

200



ESTADO DE INVENCIÓN

Your Order No. 9471 - File 7000-149.

259843

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Perfeccionamientos en composiciones de nylon "

=====

Solicitante:

AMILD CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana, domiciliada en 61 Broadway, NEW YORK, Estados Unidos de America.

=====

Este invento se refiere a composiciones de nylon estabilizadas para la resistencia a la degradación durante el servicio en contacto con agua, especialmente agua caliente que contenga oxígeno, por ejemplo agua caliente expuesta al aire.

5.

Se ha propuesto moldear artículos de nylon usados especialmente en contacto con el agua, tal como tuberías, válvulas y elementos de máquinas lavadoras. Estos artículos contruidos de composiciones de moldeo de nylon conven-



259843

cional, tienen una corta duración en servicio, indeseable, cuando se utilizan en contacto con agua caliente, tal como agua a temperaturas del orden de 50° C. al punto de ebullición a la presión reinante.

- 5. Este invento proporciona composiciones específicas de nylon que tienen una duración en servicio mucho mayor, en contacto con el agua caliente, que el nylon convencional, incluyendo las composiciones de moldeo de nylon convencional estabilizadas contra la degradación.
- 10. Además, las nuevas composiciones tienen las propiedades de circulación precisas para la fabricación satisfactoria de artículos, por ejemplo por moldeo y extrusión. Por otra parte, las nuevas composiciones se ha comprobado que conducen a la producción de filamentos que tienen
- 15. evidentemente características únicas de resistencia al calor sometidas a cargas de unos 2 g./denier y superiores.

Las nuevas composiciones comprenden un nylon de poliacaprolactam en el que se incorpora íntima y homogéneamente un inhibidor de curado que es un antioxidante para el caucho, contiene por lo menos como el componente mayor un producto de condensación diarilamina-ketona insoluble en agua. La cantidad del producto de condensación antes citado, usado en la composición es, adecuadamente, de 0,1 parte a 10 partes en peso por

- 20.
- 25. 100 partes en peso de poliacaprolactam, pero puede ser más elevada en las mezclas de partida, por ejemplo de hasta 25, en peso.

- 30. De do que los artículos que se utilizan en contacto con agua caliente, por ejemplo tuberías, válvulas, elementos de máquinas de lavar, etc. se fabrican generalmente



por moldeo o extrusión, las composiciones adecuadas para usarse en estos artículos, emplearán un grado de poliacrolactam de moldeo, caracterizado por una viscosidad reducida comprendida entre 1,5 y 3,5 aproximadamente.

5. Para los fines de esta memoria, la viscosidad está dada por la fórmula:

$$\text{Viscosidad} = \left( \frac{\text{tiempo de salida de la solución}}{\text{dividido por el tiempo de salida del disolvente, por el mismo orificio} - 1, \text{ todo ello dividido por (concentración de la solución expresada en gramos de polímero por 100 cc. de disolvente).}} \right)$$

10.

Las mediciones precisas se realizan en m-cresol como disolvente, a 25° C. y a una concentración de aproximadamente 0,5 g. de polímero por 100 cc. de disolvente.

15.

Para hacer comparaciones cuantitativas del valor de distintas composiciones de nylon para usarse en el moldeo de artículos a emplearse en contacto con agua caliente, es adecuado el método de ensayo siguiente. La composición de nylon se expulsa, de una masa fundida, en forma de monofilamento y se tensa para producir un filamento orientado de 0,038 cm. de diámetro. Clásicamente, el monofilamento se tensará alrededor del 300%. La

20.

elongación a la rotura en porcentaje (UE) y la fuerza de tensión a la rotura en gramos por denier (UTS) antes basadas en las dimensiones del filamento orientado primitivo de 0,50 mm., se miden por medios adecuados. Luego el filamento se sumerge en agua hirviente a través

25.

de la cual se hace barbotar oxígeno. La resistencia

30.



relativa de la composición al efecto de degradación por el agua, se acusa por el porcentaje de pérdida en UL y UR5, como indican los ensayos de las muestras.

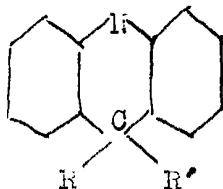
- Para realizar el tratamiento con agua caliente,
5. Los monofilamentos se enrollan en una sola capa alrededor de varillas de aluminio o de acero inoxidable, de 1,9 cm. de diámetro y se colocan en agua destilada en un frasco de vidrio. Se hace burbotear oxígeno, por debajo de la superficie del agua que se mantiene a 100° C. por
  10. reflujo. El agua se cambia cada 24 horas. Los monofilamentos se retiran periódicamente, condicionados al equilibrio de 50% de humedad relativa y 23,9° C. y se ensayan para la elongación y la resistencia a la tensión; se aprovecha el valor medio de tres ensayos por lo
  15. menos.

- La Tabla I representa resultados típicos obtenidos por los ensayos anteriores y muestra la superioridad de las nuevas composiciones con respecto a composiciones en general análogas y conocidas, para usos que implican el
20. contacto con el agua caliente. En la Tabla "A" indica un producto comercial, una composición de moldeo de caprolactam, estabilizada contra la degradación; "B" es otra composición de moldeo de policaprolactam comercial y corriente, estabilizada contra la degradación; "C" es
  25. una composición de moldeo de caprolactam estabilizada contra la degradación, por incorporación de acetato cúprico y que tiene una viscosidad reducida del orden comprendido entre 1,5 y 3,5 aproximadamente; y "D" y "E" son composiciones de moldeo de policaprolactam de un producto
  30. de esta naturaleza de viscosidad reducida del orden



comprendido entre 1,5 y 3,5 aproximadamente que contienen respectivamente alrededor de 1% en peso del antioxidante comercial para el caucho vendido con el nombre de "aminox" y con el nombre de "Flexamine". El aminox, según el fabricante es "un producto de reacción a baja temperatura, de difenilamina y acetona"; y la "Flexamine" según el fabricante es "una mezcla física de 65% de un producto complejo de reacción diarilamina-ketona y 35% de 1,1'-difenil-p-fenilendiamina". Estas proporciones pueden variarse por ejemplo en un 5% en más o en menos.

Los productos de condensación diarilamina-ketona, son bien conocidos como una clase especial de las distintas clases de compuestos antioxidantes para el caucho. Se caracterizan por tener como unidad estructural esencial, el núcleo meso-dialkilacridán, de la fórmula



en la que R y R' son grupos alquílicos; este núcleo se forma por condensación de una proporción molecular de una diarilamina con una proporción molecular de una dialkil-ketona. Las descripciones especialmente relacionadas con los productos de condensación diarilamina/ketona utilizados en este invento, son las siguientes:

Patentes norteamericanas Nos. 1.906.935 y 1.975.167; describen procedimientos típicos de temperatura elevada y



- alta presión para la condensación de las diarilaminas en general con ketonas alifáticas en general, en presencia de un catalizador tal como yodo, cloruro de hidrógeno, ioduros de metales pesados, etc., para obtener antioxidantes para el caucho. Las reacciones específicas indicadas en los ejemplos, son de condensación de difenilamina y de las fenil-naftilaminas con acetona alrededor de  $210^{\circ}$  C. -  $260^{\circ}$  C. y presión autógena por cuyo medio se forman productos de condensación viscosos y marrón oscuro. La patente norteamericana nº 1.906.935, muestra además la modificación de estos productos de condensación haciéndolos reaccionar con un aldehído alifático en proporciones ampliamente variables, específicamente, en los ejemplos, haciendo reaccionar productos de condensación difenilamino-acetona con formaldehído, acetaldol y butiraldehído.

- La patente norteamericana nº 2.002.642 describe procedimientos típicos de condensación de diarilaminas y ketonas alifáticas a temperaturas relativamente bajas y presiones reducidas, en presencia de un haluro de hidrógeno como catalizador para obtener antioxidantes de caucho.

- La patente norteamericana nº 2.562.802 muestra que los productos de condensación antioxidantes de difenilamino-acetona, varían de naturaleza de acuerdo con las condiciones de obtención de los mismos y cita como extremos, los materiales sólidos formados de acuerdo con la patente norteamericana 2.002.642 y el líquido denso formado de acuerdo con la patente norteamericana nº 1.975.167; este último se indica que es el antioxidante comercial para el caucho que se encuentra en el comercio con el nombre de "L.F.L".

259843



- 7 -

Consignientemente, sobre la base de la técnica el "Laminox" y la "Llexamine" usados en las composiciones de la Tabla siguiente, son representativos de los antioxidantes para caucho de la clase de productos de condensación di-rilamina-ketona.

5.

T A B L A I.

Composición de nylon.	1 semana		2 semanas		3 semanas		5 semanas	
	% de pérdida UE	UTS	% de pérdida UE	UTS	% de pérdida UE	UTS	% de pérdida UE	UTS
A	42.7	15.8	37.5	18.4	48.5	20.7		
B	71.2	-	88.4	54.2	(ensayo terminado)			
C	13.0	22.0	63.7	70.3	83.7	91.2		
D	13.0	20.7	9.7	22.0	17.3	22.6	14.5	23.1
E	14.2	32.7	18.6	32.9	12.5	34.6		

Los estabilizadores se incorporaron en las composiciones "C", "D" y "E" de esta Tabla del modo siguiente.

El estabilizador se mezcló durante 30 minutos, a la temperatura ambiente o superior, con gránulos de polycaprolactam de 0,25 x 0,25 cm. en forma de cilindros.

10.

El mezclador empleado era un mezclador Reed sigma de paleta, pero un tipo de cinta o de volteo es igualmente bueno. En algunos casos, la temperatura de la mezcla se elevaba para fundir el estabilizador sobre el pedacito o

15.

perdigón, para dar un revestimiento uniforme. La mezcla se introducía en un dispositivo de expulsión y se preparada en forma de filamentos orientados de 0,38 mm. Para asegurar la buena mezcla en el dispositivo de expulsión se utilizaba



un paquete de tamices resistentes de 150, 120, 80 y 40 mallas. El dispositivo de expulsión era un aparato de 4,31 cm. eléctricamente caldeado. La abertura de salida tenía alrededor de 0,17 cm. y la temperatura de la masa

5. fundida en el depósito se mantenía alrededor de 260°. Los monofilamentos se estiraron en la relación de 4:1 y se enrollaron en carretes.

10. Una composición de moldeo similar a las "D" y "E" de la Tabla, pero con 1% de N,N'-difenil-p-fenileno-diamina como único antioxidante, no era tan resistente como las composiciones "D" y "E", pero presentaba algunas ventajas con respecto a las composiciones de comparación. Sus pérdidas de UE y UTS, en 3 semanas, fueron respectivamente 31% y 45%.

15. La necesidad de mejorar la duración de servicio del nylon en distintas aplicaciones se ha reconocido desde hace bastante tiempo y se ha sugerido una gran variedad de inhibidores de envejecimiento o curado, para mejorar la resistencia del nylon a la exposición ordinaria al calor, al oxígeno y a la luz. Los antioxidantes para mejorar las características de envejecimiento del caucho, por ejemplo en las cubiertas y el aislamiento de cables, son conocidos desde hace tiempo. Desde luego no se esperaba descubrir que los antioxidantes especiales para el caucho antes especificados, fueran altamente eficaces para estabilizar el nylon de polycaprolactam contra el deterioro por contacto con el agua caliente, en cuyo caso los inhibidores de degradación del nylon ya conocidos son relativamente ineficaces.

20. Aunque las nuevas composiciones tienen utilidad



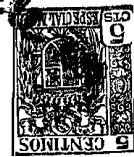
- 9 -

259843

especial en los artículos moldeados a usar en contacto con el agua caliente, presentan también utilidad general para la fabricación de artículos destinados a otros servicios en los que la estabilización contra el envejecimiento o curado es conveniente.

- 5.
- Como resulta evidente de lo anterior, las nuevas composiciones pueden transformarse en artículos filamentosos, tales como hebras monofilamento y multifilamento. Se ha comprobado que están especialmente adaptados para usarse en filamentos para cubiertas neumáticas. Esta utilidad especial se debe, no solamente a la capacidad de estas composiciones para resistir el calor, el oxígeno y la humedad como es conveniente en esas hebras, sino también a un efecto específico de estos productos de condensación sobre policaprolactam, que hace que la resistencia del policaprolactam a la rotura a temperaturas elevadas sometido a carga, mejore en alto grado. En la Tabla II se indican estos efectos por comparaciones entre un monofilamento de caprolactam sin estabilizador (control) y monofilamentos A, B y C de policaprolactam, cada uno de los cuales contiene 1% en peso del estabilizador descrito a continuación.
- 10.
- 15.
- 20.

- (A) El antioxidante para caucho "Flexamine" antes descrito el producto de reacción diarilamina-ketona, es, más específicamente, un producto de condensación, de difenilamina-acetona, a temperatura elevada y alta presión, que se ha hecho reaccionar además con formaldehído, para formar un producto de condensación fusible, sólido e insoluble en agua, como se describe en la patente norteamericana 1.906.935 en especial en los ejemplos A e I de la misma. Dicho producto de reacción de acetona y difenilamina, lo suministra la
- 25.
- 30.



- Naugatuck Chemical Division of U.S. Rubber Co., con el nombre comercial de "EXA" , que segun el suministrador, tiene un peso especifico de 1,10 y una gama de punto de fusión de 85° a 95° C. y es soluble en acetona, benceno y cloruro de etileno, pero insoluble en agua y gasolina. El antioxidante "Flexamine" es suministrado tambien por Naugatuck. Según el fabricante, tiene un peso especifico de 1,20 una gama de puntos de fusión de 75° a 90° C. y es soluble en acetona, benceno y dicloruro de etileno, pero insoluble en agua y gasolina.
- 5.
10. (B) Un antioxidante para el caucho constituido esencialmente por el producto de condensación "EXA" antes descrito de acetona-difenilamina, de alta temperatura y alta presión.
- (C) Un antioxidante para el caucho constituido por el producto líquido denso de alta temperatura y alta presión, condensación de difenilamino y acetona, de acuerdo con la patente norteamericana nº 1.906.935, ejemplo A.
- 15.

- Por via de comparación para indicar el efecto especifico para el policaprolactam, la tabla muestra ensayos comparativos sobre monofilamentos de nylon -66 sin estabilizador y con 1% de cada uno de los estabilizadores tales como para los monofilamentos de policaprolactam A y B anteriores.
- 30.

- Las muestras ensayadas se prepararon mezclando en seco los estabilizadores sólidos (los de los monofilamentos A y B anteriores) con gránulos del polímero a la temperatura ambiente, en un molino de bolas, y mezclando el estabilizador líquido y viscoso del monofilamento C con gránulos de polímero en un mezclador sigma de paleta a 71° C. durante 30 minutos.
- 25.
- 30.



- (La composición estabilizadora de policaprolactam a que este invento se refiere, puede prepararse también incorporando el estabilizador con una mezcla de reacción de polimerización de caprolactam en cualquier etapa deseada, antes, durante o después de la polimerización. Los estabilizadores pueden incorporarse también al policaprolactam de una solución, por ejemplo en acetona, poniendo en contacto la solución con policaprolactam finamente dividido).
5. Las composiciones resultantes se extrusaron en fusión como monofilamentos, por el procedimiento antes descrito en relación con los ensayos con agua caliente. Los monofilamentos se estiraron a relaciones de 4,86 : 1 para las muestras de policaprolactam y de 4,52 : 1 para muestras de nylon-66. La elevada relación de estiraje con las muestras de policaprolactam que contenían estabilizador refleja la buena compatibilidad de este estabilizador con el policaprolactam. Se observó, en la tabla, que las muestras de policaprolactam estabilizadas tenían realmente una resistencia final a la tensión más elevada (UTS) que las no estabilizadas, mientras que se observó un UTS ligeramente inferior en el monofilamento de nylon 66 estabilizado con respecto al de control.
- 10.
- 15.
- 20.

- 12 - 259843



T A B L A II

Temperatura de ruptura con respecto a la carga.

	<u>Denier</u>	<u>UES gramos/denier</u>	<u>UL %</u>
<u>Policaprolactam monofilamentos</u>			
Control	490	5.5	23.4
A	497	6.3	25.8
B	528	6.24	19.3
C	464	6.6	21.7
<u>Nylon 66 monofilamentos.</u>			
Control	498	6.2	22.2
A	496	5.3	22.5
B	573	5.0	18.5
<u>Cargas usadas</u>			
	<u>100 gms.</u>	<u>1400 gms.</u>	<u>1600 gms.</u>
<u>Policaprolactam monofilamentos</u>			
Control	234° C.	208° C.	167° C.
A	233° C.	234° C.	200° C.
B	232° C.	228° C.	222° C.
C	232° C.	227° C.	196° C.
<u>Nylon-66 monofilamentos.</u>			
Control	264° C.	213° C.	162° C.
A	265° C.	218° C.	164° C.



En los ensayos anteriores, los monofilamentos sometidos a cargas especificadas (100, 1.400 y 1.600 g.) se colocaron contra un bloque caldeado. La temperatura del bloque se elevaba 5° C. por minuto y las temperaturas a que se rompieron los monofilamentos se registraron.

5. Las temperaturas iniciales del bloque variaban de 30° C. a 70° C. por debajo de las temperaturas registradas de ruptura.

N O T A

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental, y siendo
15. lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "Perfeccionamientos en composiciones de nylon"; caracterizándose por lo siguiente:
- 1º.- Perfeccionamientos en composiciones de nylon, caracterizándose porque éstas se destinan a la producción
20. de artículos moldeados y expulsados y comprenden poli-caprolactam y además por comprender también un inhibidor de envejecimiento que es un antioxidante para el caucho y contiene por lo menos como ingrediente principal, un producto de condensación de diarilamina-ketona insoluble
25. en agua.
- 2º.- Perfeccionamientos, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizados porque el antioxidante para el caucho se halla presente en proporción comprendida entre 0,1 y 10 partes en peso, por 100
- 30.

259842



- 14 -

partes en peso de policaprolactam.

5. 3<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos, segun lo especificado en la reivindicación 1<sup>a</sup> o 2<sup>a</sup>, caracterizándose porque el policaprolactam es de un tipo de moldes y tiene viscosidad reducida (determinada como antes se describe), del orden de 1,5 a 3,5).

10. 4<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos, segun lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque el inhibidor de envejecimiento está constituido por alrededor del 65% del producto de condensación diarilamina-ketona, y alrededor del 35% de N,N'-difenil-p-fenileno-diamina.

15. 5<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos, segun lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizándose porque el inhibidor del envejecimiento contiene como componente principal un producto de condensación de difenil-amina-ketona insoluble en agua.

20. 6<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos, segun lo especificado en la reivindicación 5<sup>a</sup>, caracterizándose porque el inhibidor de envejecimiento contiene como componente principal un producto de reacción, insoluble en agua y de baja temperatura, de difenilamina-acetona.

25. 7<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos, segun lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 5<sup>a</sup>, caracterizados porque el inhibidor de envejecimiento contiene como componente principal un producto de reacción a alta presión y temperatura elevada, de difenilamina-acetona, insoluble en agua.

30. 8<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos, segun lo especificado en la reivindicación 7<sup>a</sup>, caracterizándose porque el

- 15 - 259843



producto de condensación. difenil-amina-acetona se modifica por reacción con un aldehído alifático, especialmente formaldehído.

9º.- Perfeccionamientos en composiciones de nylon; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de quince hojas, escritas a máquina por una sola cara.

23 JUL 1960

Madrid,

ALLIED CHEMICAL CORPORATION.

J. GOMEZ ACEBO Y MODESTO