

mc/

2 2 3 2 3 8

Caso R 202



P A T E N T E D E I N V E N C I Ó N

a favor de

N. V. ONDERZOEKINGSINSTITUUT RESEARCH - de nacionalidad  
holandesa - domiciliada en ARNHEM (Holanda) Velperweg 76,

por:

" Procedimiento para preparar un material de extrusión a  
base de productos de policondensación lineal "

-----:oOo:-----

M e m o r i a   D e s c r i p t i v a

La presente patente se refiere a un procedi-  
miento para la preparación de un material de extrusión,  
es decir un material que puede expulsarse a presión por



una boquilla para obtener objetos perfilados o moldeados de diferentes formas.

5 Cuando se quiere fabricar por extrusión objetos perfilados, diferentes de hilos y películas, a base de productos de policondensación lineal, se presentan dificultades debidas al cambio de plasticidad de estos polímeros al fundirse. En cambio no se producen estas dificultades cuando se moldea por extrusión acetato de celulosa y cloruro de polivinilo.

10 Se ha intentado evitar estas dificultades mediante el empleo de prensas de extrusión especialmente construidas. Sin embargo, esta solución no es atractiva, para la industria elaboradora, porque requiere disponer de un equipo especial.

15 En la patente española 222.703, en tramitación, se sugiere la adición de ésteres trialquílicos del ácido fosfórico o del ácido fosforoso, respectivamente, a las poliamidas que han de expelerse, a fin de poderlas perfilar mediante los aparatos de extrusión corrientes, empleados normalmente para elaborar masas plásticas a base de acetato de celulosa, cloruro de polivinilo y sustancias similares. Tales adiciones se emplean en proporciones muy reducidas, concretamente, menos de 2% en peso de las poliamidas, con lo que los productos terminados no son más blandos, sino algo más rígidos que la poliamida inicial.

20  
25  
30 Continuando el estudio de este problema se han determinado las condiciones que han de reunir las sustancias que se adicionen según esta patente a los productos de policondensación lineal, en particular poliamidas y poliuretanos, para poder elaborar estos polímeros mediante los aparatos de extrusión corrientes.

223238



Tales sustancias, en estado fundido, actúan, de hecho, como espesantes, y lo hacen en la misma proporción en que se las agrega al polímero que debe ser tratado, el cual contiene un máximo de 2,5% en peso de componentes hidrosolubles; de tal manera, que la relación de fluidez (determinada por medio del plastómetro de extrusión según la norma A.S.T.M.D. 1238-52 T) entre el polímero sin adición y el polímero con adición del agente espesante, no sea inferior a 1,5.

Se limita a un máximo de 2,5% en peso, de contenido de componentes hidrosolubles en el polímero cuya relación de fluidez ha de determinarse, a fin de llegar a la indicación más exacta de las sustancias que han de utilizarse conforme al invento. Por regla general, el producto de policondensación lineal que ha de elaborarse contiene menos de 2,5% en peso de sustancias hidrosolubles. En este caso, la relación en fluidez puede determinarse en el acto con tal producto pero si el polímero contiene más de 2,5% en peso de sustancias hidrosolubles, como puede ocurrir con policaprolactamas, es conveniente lavarlo para eliminar el exceso de tales sustancias antes de determinar la fluidez. Los agentes espesantes para los cuales la relación de fluidez es por lo menos de 1,5 se agregarán con preferencia a polímeros que contengan asimismo menos de 2,5% en peso de componentes hidrosolubles. Sin embargo, esto no es indispensable. En muchos casos pueden también usarse con polímeros que contengan sustancias hidrosolubles en proporción más elevada.

Para explicar la cuestión más ampliamente, debe advertirse que esta determinación de la fluidez se efectúa en un aparato como el representado en el plano en sección



longitudinal.

Este aparato comprende un cilindro de metal <sup>1</sup> de 16,5 cm. de longitud y 5 cm. de diámetro, con un taladro cilíndrico continuo <sup>2</sup>, de 1 cm. de diámetro. En la parte inferior del taladro se ajusta una boquilla <sup>3</sup> con un orificio de 0,21 cm., y el taladro aloja también un émbolo <sup>4</sup> que pesa 0,1 Kg. y puede subir y bajar libremente. Sobre el émbolo se puede colocar una pesa <sup>5</sup> de 2,06 Kg. El cilindro de metal <sup>1</sup> está rodeado por dos elementos de calefacción <sup>6</sup> y <sup>7</sup>, y presenta una cavidad <sup>8</sup> para instalar un termómetro.

Quando se determina la fluidez, el cilindro metálico <sup>1</sup> se calienta primero, sin el émbolo <sup>4</sup>, mediante los elementos de calefacción <sup>6</sup> y <sup>7</sup>, a una temperatura de 240°C, y luego, en el taladro <sup>2</sup> se introducen 7 g. del polímero que se ha de comprobar y el émbolo; éste se mantiene sin carga sobre el polímero por espacio de tres minutos, pero de vez en cuando se deprime, para favorecer la desaireación. Seguidamente se coloca la pesa <sup>5</sup> sobre el émbolo, que al cabo de dos minutos debe haber bajado hasta la mitad del taladro; si es necesario, se aplicará presión suplementaria para que esto suceda. Después de pasar tal posición, se deja que el polímero siga fluyendo libremente otros dos minutos. Luego se interrumpe el chorro de polímero en la boquilla, después de lo cual y durante otros tres minutos se recoge el polímero que sale entonces, se pesa, y se reduce a la cantidad que habría salido en diez minutos. Esta cantidad, expresada en gramos, es el grado de fluidez.

Como ejemplos de sustancias que ejercen la influencia requerida para una extrusión satisfactoria, pueden citarse: fosfitos de dialquilo, como los de dietilo y debutilo; fosfitos de arilo, como el de trifenilo; fosfatos ha-



logenados de alquilo o arilo, como los de dietil- $\beta$ -cloro-  
roetilo, fenil-bis-p-clorofenilo, tricloroetilo, etil-bis-  
 $\beta$ -cloroetilo; fosfito de tricloroetilo; y además, bis-cloro-  
metileno-m-xileno, cloruros de polialilo, pirofosfato de  
5 tetraetilo, sulfato de bis(cloroetilo), borato de tri-n-  
butilo, dicloruro de p-xilileno, tricloroacetato de glice-  
rina, bis-bromometileno-m-xileno, p-bis(epoxipropoxi) ben-  
ceno; la resina poliéster expendida por Geigy con el nombre  
comercial de Reoplex 220, fofonato de bis- $\beta$ -cloroetilvini-  
10 lo; 2,4-dimetilolfenol, 2,4-dimetilol-6-clorofenol, y dial-  
dehido tereftálico; así como mezclas de estas sustancias.

Todas estas sustancias reducen la fluidez del  
polímero fundido, y, a la concentración antes indicada de  
menos de 2% en peso, no ablandan el polímero a la tempera-  
15 tura ambiente.

Los productos de condensación que en el procedi-  
miento conforme al invento resultaron ser muy favorables,  
son los obtenidos polimerizando  $\epsilon$ -caprolactama y lavando el  
producto de polimerización hasta que el contenido en compo-  
20 nentes hidrosolubles de bajo peso molecular es inferior a  
2,5%.

En el proceso de polimerización suele usarse co-  
mo estabilizador ácido fosfórico o ácido acético, y la po-  
limerización se continua hasta que la viscosidad específica  
25 del producto final, medida en una solución de 1% en peso en  
ácido fórmico al 90% en peso, esté comprendida entre 1,3 y  
1,7.

Generalmente se eliminan por lavado los componen-  
tes de bajo peso molecular hasta reducir su proporción en-  
30 tre 1,5 y 2,5% en peso. En vez de estas poliamidas, pueden  
también usarse en este procedimiento las obtenidas de diamie-  
nas y ácidos dicarboxílicos.

223238



Los objetos perfilados con el material preparado conforme al invento son sólo algo más rígidos que los obtenidos del polímero puro.

5 El polímero y el espesante se pueden mezclar de diversos modos.

Es posible mezclar las sustancias antes de introducir las en el aparato de extrusión. Según una forma preferida de realización del procedimiento conforme al invento, se revuelven o ruedan granos de polímero durante un breve rato, por ejemplo, unos 30 segundos, con la cantidad necesaria del espesante. De este modo, los gránulos se revisten de una delgada capa de espesante, y se obtiene un material de extrusión que se puede elaborar en cualquier máquina de extrusión conocida.

15 Es posible asimismo agregar el espesante mientras se cargan los polímeros en el aparato de extrusión, a fin de que la mezcla se produzca durante el paso por el aparato.

20 Con el material de extrusión preparado según este procedimiento pueden obtenerse con facilidad en las máquinas de extrusión corrientes perfiles, barras delgadas, artículos técnicos, juguetes, objetos huecos, como tubos y botellas, etc.

25 Además de los productos de policondensación simple, pueden utilizarse también en este procedimiento, los productos de copolicondensación o mezclas de estos diversos productos, respectivamente.

EJEMPLO I.

30 Se rodaron durante treinta segundos con 0,5% de bis-clorometileno-p-xileno, gránulos de una poliamida con viscosidad específica de 1,4, procedente del producto de polimerizar ε-caprolactama en presencia de 0,1% de ácido



fosfórico como estabilizador, y que contenía un 2% en peso de componentes hidrosolubles. Con esta cantidad, la relación de fluidez era de 2,6.

5 Los gránulos tratados se cargaron en un "extrusor de mesa" de la National Rubber Machinery. Este aparato ofrece la posibilidad de expeler horizontalmente en la atmósfera y retirar el producto perfilado, concretamente un tubo de 25 mm. de diámetro y paredes de 2 mm. de espesor, en forma conocida, por medio de un extractor. La  
10 temperatura del extrusor se mantuvo a 260°C.

El tubo expelido tenía la superficie lisa, y una sección transversal prácticamente cilíndrica.

Cargando en el extrusor poliamida sin adición de espesante, no fué posible expeler un tubo, porque el polímero se deshacía inmediatamente al salir. Sin un espesante no pudo obtenerse un producto perfilado a ninguna temperatura.  
15

#### EJEMPLO II.

Se cargaron continuamente en un aparato extrusor del tipo antes mencionado y se transformaron en un tubo  
20 gránulos de una poliamida de 1,6 de viscosidad específica, obtenida por policondensación de hexametilendiamina y ácido adípico, que se revolvieron con 0,5% en peso de fosfito de trifenilo, del modo indicado en el ejemplo I.

25 Así se elaboró un tubo de superficie lisa y sección transversal prácticamente circular. En este caso, la relación de fluidez fué de 12,5.

#### EJEMPLO III.

30 Se revolvieron durante treinta segundos con 0,5% en peso de p-bis(epoxipropoxi) benceno, gránulos de una poliamida con viscosidad específica de 1,1, resultante del producto de polimerización de  $\epsilon$ -caprolactama en presencia



de 0,2% en peso de ácido acético como estabilizador, y que contenía un 2% en peso de componentes hidrosolubles. Estos gránulos se transformaron en tubos, del mismo modo que en el ejemplo 12, y también en este caso se obtuvieron resultados muy favorables.

#### EJEMPLO IV.

Se revolviéron gránulos de poliuretano del comercio con fosfite de tributilo, hasta que fijaron 0,5% en peso de esta substancia. Con tal cantidad, la relación de fluidez fué de 1,8 (determinada a 210°C., en atención al bajo punto de fusión del poliuretano).

Los gránulos así rodados se sometieron a extrusión hasta obtener tubos del modo indicado en el ejemplo I, y los tubos tenían una sección transversal prácticamente circular.

#### EJEMPLO V.

Se rodaron con dicloruro de p-xilileno, hasta fijar 1,0% en peso de esta substancia, gránulos de poliamida con viscosidad específica de 1,2, preparados polimerizando  $\epsilon$ -caprolactama en presencia de 0,1% en peso de ácido fosfórico, y que contenían 10% en peso de substancias hidrosolubles.

Los gránulos así revueltos pudieron transformarse en tubos de sección transversal prácticamente circular, del modo indicado en el ejemplo I.

====: N O T A :====

Se reivindica como objeto de esta patente:

1. Procedimiento para preparar un material de extrusión a base de productos de policondensación lineal, caracterizado por añadir a los polímeros, un 2% como máximo



de una substancia, que actúa como espesante, y lo hace en la misma proporción con que se la agrega el polímero en estado fundido, el cual contiene como máximo un 2,5% en peso de componentes hidrosolubles, de tal manera que la relación de fluidez, (determinada por medio del plastómetro de extrusión según norma A.S.T.M.D. 1238-52 T) entre el polímero sin adición y el polímero con adición del agente espesante, sea por lo menos, de 1,5.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente espesante se incorpora al polímero granulado, rodando o revolviendo los gránulos de polímero con el agente espesante hasta que estos gránulos quedan recubiertos de una delgada capa de espesante.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por la adición de fosfito a una poliamida, en proporciones menores de 1%.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque se añaden a una poliamida fosfatos halogenados de alquilo o de arilo, sustituidos.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por añadir a una poliamida 0,5% en peso de bis-clorometileno-m-xileno.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque se añade a una poliamida 0,5% en peso de p-bis(opoxipropoxi) benceno.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque se añade a una poliamida 0,5% en peso de fosfonato de bis- $\beta$ -cloroetilvinilo.

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque los materiales preparados se elaboran o transforman por medio de los apa

223238



ratos de extrusión corrientes.

9.º Procedimiento para preparar un material de extrusión a base de productos de policondensación lineal.

Esta memoria consta de diez páginas, escritas por una sola cara.

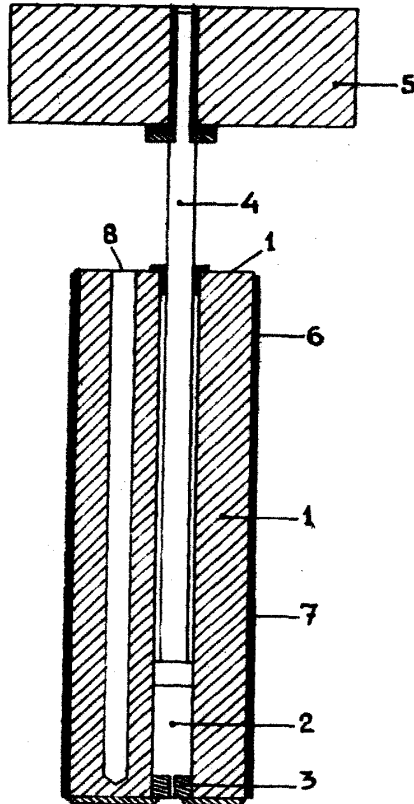
BARCELONA, 20 de Julio de 1955.

P. A.

20 JUN



223238



*J.A.*  
JOSE A. ECHIBAR  
- 19 -