa equivalente di acido bicarbossilico, la diammina contenendo un blocco polietereo il quale presenta almeno 3 atomi di ossigeno eterico, ed in cui questi atomi di ossigeno eterico sono separati l'uno dall'altro da una catena lineare di almeno tre atomi di carbonio o da una catena ramificata con almeno due atomi di carbonio, tra gli atomi di ossigeno eterico, e con una quantità tale di ulteriori composti formanti poliammide che la proporzione in peso del blocco polietereo, corrisponda ad 8-60 %

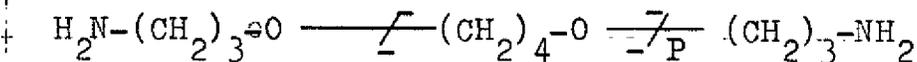
(in peso) della intera polietere-poliammide.

3. Polietere-poliammidi secondo la rivendicazione 2, caratterizzate dal fatto che il blocco polietereo è contenuto nella diammina.

4. Polietere-poliammidi secondo la rivendicazione 3, caratterizzate dal fatto che la diammina contiene 6-19 atomi di ossigeno eterico.

5. Polietere-poliammidi secondo la rivendicazione 4, caratterizzate dal fatto che gli atomi di ossigeno eterico sono separati l'uno dall'altro da una catena lineare di 3-4 atomi di carbonio.

6. Polietere-poliammidi secondo la rivendicazione 5, caratterizzate dal fatto di adoperare come diammina un composto della formula: I:



in cui p rappresenta un numero da 2 a 30.

7. Polietere-poliammidi secondo la rivendicazione 1, caratterizzate dal fatto di impiegare come acido bicarbossilico acido tereftalico, acido isoftalico o un miscuglio di questi due acidi.

8. Polietere-poliammide secondo la rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto di adoperare come acido bicarbossilico un acido grasso dimerizzato, avente 36 atomi di carbonio.

9. Polietere-poliammide secondo la rivendicazione

ALLEGATO A

Rettifiche da apportare al testo della domanda di brevetto No. 47993-A/80 contenute in No. 13 postille chieste con istanza di rettifiche del **24 FEB 1984**

Postilla 1: pag. 1 riga 13 inserire "nonchè con ulteriori composti che formano poliammidi di modo che la parte in peso del blocco polieterico è tra l'8 ed il 60% in peso del poliammide polieterico complessivo" dopo "polieterico"

Postilla 2: pag. 1 riga 14 inserire "polieterico" prima di "presenta"

Postilla 3: pag. 5 riga 13 inserire "e malgrado tutto di mantenere completamente gli influssi positivi quali la flessibilità" dopo "poliammide"

Postilla 4: pag. 7 riga 18 sostituire "6" con "3"

Postilla 5: pag. 8 riga 3 sostituire "19" con "30"

Postilla 6: pag. 9 righe 7 e 8 sostituire "(ossia acido 11-amminoundecanico)" con ",acido 11-amminoundecanico, ecc."

Postilla 7: pag. 9 righe 11 e 12 inserire "ad esempio trasformati contemporaneamente ottenendosi" al posto di "vantaggiosamente condensati nello stesso tempo formandosi"

Postilla 8: pag. 9 cancellare le righe 13-18

Postilla 9: pag. 10 riga 11 sostituire "Kg" con "l"

Postilla 10: pag. 11 riga 7 sostituire "Kg" con "l"

Postilla 11: pag. 12 riga 5 sostituire "Kg" con "l"

Postilla 12: pag. 12 riga 7 inserire "espande" al
posto di "degasa"

Postilla 13: pag. 15 prima delle rivendicazioni in-
serire i seguenti nuovi esempi da 6 a 22.

Esempi 6-22

Produzione delle polietere-poliammidi della presen-
te invenzione.

La produzione delle polietere-poliammidi
è stata effettuata, a seconda della grandezza della
carica, in una autoclave a pressione da 20 litri (ca-
rica di 8 Kg) o rispettivamente in una autoclave a
pressione da 100 litri (carica di 40 Kg) secondo pro-
cedimenti usuali per le poliammidi. Oltre al materia-
le di impiego per il blocco poliamidico menzionato
nella tabella 2, furono impiegate polietere-diammina
ed acido bicarbossilico in quantità equivalenti. Per
il blocco poliamidico fu impiegato lauril-lattame
(per la poliamide 12), caprolattame (per la poliam-
mide 6), sale AH (sale di acido adipico ed esameten-
diammina) (per la poliamide 66) o rispettivamente sa-
le 69 (per la poliamide 69). La polietere-diammina

può essere aggiunta sia prima che dopo la fase di compressione. Dopo la fase di compressione si degasò per otto ore a 250-270°C. Successivamente la massa fusa viene estratta in acqua e il cordone fu granulato.

Esempi 6-9

La produzione avvenne come descritto sopra, scegliendo una fase di compressione di 18-22 bar a 290°C durante sei ore.

Esempi 10-12

La produzione ebbe luogo come descritto sopra, scegliendo una fase di compressione di 15 bar a 260°C durante un'ora.

Esempi 13-22

La produzione ebbe luogo come descritto precedentemente, scegliendo una fase di compressione di 15 bar a 260°C durante un'ora. Il granulato grezzo fu inoltre estratto con acqua.

Il granulato ottenuto dagli esempi 6-22 fu essiccato in condizioni usuali per le poliammidi. Fu possibile trasformarlo successivamente senza difficoltà in provini, sui quali furono misurati i valori indicati nella tabella 2.

Nella seguente tabella 2:

(1) PTHF 750 significa bis-(3-amminopropil)-politetraidrofurano con un peso molecolare medio di

750.

JEFFAMINE[®] D 400 significa polioossipropilen-

diammina a peso molecolare medio 400 della ditta

Jefferson Chemical Comp. Inc., Houston, Texas, USA

(2), (3) Sollecitazione di flessione limi-
te e rispettivamente modulo E di flessione secondo
DIN 53452, misurate su travi DIN piccole (immagazzi-
nate a 23°C/50% di umidità relativa).

(4) Punto di fusione massimo mediante DTA
(Differential Thermal Analysis = analisi termica dif-
ferenziale)

(5) Vedi nell'esempio 1

PA significa poliammide

(segue tabella)

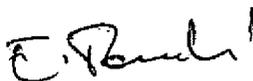
Tabella 2

Es.	Blocco di PA		Polietere- diammina (1)	Acido bicar- bossilico	Carica Kg	Solleciti- tazione di fles- sione li- mite N/ mm ² (2)	Modulo E di fles- sione N/mm ² (3)	Punto di fusione °C (4)	Aspetto
6	12	66	PTHF 750	diacido dodecanico	8	21	310	163	traslucido
7	12	50	"	EMPOL 1010 ⁽⁵⁾	40	11	146	149	"
8	12	70	JERRAMINE D400	"	40	21	300	159	"
9	12	80	"	"	8	25	425	170	"
10	69	62	PTHF 750	acido azelaico	8	23	366	203	"
11	69	54	"	EMPOL 1010	8	17	262	193	"
12	66	59	"	"	40	18	308	253	non trasparente
13	6	70	"	acido adipico	8	20	313	206	traslucido
14	6	60	"	EMPOL 1010	40	15	187	212	"
15	6	70	JEFFAMINE D400	"	8	23	365		"
16	6	60	"	"	8	15	234		"
17	6	50	"	"	8	11	169		"
18	6	70	"	acido tereftalico	8	24	415	207	"
19	6	65	"	"	8	18	353		trasparente
20	6	60	"	"	8	17	262		"
21	6	80	"	acido adipico	8	32	561		traslucido
22	6	70	"	"	8	23	354		"

Roma, 24 FEB 1984

p.p.: INVENTA AG FÜR FORSCHUNG UND PATENTVERWERTUNG
ING. BARZANO' & ZANARDO ROMA S.p.A.

UN MANDATARIO



(Enrico Toschi)

ET/CJ/gr.5434



DESCRIZIONE

a corredo di una domanda di brevetto per invenzione dal titolo:

"Nuove polietere-poliammidi contenenti almeno un blocco polietereo, e procedimento per la loro produzione"

a nome: INVENTA AG für Forschung und Patentverwertung

 RIASSUNTO

Polieterepoliammidi, ottenute mediante policondensazione di una diammina con la quantità circa equivalente di un acido bicarbossilico, in cui la diammina contiene un blocco polietereo. Questo blocco presenta da 3 a 30 atomi di ossigeno eterico separati l'uno dall'altro mediante una catena di C costituita da almeno 3 atomi di C, nel caso che la catena C sia lineare, e di almeno due atomi di C nel caso che la catena C sia ramificata. Queste polietere-poliammidi trovano impiego per la produzione di oggetti flessibili ottenuti da stampaggio per iniezione, di tubi flessibili, fogli e fili elastomeri.

 DESCRIZIONE

La presente invenzione si riferisce a nuove polietere-poliammidi, le quali contengono almeno un

1 **VEDI
POSTILLA**

2 **VEDI
POSTILLA**

si conoscono fino ad oggi materiali termoplastici flessibili a base di polietere-poliammide, lavorabili termoplasticamente e di elevato valore, che al contrario dei prodotti sopra descritti possiedano buona resistenza agli agenti chimici ed ai solventi e soltanto una modesta capacità di assorbire acqua.

Si è riusciti ora sorprendentemente, mediante definizione specifica del numero di gruppi eterici da un lato e mediante la distanza tra i singoli gruppi eterici (ossia della catena carbonica tra i singoli atomi di ossigeno eterico) d'altra parte, eliminare le influenze indesiderabili per materiali termoplastici dei gruppi eterici nella poliammide e di conseguenza mettere a punto un nuovo tipo di polietere/poliammide, che si distingue per le seguenti proprietà straordinarie già menzionate:

elevata flessibilità con buona stabilità alla temperatura, buona capacità di ripristino buon recupero dalla pressoflessione, elevato punto di fusione, resistenza agli agenti chimici, ai solventi organici, agli olii minerali ed ai carburanti nonché nei confronti di solventi aggressivi, per esempio $ZnCl_2$, elevata resilienza normale su provino intagliato anche a basse temperature. Inoltre il materiale può essere lavorato senza difficoltà mediante stampaggio ad iniezione

**VEDI
POSTILLA
3**

etc. Si possono inoltre produrre anche fili elastici flessibili di elevata resistenza ed alta elasticità.

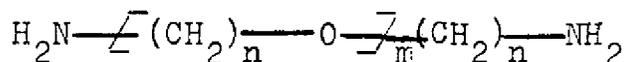
Di conseguenza, la presente invenzione riguarda polietere-poliammidi le quali vengono ottenute mediante policondensazione di una diammina con la quantità circa equivalente di un acido bicarbossilico, la diammina contenente un blocco polietereo, il quale presenta almeno tre atomi di ossigeno eterico, ed in cui questi atomi di ossigeno eterico sono separati l'uno dall'altro da una catena lineare di almeno tre atomi di carbonio o da una catena ramificata con almeno due atomi di carbonio tra gli atomi di ossigeno eterico, e con una quantità tale di altri composti formanti poliammidi, che la proporzione in peso del blocco polietereo corrisponde ad 8-60% (in peso) della intera poli-etero-poliammide.

La diammina presenta vantaggiosamente da 6 a 30 atomi di ossigeno eterico. Questi atomi di O sono vantaggiosamente separati l'uno dall'altro mediante una catena alifatica lineare, in particolare di 3-4 atomi di carbonio. Tuttavia non sono escluse catene carboniche alifatiche ramificate, cicloalifatiche ed aralifatiche tra gli atomi di ossigeno eterico.

Di conseguenza, si preferiscono come diammine quella della formula:

**VEDI
POSTILLA**

4



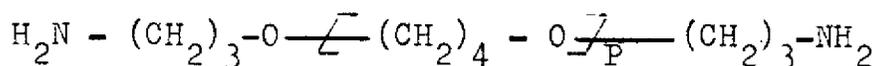
in cui n rappresenta almeno 3, vantaggiosamente 3-4 e m rappresenta 3-19, e n entro la definizione può rappresentare le stesse grandezze o grandezze diverse.

**VEDI
POSTILLA**

5

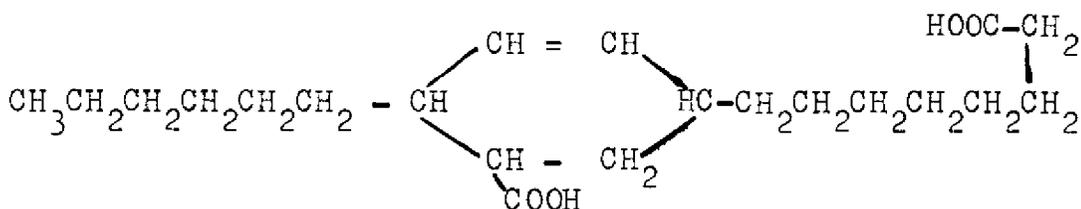
La produzione di queste diammine è conosciuta (per esempio DOS 27 49 972).

La diammina preferita è il miscuglio di diammine della formula I



noto sotto il nome di "bis-(3-amminopropil)-politetraidrofurano" della BASF, Ludwigshafen, Repubblica Federale Tedesca, nella quale formula p è 2-30, vantaggiosamente 6-30.

Come acidi bicarbossilici si preferiscono acido tereftalico, acido isoftalico, o miscugli di questi due acidi. Se si è anche affermato bene un miscuglio commerciale di acidi grassi dimerizzati con 36 atomi di carbonio, essendo ottenibili quei prodotti in commercio sotto il nome di "EMPOL Dimer and Trimer Acids" (Unilever, Emery, Paesi Bassi), nonché l'acido bicarbossilico della formula II



chiamato "Diacid 1550" della ditta Westvaco, Charleston, Stati Uniti d'America.

Come ulteriori composti formanti poliammidi vengono presi in considerazione gli usuali monomeri di nylon (eventualmente anche oligomeri e precondensati di nylon) o derivati di questi monomeri, in particolare caprolattame, laurolattame (ossia acido 11-amminoundecanico).

**VEDI
POSTILLA**

6

La policondensazione viene effettuata in maniera usuale. Per questo scopo i composti di partenza secondo la definizione vengono vantaggiosamente condensati nello stesso tempo, formandosi polimeri a blocchi. E' tuttavia anche possibile policondensare dapprima le diammine con gli acidi dicarbossilici e far reagire ulteriormente il prodotto ottenuto con gli altri monomeri formanti poliammidi o uno oligomero o un precondensato del medesimo, ciò che conduce sempre a polimeri a blocchi.

**VEDI
POSTILLA**

7

**VEDI
POSTILLA**

8

Nelle polietere-poliammidi della presente invenzione sono presenti catene poliammidiche di tipo usuale (si tratta qui vantaggiosamente di blocchi di omopoliammide; ma sono anche possibili e consentite copoliammidi (oltre a blocchi polietericici con 3-30 atomi di ossigeno eterico).

Le polietere poliammidi della presente inven-

zione manifestano ora sorprendentemente l'elevato punto di fusione e la resistenza agli agenti chimici tipica delle omopoliammidi da un lato, nonché in larga misura la flessibilità di elastomeri, per esempio della gomma, degli uretani termoplastici, dei poliesteri termoplastici, dei polimeri a blocchi di butadiene-stirolo, etc., d'altra parte.

I seguenti esempi serviranno a chiarire l'invenzione.

ESEMPIO 1

In una autoclave della capacità di 20 kg si fondono 1,135 kg di bis-(3-amminopropilico)-politetraidrofurano (peso molecolare circa 800) con 0,8 kg di un acido grasso dimerizzato (EMPOL 1010 della Unilever, EMERY) ed il 5,8 kg di caprolattame. In una fase sotto pressione di un'ora a 260°C si raggiunge una pressione di 18-20 atmosfere. Successivamente si decomprime a 260°C entro un'ora e dopo di ciò si degasa per 5 ore a 260°C. Mediante estrusione della fusione in acqua e successiva granulazione si può isolare il prodotto grezzo. Questo può essere iniettato senza difficoltà per dare provini o altri componenti, o essere estruso in tubi.

**VEDI
POSTILLA**

9

Esempio di confronto

Al posto del bis-(3-amminopropil)-poli-

tetraidrofurano si impiega la quantità equivalente di esametilendiammina e si procede per il resto nella stessa maniera come indicato.

Le proprietà di questi due prodotti sono riepilogate nella tabella.

ESEMPI 2 e 3

**VEDI
POSTILLA**

10

In una autoclave della capacità di 20 kg si fondono 2,00 kg di bis-(3-amminopropil)-politetraidrofurano (peso molecolare circa 800) con 0,41 kg di acido tereftalico (esempio 2) e rispettivamente 0,41 kg di acido isoftalico (esempio 3) nonché 5,6 kg di caprolattame. In una fase sotto pressione di una ora a 260°C si raggiunge una pressione di 20 atmosfere. Successivamente si decomprime entro un'ora a 260°C e poi si degasa durante 7 ore sotto corrente di azoto. La fusione viene estrusa in acqua, granulata, estratta con acqua ed essiccata. I prodotti grezzi ottenuti secondo questi esempi possono essere iniettati senza difficoltà per dare provini o altri componenti, o estrusi in tubi.

Le proprietà di questi due prodotti sono riepilogate nella tabella.

ESEMPIO 4

In un apparecchio di dissoluzione riscaldato con vapore saturo ad 11 atmosfere si fondono 6,5 kg di

bis-(3-amminopropil)-politetraidrofuranò (peso molecolare circa 800), 4,55 kg di un acido grasso dimezzato (EMPOL 1010 della Unilever, Emery) e 17 kg di lauril-lattame. La fusione viene estrusa attraverso un filtro in una autoclave da 50 kg e sottoposta ad una fase sotto pressione di 15-20 atmosfere durante 6 ore e a 290°C. Si degasa poi entro un'ora a 290°C ed in questo modo si riduce la temperatura a 270°C e successivamente si degasa sotto una leggera corrente di azoto, fino a raggiungere la desiderata viscosità della fusione. Mediante estrusione della fusione in acqua e successiva granulazione, si ottiene un granulato grezzo il quale può essere iniettato senza difficoltà in provini di ogni genere ed altri componenti, o estruso in tubi.

Prova di confronto

Al posto del bis-(3-amminopropil)-politetraidrofuranò si adopera esametilen-diammina in quantità equivalente.

Le proprietà di questi due prodotti sono riepilogate nella tabella.

ESEMPIO 5

In un apparecchio di dissoluzione scaldato con vapore saturo a 12 atmosfere si fondono 3,17 kg di bis-(3-amminopropil)-politetraidrofuranò (peso mole-

VEDI
POSTILLA

11

VEDI
POSTILLA

12

RIVENDICAZIONI

1. Polietere-poliammidi caratterizzate

dal fatto di essere ottenute mediante policondensazione di una diammina con la quantità circa equivalente di un acido dicarbossilico, la diammina contenendo un blocco polietereo il quale presenta almeno 3 atomi di ossigeno eterico, ed in cui questi atomi di ossigeno eterico sono separati l'uno dall'altro da una catena lineare di almeno tre atomi di carbonio o da una catena ramificata con almeno due atomi di carbonio tra gli atomi di ossigeno eterico, e con una quantità tale di ulteriori composti formanti poliammide che la proporzione in peso del blocco polietereo corrisponda ad 8-60% (in peso) della intera polietere-poliammide.

2. Polietere-poliammidi secondo la rivendicazione 1, caratterizzate dal fatto che la diammina contiene 6-19 atomi di ossigeno eterico.

3. Polietere-poliammidi secondo la rivendicazione 2, caratterizzate dal fatto che gli atomi di ossigeno eterico sono separati l'uno dall'altro da una catena lineare di 3-4 atomi di carbonio.

4. Polietere-poliammidi secondo la rivendicazione 3, caratterizzate dal fatto di adoperare come diammina un composto della formula I:

DESCRIZIONE

47993 A/80 OZ 549 A

a corredo di una domanda di brevetto per invenzione
dal titolo:

"Nuove polietere-poliammidi contenenti almeno un
blocco polieterico, e procedimento per la loro produ-
zione"

a nome: INVENTA AG für Forschung und Patentverwertung

RIASSUNTO

Polieterepoliammidi, ottenute mediante poli-
condensazione di una diammina con la quantità circa
equivalente di un acido bicarbossilico, in cui la
diammina contiene un blocco polieterico. Questo bloc-
co presenta da 3 a 30 atomi di ossigeno eterico sepa-
rati l'uno dall'altro mediante una catena di C costi-
tuita da almeno 3 atomi di C, nel caso che la catena
C sia lineare, e di almeno due atomi di C nel caso che
la catena C sia ramificata. Queste polietere-poliammi-
di trovano impiego per la produzione di oggetti fles-
sibili ottenuti da stampaggio per iniezione, di tubi
flessibili, fogli e fili elastomeri.

DESCRIZIONE

La presente invenzione si riferisce a nuove
polietere-poliammidi, le quali contengono almeno un

divisa
copie
X COPIE AUTENTICA
A



blocco polieterico, nonché un procedimento per la loro produzione.

E' noto che omopoliammidi dotate di elevata rigidità, alto punto di fusione ed elevato grado di cristallinità possono essere trasformate mediante copolimerizzazione in modo da realizzare una determinata flessibilità. Copoliammidi del genere presentano tuttavia, al contrario della omopoliammide, punti di fusione sensibilmente abbassata e ridotta cristallinità e stabilità agli agenti chimici. Inoltre la lavorabilità viene sensibilmente peggiorata (sformabilità) a seguito della cristallinità e della velocità di cristallizzazione fortemente ridotte, ciò che rende difficile o impossibile la lavorabilità di queste poliammidi nel procedimento di stampaggio ad iniezione durante l'estrusione o durante la filatura per dare monofili e fili. Queste copoliammidi vengono di conseguenza impiegate principalmente come adesivi (confrontare per esempio DOS 2.445.167).

Oltre ai polimeri rigidi e duri con elevato modulo E e buona stabilità intrinseca, hanno grande interesse per i campi della tecnica più svariati anche prodotti flessibili, resistenti alla temperatura ed agli agenti chimici. Questi polimeri flessibili vengono impiegati per esempio nella produzione di nastri tra-

sportatori per le applicazioni più svariate, per
cerniere e per supporti e rinforzi infrangibili che
cedono sotto sollecitazione d'urto. Inoltre i poli-
meri flessibili resistenti ai colpi a freddo per arti-
coli per sport invernali, per esempio per la produzio-
ne di gusci per calzature da sci, bastoncini da slalom,
etc. Tubi flessibili e manichette trovano impiego
nell'industria automobilistica come tubazioni per
olio, benzina e condizionamento aria. Si conoscono
esempi di applicazione anche nella industria aeronau-
tica e delle costruzioni navali. Problemi speciali
nella industria dei prodotti alimentari trovano anche
essi sempre più frequentemente una soluzione con tubi
di polimeri flessibili. Il fabbisogno di fogli in questo
ed in altri settori è parimenti grande. Per tutte que-
ste applicazioni esiste una forte richiesta di prodot-
ti esenti da plastificanti, principalmente nel setto-
re medico ed in quello dei prodotti alimentari. Molti
di questi polimeri, come anche gomma del tipo usuale,
non possono essere presi in considerazione in moltissi-
mi casi per motivi di tecnica di lavorazione (vulca-
nizzazione nella forma, cattiva sformabilità, impossi-
bilità di stampaggio per iniezione o estrusione) e
a causa della insufficiente resistenza nei confronti
di agenti chimici e a causa della mancanza di traspa-

renza. Di conseguenza si impiegano oggi in numero crescente polimeri termoplastici. I poliesteri e poliuretani termoplastici flessibili commerciali sono tuttavia caratterizzati da una intera serie di proprietà sfavorevoli. L'impiego di poliesteri termoplastici viene limitato dalla insufficiente resistenza alla idrolisi e dalla mancanza di trasparenza; i poliuretani termoplastici spesso non possono essere presi in considerazione a causa della temperatura di applicazione limitata. Inoltre, i poliesteri e poliuretani termoplastici sono troppo costosi per molte applicazioni.

E' ora noto che si possono modificare poliammidi mediante incorporamento di blocchi polieterici, in modo da poter realizzare proprietà specifiche. Queste poliammidi modificate vengono chiamate polieter-poliammidi. Così la colorabilità (brevetto inglese no. 565 350) e l'assorbimento di umidità vengono aumentati e la carica elettrostatica (domanda di brevetto giapponese 73 32610, brevetto statunitense no. 3 843 609) vengono ridotti. Nel DOS 1 720 699 vengono descritte poliammidi le quali devono essere solubili in solventi organici polari; polieter-poliammidi idrosolubili sono descritte nel brevetto degli Stati Uniti no. 3.882.090. Grazie a queste proprietà questi prodotti trovano già oggi una certa applicazione. Non



si conoscono fino ad oggi materiali termoplastici flessibili a base di polietere-poliammide, lavorabili termoplasticamente e di elevato valore, che al contrario dei prodotti sopra descritti possiedano buona resistenza agli agenti chimici ed ai solventi e soltanto una modesta capacità di assorbire acqua.

Si è riusciti ora sorprendentemente, mediante definizione specifica del numero di gruppi eterici da un lato e mediante la distanza tra i singoli gruppi eterici (ossia della catena carbonica tra i singoli atomi di ossigeno eterico) d'altra parte, eliminare le influenze indesiderabili per materiali termoplastici dei gruppi eterici nella poliammide e di conseguenza mettere a punto un nuovo tipo di polietere/poliammide, che si distingue per le seguenti proprietà straordinarie già menzionate:

elevata flessibilità con buona stabilità alla temperatura, buona capacità di ripristino buon recupero dalla pressoflessione, elevato punto di fusione, resistenza agli agenti chimici, ai solventi organici, agli olii minerali ed ai carburanti nonché nei confronti di solventi aggressivi, per esempio $ZnCl_2$, elevata resilienza normale su provino intagliato anche a basse temperature. Inoltre il materiale può essere lavorato senza difficoltà mediante stampaggio ad iniezione

o estrusione per dare strutture come parti stampate ad iniezione, manichette, profilati, fogli, monofili o fili di aspetto da translucido a trastrasparente.

Oggetto della presente invenzione è di conseguenza una polietere-poliammide lavorabile termoplasticamente, la quale si differenzia dai polimeri precedentemente conosciuti e descritti sopra per le proprietà menzionate precedentemente. Vanno messe in rilievo particolarmente la spiccata flessibilità, la buona capacità di recupero elastico e le resilienze sorprendentemente elevate sia ordinaria che su provino intagliato anche a temperature basse ed in condizione lavorata di recente. La lavorabilità eccellente ad alte temperature consente l'impiego di polietere-poliammidi della presente invenzione per produrre articoli stampati per iniezione di ogni tipo nonché per prodotti di estrusione come tubi, profilati e fogli. Inoltre la polietere-poliammide della presente invenzione può essere impiegata anche come materiale di rivestimento (per esempio sinterizzazione in forma di polvere). La straordinaria capacità di estrusione rende inoltre possibile l'incorporamento senza difficoltà di additivi ed ausiliari come per esempio stabilizzanti, ausiliari di lavorazione, pigmenti, cariche, fibre di vetro, additivi ignifuganti,

etc. Si possono inoltre produrre anche fili elastici flessibili di elevata resistenza ed alta elasticità.

Di conseguenza, la presente invenzione riguarda polietere-poliammidi le quali vengono ottenute mediante policondensazione di una diammina con la quantità circa equivalente di un acido bicarbossilico, la diammina contenente un blocco polieterico, il quale presenta almeno tre atomi di ossigeno eterico, ed in cui questi atomi di ossigeno eterico sono separati l'uno dall'altro da una catena lineare di almeno tre atomi di carbonio o da una catena ramificata con almeno due atomi di carbonio tra gli atomi di ossigeno eterico, e con una quantità tale di altri composti formanti poliammidi, che la proporzione in peso del blocco polieterico corrisponde ad 8-60% (in peso) della intera poli-etero-poliammide.

La diammina presenta vantaggiosamente da 6 a 30 atomi di ossigeno eterico. Questi atomi di ossigeno sono vantaggiosamente separati l'uno dall'altro mediante una catena alifatica lineare, in particolare di 3-4 atomi di carbonio. Tuttavia non sono escluse catene carboniche alifatiche ramificate, cicloalifatiche ed aralifatiche tra gli atomi di ossigeno eterico.

Di conseguenza, si preferiscono come diammine quella della formula:

chiamato "Diacid 1550" della ditta Westvaco, Charleston, Stati Uniti d'America.

Come ulteriori composti formanti poliammidi vengono presi in considerazione gli usuali monomeri di nylon (eventualmente anche oligomeri e precondensati di nylon) o derivati di questi monomeri, in particolare caprolattame, laurolattame (ossia acido 11-amminoundecanico).

La policondensazione viene effettuata in maniera usuale. Per questo scopo i composti di partenza secondo la definizione vengono vantaggiosamente condensati nello stesso tempo, formandosi polimeri a blocchi. E' tuttavia anche possibile policondensare dapprima le diammine con gli acidi dicarbossilici e far reagire ulteriormente il prodotto ottenuto con gli altri monomeri formanti poliammidi o uno oligomero o un precondensato del medesimo, ciò che conduce sempre a polimeri a blocchi.

Nelle polietere-poliammidi della presente invenzione sono presenti catene poliammidiche di tipo usuale (si tratta qui vantaggiosamente di blocchi di omopoliammide; ma sono anche possibili e consentite copoliammidi (oltre a blocchi polietericici con 3-30 atomi di ossigeno eterico).

Le polietere poliammidi della presente inven-

zione manifestano ora sorprendentemente l'elevato punto di fusione e la resistenza agli agenti chimici tipica delle omopoliammidi da un lato, nonché in larga misura la flessibilità di elastomeri, per esempio della gomma, degli uretani termoplastici, dei poliesteri termoplastici, dei polimeri a blocchi di butadiene-stirolo, etc., dall'altra parte.

I seguenti esempi serviranno a chiarire l'invenzione.

ESEMPIO 1

In una autoclave della capacità di 20 kg si fondono 1,135 kg di bis-(3-amminopropilico)-politetraidrofurano (peso molecolare circa 800) con 0,8 kg di un acido grasso dimerizzato (EMPOL 1010 della Unilever, EMERY) ed il 5,8 kg di caprolattame. In una fase sotto pressione di un'ora a 260°C si raggiunge una pressione di 18-20 atmosfere. Successivamente si decomprime a 260°C entro un'ora e dopo di ciò si degasa per 5 ore a 260°C. Mediante estrusione della fusione in acqua e successiva granulazione si può isolare il prodotto grezzo. Questo può essere iniettato senza difficoltà per dare provini o altri componenti, o essere estruso in tubi.

Esempio di confronto

Al posto del bis-(3-amminopropil)-poli-

tetraidrofurano si impiega la quantità equivalente di esametilendiammina e si procede per il resto nella stessa maniera come indicato.

Le proprietà di questi due prodotti sono riepilogate nella tabella.

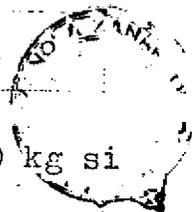
ESEMPI 2 e 3

In una autoclave della capacità di 20 kg si fondono 2,00 kg di bis-(3-amminopropil)-politetraidrofurano (peso molecolare circa 800) con 0,41 kg di acido tereftalico (esempio 2) e rispettivamente 0,41 kg di acido isoftalico (esempio 3) nonché 5,6 kg di caprolattame. In una fase sotto pressione di una ora a 260°C si raggiunge una pressione di 20 atmosfere. Successivamente si decomprime entro un'ora a 260°C e poi si degasa durante 7 ore sotto corrente di azoto. La fusione viene estrusa in acqua, granulata, estratta con acqua ed essiccata. I prodotti grezzi ottenuti secondo questi esempi possono essere iniettati senza difficoltà per dare provini o altri componenti, o estrusi in tubi.

Le proprietà di questi due prodotti sono riepilogate nella tabella.

ESEMPIO 4

In un apparecchio di dissoluzione riscaldato con vapore saturo ad 11 atmosfere si fondono 6,5 kg di



bis-(3-amminopropil)-politetraidrofuranò (peso molecolare circa 800), 4,55 kg di un acido grasso dimezzato (EMPOL 1010 della Unilever, Emery) e 17 kg di lauril-lattame. La fusione viene estrusa attraverso un filtro in una autoclave da 50 kg e sottoposta ad una fase sotto pressione di 15-20 atmosfere durante 6 ore e a 290°C: Si degasa poi entro un'ora a 290°C ed in questo modo si riduce la temperatura a 270°C e successivamente si degasa sotto una leggera corrente di azoto, fino a raggiungere la desiderata viscosità della fusione. Mediante estrusione della fusione in acqua e successiva granulazione, si ottiene un granulato grezzo il quale può essere iniettato senza difficoltà in provini di ogni genere ed altri componenti, o estruso in tubi.

Prova di confronto

Al posto del bis-(3-amminopropil)-politetraidrofuranò si adopera esametilen-diammina in quantità equivalente.

Le proprietà di questi due prodotti sono riepilogate nella tabella.

ESEMPIO 5

In un apparecchio di dissoluzione scaldato con vapore saturo a 12 atmosfere si fondono 3,17 kg di bis-(3-amminopropil)-politetraidrofuranò (peso mole-

colare circa 800), 2,32 kg di un acido grasso di-
merizzato (EMPOL 1010 della Unilever, Emery) e 30,6 kg
di lauril-caprolattame. Si estrude la fusione attra-
verso un filtro in una autoclave da 50 kg. In una fase
sotto pressione di 6 ore a 290°C si raggiunge una
pressione di 20 atmosfere. Successivamente si decom-
prime entro un'ora con riduzione della temperatura
a 270°C e poi si degasa per due ore e mezza sotto cor-
rente d'azoto, fino a raggiungere la desiderata vi-
scosità della fusione. Mediante estrusione della fu-
sione in acqua, o successiva granulazione si ottiene
un granulato grezzo il quale può essere iniettato
senza difficoltà in provini di ogni genere ed altri
componenti, o estruso in tubi.

Le proprietà di questo prodotto sono riep-
logate nella tabella.

(segue tabella)

TABELLA

Norma della prova unità DIN.	Esempio	Esempio 1	Esempio di confronto	Es. 2	Es.3	Es.4	Esempio di confronto	Es.5
resilienza su provino intagliato a secco, DIN 53453	kJ/m^2	senza frattura	10	senza frattura	senza frattura	senza frattura		17,3
resilienza normale a secco, DIN 53453	kJ/m^2	senza frattura	senza frattura	senza frattura	senza frattura	senza frattura		senza frattura
sollecitazione di flessione al limite, DIN 53452	N/mm^2	20		34	29	16		35
modulo di flessione a secco E, DIN 53452	N/mm^2	265		575	629	250		390
valore massimo del punto di fusione da DTA	$^{\circ}\text{C}$	210	199	207	207	158	126	176
punto di solidificazione da DTA	$^{\circ}\text{C}$	158	152	151	150	127	71	138

DTA = analisi termica differenziale



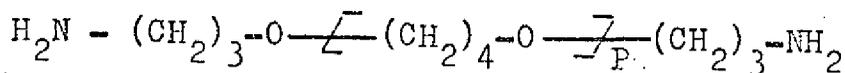
RIVENDICAZIONI

1. Polietere-poliammidi caratterizzate dal fatto di essere ottenute mediante policondensazione di una diammina con la quantità circa equivalente di un acido dicarbossilico, la diammina contenendo un blocco polietereo il quale presenta almeno 3 atomi di ossigeno eterico, ed in cui questi atomi di ossigeno eterico sono separati l'uno dall'altro da una catena lineare di almeno tre atomi di carbonio o da una catena ramificata con almeno due atomi di carbonio tra gli atomi di ossigeno eterico, e con una quantità tale di ulteriori composti formanti poliammide che la proporzione in peso del blocco polietereo corrisponda ad 8-60% (in peso) della intera polietere-poliammide.

2. Polietere-poliammidi secondo la rivendicazione 1, caratterizzate dal fatto che la diammina contiene 6-19 atomi di ossigeno eterico.

3. Polietere-poliammidi secondo la rivendicazione 2, caratterizzate dal fatto che gli atomi di ossigeno eterico sono separati l'uno dall'altro da una catena lineare di 3-4 atomi di carbonio.

4. Polietere-poliammidi secondo la rivendicazione 3, caratterizzate dal fatto di adoperare come diammina un composto della formula I:

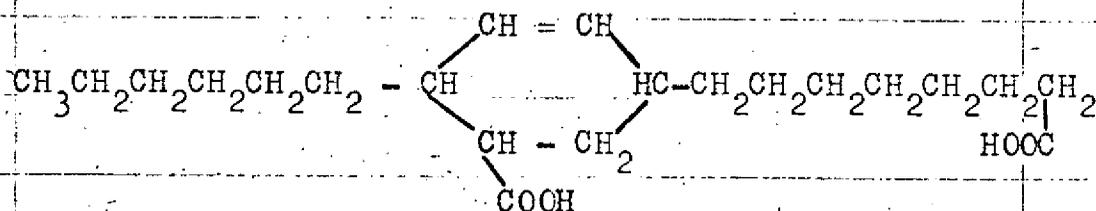


in cui p rappresenta un numero da 2 a 30.

5. Polietere-poliammidi secondo la rivendicazione 1, caratterizzate dal fatto di impiegare come acido dicarbossilico acido tereftalico, acido isoftalico o un miscuglio di questi due acidi.

6. Polietere-poliamide secondo la rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto di adoperare come acido dicarbossilico un acido grasso dimerizzato avente 36 atomi di carbonio.

7. Polietere-poliamide secondo la rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto di impiegare come acido dicarbossilico un composto avente la formula II:



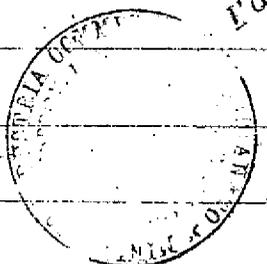
Roma; 25 FEB. 1980

p: INVENTA AG für Forschung und Patentverwertung

p: Ing. BARZANO' & ZANARDO S.p.A.

Manu
Ufficio Registrato

TC/sp
5428





AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA COMMERCIO E ARTIGIANATO

Ufficio Centrale Brevetti

- R O M A -

Oggetto: Domanda di brevetto No. 47993-A/80 deposi-
tata il 25 Febbraio 1980 a nome:

Presentata addi
alle ore

24 FEB. 1984

, come da verbale

INVENTA AG FÜR FORSCHUNG UND PATENTVERWER-
TUNG

1. Con riferimento alla domanda di brevetto in
oggetto, la Richiedente desidera apportare alcune
rettifiche al testo originariamente depositato non-
chè aggiungere nuovi esempi allo scopo di evidenzia-
re maggiormente ciò che si ritiene formi oggetto spe-
cifico dell'invenzione.

2. Le rettifiche che si intendono apportare so-
no le seguenti:

- pag. 1 riga 13 inserire "nonchè con ulteriori com-
posti che formano poliammidi di modo che la parte
in peso del blocco polieterico è tra l'8 ed il 60%
in peso del poliammide polieterico complessivo"
dopo "polieterico"

- pag. 1 riga 14 inserire "polieterico" prima di
"presenta"

- pag. 5 riga 13 inserire "e malgrado tutto di mante-
nere completamente gli influssi positivi quali la
flessibilità" dopo "poliammid@"

- pag. 7 riga 18 sostituire "6" con "3"

- pag. 8 riga 3 sostituire "19" con "30"
- pag. 9 righe 7 e 8 sostituire "(ossia acido 11-amminoundecanico)" con ",acido 11-amminoundecanico, ecc."
- pag. 9 righe 11 e 12 inserire "ad esempio trasformati contemporaneamente ottenendosi" al posto di "vantaggiosamente condensati nello stesso tempo formandosi"
- pag. 9 cancellare le righe 13-18
- pag. 10 riga 11 sostituire "Kg" con "l"
- pag. 11 riga 7 sostituire "Kg" con "l"
- pag. 12 riga 5 sostituire "Kg" con "l"
- pag. 12 riga 7 inserire "espande" al posto di "de-gasa"
- pag. 15 prima delle rivendicazioni inserire i seguenti nuovi esempi da 6 a 22

Esempi 6-22

Produzione delle polietere-poliammidi della presente invenzione.

La produzione delle polietere-poliammidi è stata effettuata, a seconda della grandezza della carica, in una autoclave a pressione da 20 litri (carica di 8 Kg) o rispettivamente in una autoclave a pressione da 100 litri (carica di 40 Kg) secondo procedimenti usuali per le poliammidi. Oltre al materia-

le di impiego per il blocco poliammidico menzionato nella tabella 2, furono impiegate polietere-diammina ed acido bicarbossilico in quantità equivalenti. Per il blocco poliammidico fu impiegato lauril-lattame (per la poliammide 12), caprolattame (per la poliammide 6), sale AH (sale di acido adipico ed esametilen-diammina) (per la poliammide 66) o rispettivamente sale 69 (per la poliammide 69). La polietere-diammina può essere aggiunta sia prima che dopo la fase di compressione. Dopo la fase di compressione si degasò per otto ore a 250-270°C. Successivamente la massa fusa viene estratta in acqua e il cordone fu granulato.

Esempi 6-9

La produzione avvenne come descritto sopra, scegliendo una fase di compressione di 18-22 bar a 290°C durante sei ore.

Esempi 10-12

La produzione ebbe luogo come descritto sopra, scegliendo una fase di compressione di 15 bar a 260°C durante un'ora.

Esempi 13-22

La produzione ebbe luogo come descritto precedentemente, scegliendo una fase di compressione di 15 bar a 260°C durante un'ora. Il granulato grezzo fu inoltre estratto con acqua.

Il granulato ottenuto dagli esempi 6-22 fu essiccato in condizioni uguali per le poliammidi. Fu possibile trasformarlo successivamente senza difficoltà in provini, sui quali furono misurati i valori indicati nella tabella 2.

Nella seguente tabella 2:

(1) PTHF 750 significa bis-(3-amminopropil)-politetraidrofurano con un peso molecolare medio di 750.

JEFTAMINE[®] D 400 significa polioossipropilendiammina a peso molecolare medio 400 della ditta Jefferson Chemical Comp. Inc., Houston, Texas, USA

(2), (3) Sollecitazione di flessione limite e rispettivamente modulo E di flessione secondo DIN 53452, misurate su travi DIN piccole (immagazzinate a 23°C/50% di umidità relativa).

(4) Punto di fusione massimo mediante DTA (Differential Thermal Analysis = analisi termica differenziale)

(5) Vedi nell'esempio 1

PA significa poliammide

(segue tabella)

Tabella 2

Es.	Blocco di PA PA % in	Polietere- diammina (1)	Acido bicar- bossilico	Carica Kg	Solleci- tazione di fles- sione li- mita N/ mm ² (2)	Modulo E di fles- sione N/mm ² (3)	Punto di fusione °C (4)	Aspetto
6	12	PTHF 750	diacido dodecanico	8	21	310	163	traslucido
7	12	"	EMPOL 1010 (5)	40	11	146	149	"
8	12	JERRAMINE D400	"	40	21	300	159	"
9	12	"	"	8	25	425	170	"
10	69	PTHF 750	acido azelaico	8	23	366	203	"
11	69	"	EMPOL 1010	8	17	262	193	"
12	66	"	"	40	18	308	253	non trasparente
13	6	"	acido adipico	8	20	313	206	traslucido
14	6	"	EMPOL 1010	40	15	187	212	"
15	6	JEFFAMINE D400	"	8	23	365		"
16	6	"	"	8	15	234		"
17	6	"	"	8	11	169		"
18	6	"	acido tereftalico	8	24	415	207	trasparente
19	6	"	"	8	18	353		traslucido
20	6	"	"	8	17	262		"
21	6	"	acido adipico	8	32	561		"
22	6	"	"	8	23	354		"

Presentata addi
alle ore

24 FEB. 1984
, come da verbale



3. Secondo la prassi vigente si allegano i seguenti documenti: Copia intero testo rettificato.
- duplice copia delle rettifiche da apportare mediante postille (Allegato A) datata e firmata;
- duplice copia delle pagine 1, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 15 della descrizione come originariamente depositate recanti i richiami alle dette postille.

4. La Richiedente desidera far presente che gli emendamenti proposti non ampliano in alcun modo l'originale ambito di protezione della domanda in oggetto. In particolare i nuovi esempi proposti non sono altro che il frutto di ulteriori esami e nuove sperimentazioni sui polietere-poliammidi oggetto di detta domanda di brevetto e del relativo procedimento di preparazione, eseguiti in data successiva a quella di originario deposito.

L'emendamento di pag. 1 riga 12 ha lo scopo di uniformare il testo del riassunto con quello di pag. 7 righe 3-16 della domanda originaria.

5. La Richiedente dichiara di volersi avvalere dell'Art. 49 del D.P.R. No. 338 del 22.6.1979 per apportare le summenzionate rettifiche.

Roma, 24 FEB 1984

Con osservanza

ING. BARZANO' & ZANARDO ROMA S.p.A.

UN MANDATARIO

E. Toschi

Enrico Toschi

ET/CJ/gr.5434

