

280167

P.- 23.310  
OZ 219



22 SEP. 1962

280167

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud  
de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 21 de Agosto de 1962, con el nº 280.167

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de INVENTA A.G.FUR FORSCHUNG UND PATENTVERWERTUNG  
entidad suiza, establecida en Tiefenhöfe 10, Zürich 22,  
Suiza.

por: " UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE  
PIEZAS MOLDEADAS DE POLIAMIDA "

-----

Diversas propiedades de las piezas mol-  
deadas de poliamidas, como, por ejemplo, la resistencia\_  
a la abrasión, estabilidad de forma, resistencia al agua  
caliente, tensiones internas pequeñas, resistencia a los  
5 agentes atmosféricos y dureza superficial, dependen de -  
la constitución cristalina del material sintético.- En\_  
general, se admite que estas propiedades mejoran con el\_  
aumento de la homogeneidad y de la finura de grano.- Por  
su parte, la homogeneidad y finura de grano están influí  
10 das por la estructura cristalina, es decir, la poliamida

280167

22 SEP



es tanto más fina de grano y homogénea, cuanto más finos y más regularmente están formados los cristales individuales.

5 Mediante investigaciones microscópicas -  
realizadas con luz polarizada, se ha señalado que se puede obtener una estructura continuamente esferolítica finamente cristalina, si la poliamida se separa de la fusión enfriando muy lentamente.- Pero, un enfriamiento lento es poco económico en los procedimientos de moldeo por colada o por inyección corrientes en la elaboración de las poliamidas, por una parte debido al mayor gasto de tiempo, y, por otra parte, porque los moldes han de ser hechos trabajar durante más tiempo para obtener una sola pieza inyectada.- Estas circunstancias deben ser tenidas en cuenta como factor de encarecimiento, sobre todo en la producción en masa de piezas coladas o inyectadas.

15 Un enfriamiento rápido de la poliamida líquida en fusión, conduce en todos los casos, si no se han tomado medidas especiales, a resultados insatisfactorios.- La masa fundida cristaliza en forma no homogénea, de tal manera que toda la estructura está de una manera irregular, llena de líneas de flujo y pequeños y grandes esferolitos.- En la superficie de la pieza moldeada, aparecen zonas amorfas, como consecuencia del subenfriado de la colada.

20 Se conocen diferentes procedimientos, -  
según los cuales es posible un enfriamiento rápido de la masa fundida sin que aparezcan las desventajas arriba mencionadas.- Así, se ha propuesto, por ejemplo, --  
mezclar con la poliamida 0,1 - 10% de fenoles alcoholila-



280107

dos(DAS número 1.052.679), o pequeñas cantidades finamente pulverizadas de poliamidas de punto de fusión más elevado, sólo limitadamente solubles o hinchables en la masa fundida (DAS número 1.052.112).

5

Según otra propuesta (DAS número 1.061.063)

se puede modificar ventajosamente la estructura de los cuerpos moldeados con poliamidas, mediante la adición de sólidos finamente divididos formadores de núcleos de cristalización, a la masa fundida de poliamida, la cual se enfría de la manera usual.- En la patente DDR núm. 19.811 se describe un procedimiento similar, según el cual, a la masa a reformar, se le incorporan, en cualquiera de las etapas de su fabricación, sustancias cuya estructura finamente cristalina permanece intacta, en cantidades de 0,05 a 0,5% en estado de fina división.

10

15

Se sabe además (DAS núm. 1.015.596), que la formación de la estructura esferulítica en el enfriamiento rápido de una masa fundida de poliamida, puede ser favorecida almacenando la poliamida en granos, en una atmósfera oxigenada y a temperaturas superiores a los 80°C, pero por debajo de su punto de fusión.- De este modo, se forma en la superficie del cuerpo de poliamida una fina película de óxido, que al fundirse la poliamida actúa como acelerador de la cristalización.- En el fondo, se trata aquí también de una adición de materiales extraños, que, de todos modos, sólo se produce, a partir de ella misma, sobre la poliamida lista para la elaboración.- En la práctica de este procedimiento, debe tenerse en cuenta la desventaja del amarilleamiento.

20

25

30

Hasta ahora, la fabricación de materiales

280167.223



homogéneos mediante todos estos procedimientos tropieza con dificultades, ya que la obtención de inoculantes de grano fino y de tamaño de grano uniforme es complicada, siendo practicamente imposible una distribución absolutamente regular de las sustancias inoculantes añadidas, ha-  
5 ciéndose tanto más difícil de conseguir debido a fenómenos de adherencia y aglomeraciones, cuanto más pequeños son los granos aislados de inoculantes.

Se ha encontrado ahora, que se pueden --  
10 preparar piezas moldeadas de poliamida con estructura homogénea, finamente cristalina y dureza superficial aumentada y pequeñas tensiones internas, mediante el enfriamiento de la masa fundida de poliamida introducida en el molde, en presencia de materiales sólidos finamente divi-  
15 didos formadores de núcleos de cristalización, si los materiales sólidos finamente divididos en la masa a moldear, se completan en cualquier etapa de su fabricación, con - sustancias añadidas en forma líquida o disuelta.

La adición de la sustancia que forma pos-  
20 teriormente núcleos de cristalización, en forma disuelta, hace posible una distribución absolutamente regular de esta sustancia en la poliamida, o en sus productos de partida.- A esto se añade la ventaja de que mediante la producción de los núcleos de inoculación en la masa a moldear,  
25 estos núcleos de inoculación permanecen en una forma extraordinariamente fina.

En principio, se puede utilizar para el -  
procedimiento de acuerdo con la invención, toda sustancia inerte a la caprolactama y soluble en caprolactama o en -  
30 un medio disolvente inerte a la caprolactama, que, en las



condiciones de la polimerización, se transforme en un producto finamente cristalino y sólido, o que con otra sustancia presente la propiedad, arriba mencionada, de transformarse formando un producto sólido finamente cristalino.

5                    Así, por ejemplo, se puede obtener óxido de aluminio o hidróxido de aluminio finamente cristalinos, a partir de sulfato de aluminio y a partir de sulfato de aluminio y potasio, mediante calentamiento, en presencia de agua, en la misma lactama, y a partir de cloruro de -  
 10                    magnesio, óxido de magnesio, y a partir de vidrio soluble, óxido de silicio.- A partir de dicromato potásico, ácido fluorsilícico y sulfato de dietilo, se forman en presencia de cloruro bórico, las correspondientes sales de bario finamente cristalinas  $Ba Cr O_4$ ,  $Ba Si F_6$  y --  
 15                     $Ba SO_4$ .

                    Como se desprende de los ejemplos siguientes, las investigaciones de polarización microscópica y las medidas de las tensiones internas ha dado como resultado que, mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, se podía mejorar significativamente la calidad de las piezas moldeadas de poliamidas.

#### E J E M P L O 1

                    Se mezclan 20 kilos de caprolactama con  
 25                    1,4-1,6 litros de agua, y se calienta la mezcla lentamente, bajo agitación.- Tan pronto como se ha formado una solución transparente, se pueden añadir, bajo agitación, 60  
 gramos de ácido acético al 10%, como estabilizador.- Posteriormente, se añaden 65 gramos de  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  en  
 30                    200 ml de agua, a la solución de lactama.- La mezcla se

280187



polimeriza, después, de una manera conocida, en un auto-clave, mediante calentamiento a cerca de 250-260°C y bajo presión.- Durante la polimerización, se descompone el sulfato de aluminio (con agua), formando  $Al(OH)_3$  ó  $Al_2O_3$  en cristales extraordinariamente finos, que corresponden a una cantidad de 0,05% en peso calculada sobre la policaprolactama.- El polimerizado así obtenido, se hila hasta obtener un hilo de 1,5 mm de grueso, el cual, se corta, seguidamente, en trocitos.- Los trocitos se someten a inyección en un molde precalentado a cerca de 90°C, para formar probetas de 100 x 110 x 1 mm de grueso, que presentan importantes ventajas frente a las probetas consistentes en policaprolactama pura, que no contiene óxido de aluminio como sustancia formadora de núcleo de cristalización.

Material	Ángulo de deformación <sup>(*)</sup>	Tamaño de los esferulitos	Microfotografía N°
20 Poli-epsilon-caprolactama pura	2930' - 3900'	100 μ	
Poli-epsilon-caprolactama según el ejemplo	1 - 20	5 - 10 μ	

(\*) El ángulo de abertura alfa resulta mediante el corte de la placa de ensayo desde el centro hacia una esquina, y por depresión plana de la misma.  
Temperatura de moldeo, 80°C.

E J E M P L O 2

Se mezclan 20 kg de caprolactama con 1,4-1,6 litros de agua, y se calienta lentamente la mezcla,



280167

con agitación.- Tan pronto como se ha formado una solución transparente, se pueden añadir, como estabilizador, agitando, 60 g de ácido acético al 10%.- Posteriormente, se añaden a la solución de lactama, 130 g de  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  en 200 ml de agua.- La mezcla se polimeriza después, de una manera conocida, en un autoclave, mediante calentamiento a cerca de 250-260°C y bajo presión.- Durante la polimerización, se descompone el sulfato de aluminio (con agua), formando  $Al(OH)_3$  ó  $Al_2O_3$  de cristales extraordinariamente finos, que corresponden a una cantidad de 0,1% en peso, calculada sobre la policaprolactama.- El polimerizado así obtenido se hila para formar un hilo de 1,5 mm de grueso, el cual, seguidamente, se corta en trocitos.- Los trocitos se someten a inyección en un molde precalentado hasta cerca de 90°C, para formar probetas de 100 x 100 x 1 mm de grueso, las cuales presentan importantes ventajas frente a probetas consistentes en policaprolactama pura, que no contiene óxido de aluminio como sustancia formadora de núcleo de cristalización.

Material	de deformación	Tamaño de los esferulitos	Microfotografía Nº
Poli-epsilon-caprolactama pura	*)	~ 100 μ	
Poli-epsilon-caprolactama según el ejemplo	1 - 22	5-10 μ	

\*) El ángulo de abertura alfa mediante el corte de la placa de ensayo desde el centro hacia una esquina, y por depresión plana de la misma.  
Temperatura de moldeo, 80°C.

280167 22 S



E J E M P L O 3

Se mezclan 20 kg de caprolactama con 1,4 - 1,6 litros de agua, y se calienta lentamente la mezcla, bajo agitación.- Tan pronto como se ha formado una solu-  
 5 ción transparente, se pueden añadir, bajo agitación, 60 g de ácido acético al 10%, como estabilizador.- Poste-  
 riormente, se añaden a la solución de lactama, 46,5 g de  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  en 100 ml de agua.- Después, se poli-  
 10 meriza la mezcla, de una manera conocida, en un autoclave, mediante calentamiento hasta cerca de 250-260°C y ba-  
 jo presión.- Durante la polimerización se descompone el sulfato aluminico potásico (con agua), formando  $Al(OH)_3$ -  
 ó  $Al_2O_3$  en cristales extraordinariamente finos, que co-  
 rresponden a una cantidad de 0,05% en peso, calculada so-  
 15 bre la policaprolactama.- El polimerizado así obtenido se hila hasta obtener un hilo de 1,5 mm de grueso, el --  
 cual, seguidamente, se corta en trocitos.- Los trocitos se someten a inyección en un molde precalentado hasta --  
 20 cerca de 90°C, para formar probetas de 100 x 100 x 1 mm de espesor, las cuales presentan importantes ventajas --  
 frente a probetas que consisten en policaprolactama pura, que no contiene óxido de aluminio como sustancia formado-  
 ra de núcleo de cristalización.

25

Material	$\chi$ de deformación ( $\bullet$ )	Tamaño de los esferulitos	Microfotografía N <sup>o</sup>
Poli-epsilon-caprolactama pura	2 1/2 - 3 <sup>o</sup>	100 $\mu$	
Poli-epsilon-caprolactama según el ejemplo	1 - 2 <sup>o</sup>	5 - 10 $\mu$	

30

280167

22



- ) El ángulo de abertura alfa resulta por el corte de la placa de ensayo desde el centro hacia una esquina y por depresión plana de la misma.

Temperatura de moldeo, 80°C.

5

E J E M P L O 4

Se mezclan 20 kilos de caprolactama con 1,4 - 1,6 litros de agua, y se calienta lentamente la mezcla, bajo agitación.- Tan pronto como se ha formado una solución transparente, se pueden añadir, bajo agitación, 10 60 g de ácido acético al 10%, como estabilizador.- Posteriormente, se añaden a la solución de lactama 93 g de  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  en 200 ml de agua.- Después, se polimeriza la mezcla, de una manera conocida, en un autoclave, 15 mediante calentamiento a cerca de 250-260°C y bajo presión. Durante la polimerización, se descompone el sulfato aluminico potásico (con agua), formando  $Al(OH)_3$  ó  $Al_2O_3$  en cristales extraordinariamente finos, que corresponden a una cantidad de 0,1% en peso, calculada sobre la policaprolactama.- El polimerizado así obtenido, se hila hasta obtener un hilo de 1,5 mm de grueso, el cual, seguidamente, se corta en trocitos.- Los trocitos se someten a inyección en un molde precalentado a cerca de 90°C, para formar 20 probetas de 100 x 100 x 1 mm de grueso, las cuales presentan importantes ventajas frente a probetas que consisten en policaprolactama pura, que no contiene óxido de aluminio como sustancia formadora de núcleo decristalización. 25

280167

22



Material	de deformación <sup>*)</sup>	Tamaño de los esferulitos	Microfotografía N <sup>o</sup>
5 Poli-epsilon caprolactama pura	2 1/2 - 3 <sup>o</sup>	100 $\mu$	
Poli-epsilon caprolactama según el ejemplo	1 - 2 <sup>o</sup>	5 10 $\mu$	

10      \*) El ángulo de abertura alfa resulta por el corte de la placa de ensayo desde el centro hacia una esquina y por depresión plana de la misma. Temperatura de moldeo, 80<sup>o</sup>C.

#### E J E M P L O 5

15      Se mezclan 20 kilos de caprolactama con 1,4-1,6 litros de agua, y se calienta lentamente la mezcla, bajo agitación.- Tan pronto como se ha formado una solución transparente, se pueden añadir, como estabilizador, 60 g de ácido acético al 10%.- Posteriormente, se añaden a la solución de caprolactama, 50,4 g de MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O en agua.- Después, se polimeriza la mezcla de una manera conocida, en un autoclave, mediante calentamiento a cerca de 250-260<sup>o</sup>C y bajo presión.- Durante la polimerización, reacciona el MgCl<sub>2</sub> (con agua), formando Mg(OH)<sub>2</sub> ó MgO en cristales extraordinariamente finos, que corresponden a una cantidad de 0,05% en peso, calculada sobre la policaprolactama.- El polimerizado así obtenido se hilaba hasta obtener un hilo de 1,5 mm de grueso, el cual, seguidamente, se corta en trocitos.- Los trocitos se someten a inyección en un molde precalentado a cerca de 90<sup>o</sup>C, para formar probetas de 100 x 100 x 1 mm de espesor, las

20

25

30

280107

225



cuales presentan importantes ventajas frente a probetas que consisten en policaprolactama pura, que no contiene MgO como sustancia formadora de núcleo de cristalización.

Material	de deformación <sup>*)</sup>	Tamaño de los esferulitos	Microfotografía No
Poli-epsilon-caprolactama pura	2 1/2 - 3 <sup>o</sup>	100 μ	
Poli-epsilon-caprolactama según el ejemplo	1 - 2 <sup>o</sup>	5 - 10 μ	

\*) El ángulo de abertura alfa resulta mediante el corte de la placa de ensayo desde el centro hacia una esquina, y por depresión plana de la misma.

15 Temperatura de moldeo, 80°C.

#### E J E M P L O 6

Se mezclan 20 kilos de caprolactama con 1,4-1,6 litros de agua, y se calienta lentamente la mezcla, bajo agitación. Tan pronto como se ha formado una solución transparente, se pueden añadir, con agitación, 60 g de ácido acético al 10%, como estabilizador. Posteriormente, se añaden a la solución de lactama, 100,8 g de MgCl<sub>2</sub> en agua. Después, se polimeriza la mezcla de una manera conocida, en un autoclave, mediante calentamiento a cerca de 250-260°C y bajo presión. Durante la polimerización el MgCl<sub>2</sub> reacciona (con agua), formando Mg(OH)<sub>2</sub> ó MgO en cristales extraordinariamente finos, que corresponden a una cantidad de 0,1% en peso, calculada sobre la policaprolactama. El polimerizado así obtenido se hila hasta obtener un hilo de 1,5 mm de grueso, el cual, seguidamente, se corta en tro-

280167

225



5 citos.- Los trocitos se someten a inyección en un molde --  
precalentado a cerca de 90°C, para formar probetas de 100 x  
100 x 1 mm de espesor, las cuales presentan importantes ven-  
tajas frente a probetas que consisten en policaprolactama -  
pura, que no contiene MgO como sustancia formadora de núcleo  
de cristalización.

Material	de deformación $\varphi$ *)	Tamaño de los esferulitos	Microfotogra- fía N <sup>o</sup>
10 Poli-epsilon- caprolactama pura	2 1/2 - 3 <sup>o</sup>	100 $\mu$	
Poli-epsilon- caprolactama se gún el ejemplo	1 = 2 <sup>o</sup>	5 - 10 $\mu$	

15 \*) El ángulo de abertura alfa resulta mediante el cor-  
te de la placa de ensayo desde el centro hacia una  
esquina, y por depresión plana de la misma.  
Temperatura de moldeo, 80°C.

#### EJEMPLO 7

20 Se mezclan 20 kilos de caprolactama con  
1,4-1,6 litros de agua, y se calienta la mezcla lentamen-  
te, con agitación.- Tan pronto como se ha formado una -  
solución transparente, se pueden añadir, como estabiliza-  
dor, y bajo agitación, 60 g de ácido acético al 10%.- --  
25 Posteriormente, se añaden a la solución de lactama 50 --  
gramos de vidrio soluble (al 40%) en agua.- La mezcla -  
se polimeriza después, de una manera conocida, en un autocla-  
ve, mediante calentamiento a cerca de 250-260°C y bajo -  
presión.- Durante la polimerización, se descompone el -  
30 vidrio soluble (con agua y en caliente), formando  $\text{Si}(\text{OH}_2)_4$   
ó  $\text{SiO}_2$  en cristales extraordinariamente finos, que corres-

280167

22 S



penden a una cantidad de 0,05% en peso, calculada sobre la policaprolactama.- El polimerizado así obtenido se hila hasta obtener un hilo de 1,5 mm de grueso, el cual, seguidamente, se corta en trocitos.- Los trocitos se someten a inyección en un molde precalentado a cerca de 90°C, para formar probetas de 100 x 100 x 1 mm de espesor, que presentan importantes ventajas frente a probetas que consisten en policaprolactama pura, que no contiene SiO<sub>2</sub> como sustancia formadora de núcleo de cristalización.

10

Material	Ángulo de deformación *)	Tamaño de los esferulitos	Microfotografía N°
Poli-epsilon-caprolactama pura	2 1/2 - 3°	100 μ	
Poli-epsilon-caprolactama según el ejemplo	1 - 2°	5 - 10 μ	

15

\*) El ángulo de abertura alfa resulta por el corte de la placa de ensayo desde el centro hacia una esquina y por depresión plana de la misma.

20

Temperatura de moldeo, 80°C.

#### E J E M P L O 8

Se mezclan 20 kilos de caprolactama con 1,4-1,6 litros de agua, y se calienta lentamente la mezcla, bajo agitación.- Tan pronto como se ha formado una solución transparente, se pueden añadir, como estabilizador y agitando, 60 gramos de ácido acético al 10%. Posteriormente, se añaden a la solución de lactama, 100 gramos de vidrio soluble (al 40%) en agua.- Después, se polimeriza la mezcla de una manera conocida, en un autocla

30



ve, mediante calentamiento a cerca de 250-260°C y bajo presión.- Durante la polimerización, se descompone el vidrio soluble (con agua y en caliente), formando  $Si(OH_2)_4$  ó  $SiO_2$  en cristales extraordinariamente finos, que corresponden a una cantidad de 0,1% en peso, calculada sobre la policaprolactama.- El polimerizado así obtenido se hila hasta obtener un hilo de 1,5 mm de grueso, el cual, seguidamente, se corta en trocitos.- Los trocitos se someten a inyección en un molde precalentado a 90°C, para formar probetas de 100 x 100 x 1 mm de espesor, las cuales presentan importantes ventajas frente a probetas que consisten en policaprolactama pura, que no contiene  $SiO_2$  como sustancia formadora de núcleo de cristalización.

Material	de deformación <sup>e)</sup>	Tamaño de los esferulitos	Microfotografía N°
Poli-epsilon-caprolactama pura	2 1/2 - 30	100 μ	
Poli-epsilon-caprolactama según el ejemplo	1 - 20	5 - 10 μ	

e) El ángulo de abertura alfa resulta mediante el corte de la placa de ensayo desde el centro hacia una esquina, y por depresión plana de la misma.

25 Temperatura de moldeo, 60°C.

E J E M P L O 9

Se mezclan 20 kilos de caprolactama con 1,4-1,6 litros de agua, y se calienta lentamente la mezcla, bajo agitación.- Tan pronto como se ha formado una

229



230187

solución transparente, se pueden añadir, como estabiliza-  
dor, y agitando, 60 gramos de ácido acético al 10%. - Pos-  
teriormente, se añaden a la solución de lactama:

- 5            5,80 gramos de  $K_2Cr_2O_7$     en    100 ml. de agua y
- 9,7 gramos de  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$     en    100 ml. de agua

Después, se polimeriza la mezcla de manera conocida, en un autoclave, mediante calentamiento a cerca de 250 - 260°C y bajo presión. - Durante la polimerización reacciona el  $K_2Cr_2O_7$  (con  $BaCl_2$ ), formando  $BaCrO_4$  en cristales extraordinariamente finos, que corresponden a una cantidad de 0,05% en peso, calculada sobre la policaprolactama. - El polimerizado así obtenido se hila hasta obtener un hilo de 1,5 mm de espesor, el cual, seguidamente, se corta en trocitos. - Los trocitos se someten a inyección en un molde precalentado a cerca de 90°C, para formar probetas de 100 x 100 x 1 mm de espesor, las cuales presentan importantes ventajas frente a probetas que consisten en policaprolactama pura, que no contiene  $BaCrO_4$  como sustancia formadora de núcleo de cristalización.

	Material de deformación ●)	Tamaño de los esferulitos	Microfotografía Nº
25	Poli-epsilon-caprolactama pura	2 1/2 - 3 $\mu$	100 $\mu$
	Poli-epsilon-caprolactama según el ejemplo	12	1 - 3 $\mu$

30    ●) El ángulo de apertura alfa resulta mediante el corte de la placa de ensayo desde el centro hacia una esquina, y por depresión plana de la misma.



22 SEP

280167

E J E M P L O 10

Se mezclan 20 kilos de caprolactama con  
 1,4-1,6 litros de agua, y se calienta la mezcla lentamente,  
 bajo agitación.- Tan pronto como se ha formado una  
 5 solución transparente, se pueden añadir, como estabiliza  
 dor, y agitando, 60 gramos de ácido acético al 10%.- Pos  
 teriormente, se añaden a la solución de lactama:

11,6 gramos de  $K_2Cr_2O_7$  en 100 ml. de agua y

19,6 gramos de  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  en 100 ml de agua.

10 La mezcla se polimeriza después, de una manera conocida,  
 en un autoclave, mediante calentamiento a cerca de 250-  
 260°C y bajo presión.- Durante la polimerización reaccio  
 na el  $K_2Cr_2O_7$  (con  $BaCl_2$ ), formando  $BaCrO_4$  en cristales  
 extraordinariamente finos, que corresponden a una canti  
 15 dad de 0,1 por ciento en peso calculada sobre la polica  
 prolactama.- El polimerizado así obtenido se hila hasta  
 obtener un hilo de 1,5 mm de grueso, el cual, seguidamen  
 te, se corta en trocitos.- Los trocitos se someten a in  
 yección en un molde precalentado a cerca de 90°C para --  
 20 formar probetas de 100 x 100 x 1 mm de grueso, que presen  
 tan importantes ventajas frente a probetas que consisten  
 en policaprolactama pura, que no contiene  $BaCrO_4$  como --  
 sustancia formadora de núcleo de cristalización.

25 Material  $\times$  de deformación  $\alpha$  Tamaño de los Microfotogra  
 e) esferulitos fía N<sup>o</sup>

Poli-epsilon-  
 caprolactama 2 1/2 - 3<sup>o</sup> 100  $\mu$   
 pura

Poli-epsilon  
 caprolactama se 1<sup>o</sup> 1 - 3  $\mu$   
 30 gún el ejemplo

**280167**

e) El ángulo de abertura alfa resulta mediante el -  
corte de la placa de ensayo desde el centro hacia una es-  
quina, y por depresión plana de la misma.

E J E M P L O 11

5

Se mezclan 20 kilos de caprolactama con  
1,4-1,6 litros de agua, y se calienta la mezcla lentamen-  
te, bajo agitación.- Tan pronto como se ha formado una  
solución transparente, se pueden añadir, como estabiliza-  
dor, y agitando, 60 gramos de ácido acético al 10%. - Pos-  
teriormente, se añaden a la solución de lactama

10

19,3 gramos de  $H_2SiF_6$  (al 28%) en 100 ml de agua y  
8,8 gramos de  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  en 100 ml de agua.

15

La mezcla se polimeriza después, de una manera conocida,  
en un autoclave, mediante calentamiento a cerca de 250-  
260°C y bajo presión.- Durante la polimerización el -  
 $BaCl_2$  (con  $H_2SiF_6$ ), formando  $BaSiF_6$  en cristales extraor-  
dinariamente finos, que corresponden a una cantidad de -  
0,05% en peso, calculada sobre la policaprolactama.- El  
polimerizado así obtenido se hila hasta obtener un hilo -  
de 1,5 mm de grueso, el cual, seguidamente, se corta en -  
trocitos.- Los trocitos se someten a inyección en un --  
molde precalentado a cerca de 90°C, para formar probetas  
de 100 x 100 x 1 mm de grueso, las cuales presentan im-  
portantes ventajas frente a probetas que consisten en po-  
licaprolactama pura, que no contiene  $BaSiF_6$  como sustan-  
cia formadora de núcleo de cristalización

20

25

30



28017

Material	de deformación <sub>*)</sub>	Tamaño de los esferulitos	Microfotografía N°
5 Poli-epsilon-caprolactama pura	2 1/2 - 3°	100 μ	
Poli-epsilon-caprolactama según el ejemplo.	1°	1 - 3 μ	

10 ●) El ángulo de abertura alfa resulta mediante el corte de la placa de ensayo desde el centro hacia una esquina y por depresión plana de la misma.

E J E M P L O 12

15 Se mezclan 20 kilos de caprolactama con 1,4-1,6 litros de agua, y se calienta lentamente la mezcla, bajo agitación.- Tan pronto como se ha formado una solución transparente, se pueden añadir, como estabilizador, y agitando, 60 g de ácido acético al 10%.- Posteriormente, se añaden a la solución de lactama:

20 38,6 gramos de H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (al 23%) en 100 ml de agua y 17,6 gramos de BaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O en 100 ml de agua.

25 Después, se polimeriza la mezcla de una manera conocida, en un autoclave, mediante calentamiento a cerca de 250-260°C y bajo presión.- Durante la polimerización reacciona el BaCl<sub>2</sub> (con H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>), formando BaSiF<sub>6</sub> en cristales extraordinariamente finos, que corresponden a una cantidad de 0,1% en peso, calculada sobre la policaprolactama.- El polimerizado así obtenido se hila hasta 30 obtener un hilo de 1,5 mm de grueso, el cual, seguidamen



22 S

280157

te, se corta en trocitos.- Los trocitos se someten a inyección en un molde precalentado a cerca de 90°C, para formar probetas de 100 x 100 x 1 mm de grueso, las cuales presentan importantes ventajas frente a probetas que consisten en policaprolactama pura, que no contiene BaSiF<sub>6</sub> como sustancia formadora de núcleo de cristalización.

	Material $\angle$ de deformación $\angle$	Tamaño de los esferulitos	Microfografía N <sup>o</sup>
10	Poli-epsilon-caprolactama pura	2 1/2 - 3 $\mu$	100 $\mu$
	Poli-epsilon-caprolactama según el ejemplo	1 $\mu$	1 - 3 $\mu$

15 \* El ángulo de abertura alfa resulta mediante el corte de la placa de ensayo desde el centro hacia una esquina y por depresión plana de la misma.

E J E M P L O 13

20 Se mezclan 19 kilos de caprolactama con 1,4-1,6 litros de agua y se calienta lentamente la mezcla, bajo agitación.- Tan pronto como se ha formado una solución transparente, se pueden añadir como estabilizador, y agitando, 60 g de ácido acético al 10%.- Posteriormente, se añaden a la solución de lactama:

- 16,6 g de (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en 1 kilo de soluc. de lactama
- y 10,5 g de BaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O en 100 ml de agua.

La mezcla se polimeriza después, de una manera conocida, en un autoclave, mediante calentamiento a cerca de 250-260°C

280167 225



y bajo presión.- Durante la polimerización reacciona el  $(C_2H_5)_2SO_4$  (con  $BaCl_2$ ), formando  $BaSO_4$  en cristales extraordinariamente finos, que corresponden a una cantidad de 0,05% en peso, calculada sobre la policaprolactama.- El polimerizado así obtenido se hila hasta obtener un hilo de 1,5 mm de grueso, el cual, seguidamente, se corta en trocitos.- Los trocitos se someten a inyección en un molde precalentado a cerca de 90°C, para formar probetas de 100 x 100 x 1 mm de grueso, las cuales presentan importantes ventajas frente a probetas que consisten en policaprolactama pura, que no contiene  $BaSO_4$  como sustancia formadora de núcleo de cristalización.

Material	ángulo de deformación $\alpha$ *)	Tamaño de los esferulitos	Microfotografía No
Poli-epsilon-caprolactama pura	2 1/2 - 3°	100 $\mu$	
Poli-epsilon-caprolactama según el ejemplo	1/2 - 1°	1 - 3 $\mu$	

\*) El ángulo de abertura alfa resulta mediante el corte de la placa de ensayo desde el centro hacia una esquina y por depresión plana de la misma.

E J E M P L O 14

Se mezclan 19 kilos de caprolactama con 1,4-1,6 litros de agua y se calienta la mezcla lentamente, bajo agitación.- Tan pronto como se ha formado una solución transparente, se pueden añadir, como estabilizador, y agitando, 60 g de ácido acético al 10%.- Posteriormente, se añaden a la solución de lactama:

280167

229



13,2 gramos de  $(C_2H_5)_2SO_4$ , 1 kilo de soluc. de lactama y  
21,0 gramos de  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  en 100 ml de agua.

La mezcla se polimeriza después, de una manera conocida,  
en un autoclave, mediante calentamiento a cerca de 250-  
5 260°C y bajo presión.- Durante la polimerización reac-  
ciona el  $(C_2H_5)_2SO_4$  (con  $BaCl_2$ ), formando  $BaSO_4$  en crista-  
les extraordinariamente finos, que corresponden a una --  
cantidad de 0,10% en peso, calculada sobre la policapro-  
lactama.- El polimerizado así obtenido se hila hasta ob-  
10 tener un hilo de 1,5 mm de grueso, el cual, seguidamente,  
se corta en trocitos.- Los trocitos se someten a inyec-  
ción en un molde precalentado a 90°C, para formar probe-  
tas de 100 x 100 x 1 mm de grueso, las cuales presentan\_  
importantes ventajas frente a probetas que consisten en\_  
15 policaprolactama pura, que no contiene  $BaSO_4$  como sustan-  
cia formadora de núcleo de cristalización.

Material	de deformación	Tamaño de los esferulitos	Microfotografía No
20 Poli-epsilon-caprolactama pura	2 1/2 - 3°	100 $\mu$	
Poli-epsilon-caprolactama según el ejemplo	1/2 - 1°	1 - 3 $\mu$	

•) El ángulo de abertura alfa resulta mediante el cor-  
25 te de la placa de ensayo desde el centro hacia una  
esquina y por depresión plana de la misma.

Esta solicitud, que corresponde a la pre-  
sentada en Suiza el 27 de Septiembre de 1961, bajo el nú-  
mero 11244/61, se acoge a los beneficios del artículo 51  
30 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



## --- N O T A ---

280167

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de ésta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10 1.- Procedimiento para la fabricación de piezas moldeadas de poliamida con estructura finamente cristalina y tensiones internas reducidas, mediante enfriamiento de la masa fundida de poliamida introducida en el molde, en presencia de materiales sólidos finamente divididos formadores de núcleos de cristalización, caracterizado porque los materiales sólidos finamente divididos se producen en la masa a moldear, en cualquiera de las etapas de su fabricación, a partir de sustancias añadidas en forma líquida o disuelta.

15 2.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado porque como material sólido finamente dividido, se utiliza óxido de aluminio preparado por descomposición térmica de sulfato de aluminio en presencia de agua.

20 3.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado porque como material sólido finamente dividido, se utiliza óxido de aluminio preparado por descomposición térmica de sulfato aluminico potásico en presencia de agua.

25 4.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado porque como material sólido finamente dividido, se utiliza óxido de magnesio preparado por descomposición térmica de cloruro de magnesio en presencia de agua.

30 5.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado porque como material finamente dividido, se utiliza óxido de silicio preparado por descomposición térmica

280167 22



de vidrio soluble en presencia de agua.

5 6.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado porque como material finamente dividido, se utiliza cromato de bario, preparado por reacción de dicromato potásico con cloruro de bario.

7.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado porque como material sólido finamente dividido, se utiliza hexafluorosilicato de bario, preparado por reacción de ácido fluosilícico con cloruro de bario.

10 8.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado porque como material sólido finamente dividido, se utiliza sulfato de bario, preparado por reacción de sulfato de dietilo con cloruro de bario.

15 9.- UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE PIEZAS MOLDEADAS DE POLIAMIDA.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintitres hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

20 Madrid, 22 SEP. 1962

P. A.  
Alberio de Elizaburu  
Per Fidei