

P.- 30.901

Deutsche Anmeldung
C. 36058 IV d/39c



327487

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de CHEMISCHE WERKE WITTEN GESELLSCHAFT MIT BESCHRANKTER HAFTUNG, entidad alemana, establecida en Postfach 107, Witten/Ruhr, República Federal Alemana, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLVOS DE POLIAMIDA QUE CONTIENEN FIBRAS CORTAS INORGANICAS EN DISTRIBUCION UNIFORME".

=====

Es conocido mejorar las propiedades mecánicas de poliamidas por incorporación de fibras de vidrio o de fibras de asbestos cortas. Se logran muy buenas propiedades con poliamidas que contienen hasta un 40 % en peso de fibras inorgánicas.

5

Ya que las poliamidas resultan del proceso usual de condensación en forma de masas fundidas viscosas, es difícil distribuir en éstas materiales fibrosos, ya que los materiales de carga, por causas de estructura tienen a enredarse o

10

fieltrarse y a apelmazarse. Son usuales para ello dos

327487



caminos. En el primer caso se hacen para ello pasas cordones
continuos del producto fibroso a través de la masa fundida
de material sintético y subsiguientemente se trocean los
cordones recubiertos para obtener un granulado. A causa
5 de la mejor aptitud de elaboración de la poliamida cargada se
utilizan sin embargo cada vez más fibras cortas desordenadas
con longitudes entre 1 y 4×10^{-2} cm. En este caso, los aditi-
vos se incorporan de manera usual a la poliamida de manera
que resultan mezclados íntimamente a la temperatura ambien-
10 te con el polímero de alto peso molecular lo más finamente
dividido, y subsiguientemente se homogeiniza la mezcla en
la masa fundida de poliamida en una prensa de tornillo sin
fin o en una amasadora.

Las ventajas de tal procedimiento son evidentes: Ya
15 que una fibra corta de vidrio tiende siempre a enredarse en
pequeñas bolas, es muy difícil dividirla por medio de un pro-
ceso de mezcla o de agitación, incluso en presencia de un
segundo material, tal como en este caso un polvo o granula-
do de poliamida. Por otra parte, la fibra de vidrio reulta
20 en este caso también parcialmente triturada. Una subsiguien-
te homogeneización en la masa fundida de poliamida signifi-
ca una carga térmica adicional para el polímero. Por otra
parte, un doble proceso de mezcla es antieconómico.

En la patente argentina Número 142.945 del 11.2.1.965
25 (solicitud alemana C 31.683 IV d/39c) se describe un proce-
dimiento para la preparación de poliamidas a partir de los
ácidos isoftálicos y/o tereftálicos y de diaminas alifáticas
en forma de grano fino, en el que los ésteres difenólicos de
los ácidos son precondensados con las diaminas en un disol-
30 vente inerte a temperaturas entre 20 y 150° C, y subsiguien-



temente pueden ser postcondensados a temperaturas mas altas que llegan hasta la proximidad del margen de fusión de la poliamida representada.

5 En la solicitud de patente alemana C 33.572 IV d/39 c se describe un procedimiento similar para la preparación de poliamidas de ácidos dicarboxílicos alifáticos.

En ambos casos se obtienen poliamidas en forma de grno fino.

10 Se ha encontrado ahora que se obtienen polvos de poliamidas que contienen fibras cortas inorgánicas en distribución uniforme por reacción del éster diárilico de los ácidos isoftálico y tereftálico, o de los ácidos dicarboxílicos alifáticos con diaminas alifáticas en disolventes inertes cuando se distribuyen uniformemente el material fibroso
15 inorgánico antes de la condensación de la poliamida en el disolvente inerte por vigorosa agitación, y se lleva a cabo subsiguientemente la reacción en su presencia.

Se obtienen de esta manera mezclas pulverulentas, o en el caso de las fibras de asbesto fácilmente floculantes,
20 que se pueden elaborar bien en las máquinas usuales de elaboración de materiales sintéticos o, tambien como polvo de sinterización en prensas.

En un exámen microscópico de tales mezclas se observa que las diversas partículas de poliamidas se adhieren en
25 su mayor parte directamente a las fibras, en contraposición con una mezcla de un polvo de poliamida aislado, por ejemplo, con fibras cortas de vidrio, que se obtuvo por agitación en un agente de suspensión tal como agua o metanol. En este caso se observa en el microscópio la situación agrupada suelta
30 de las partículas de poliamida y del material de carga.

327487



Por tratamiento previo de las fibras con agentes de adhesión tales como por ejemplo silanos especiales, se puede mejorar todavía más la adhesión de las partículas de poliamida a la superficie del vidrio o del asbesto. Ya no es posible una separación de la poliamida y del vidrio.

El tamaño de partículas de la correspondiente poliamida se puede variar por elección del disolvente en la precondensación. Con benceno se obtienen los polvos más finos y con dialcohibencenos se obtienen partículas ya fuertemente conglomeradas; por mezclas correspondientes de los disolventes se obtienen tamaños intermedios.

Al escoger las fibras de asbesto como agente de carga se necesita en comparación con la preparación de polvos de poliamida no cargados una cantidad algo mayor de disolventes o agentes dispersantes. Con fibras de vidrio hasta una longitud de 1×10^{-1} cm., no son necesarias cantidades adicionales de disolvente.

Fundamentalmente no se pone ningún límite a las cantidades de material de carga que pueden ser mezcladas con una poliamida preparada según el referido procedimiento de condensación. Al elaborar poliamidas, por ejemplo en máquinas de moldeo por inyección, son preferibles sin embargo proporciones de 10 a 40 % en peso, referidas a la cantidad total en peso de los materiales de partida.

Además de las fibras cortadas inorgánicas, las poliamidas pueden contener también otros aditivos tales como colorantes, estabilizadores, agentes de deslizamiento o pigmentos.

EJEMPLO I: Poli(hexametilen-isoftalamida/ -tereftalamida) (70/30) con 33 % de fibras cortas de vidrio. En un

327487

2 UN



matraz redondo de 2 litros equipado con agitador, termómetro, embudo de goteo y columna de fraccionamiento colocada encima, se distribuyen 61,5 g de una lana de vidrio no ali-

5 gitud de hilo media de 2×10^{-2} cm., por una buena agitación con un agitador de aletas de vidrio normal, en 1.000 ml. de benceno. Para separar la humedad que se adhiere eventualmente, se separan por destilación 50 ml de benceno.

Después se puede observar que la fibra de vidrio se ha distribuido de forma totalmente uniforme, sin poderse reconocer ningún enredado.

10

A continuación de esto se disuelven completamente en el benceno caliente 159 g de una mezcla de 70 % de éster difenílico del ácido isoftálico y 30 % del éster difenílico del ácido tereftálico (0,5 moles) y seguidamente se añade

15 gota a gota vigorosa agitación a 80° C una solución de 58 g de hexametildiamida (0,5 moles) en 100 ml de benceno durante 10 minutos y se sigue agitando durante una hora más. Seguidamente se separa el benceno por destilación

20 por medio de una pequeña columna y se añade en la misma medida dietilbenceno hasta que la temperatura interior haya subido a 170° C. A esta temperatura se postcondensa durante otras tres horas y durante este tiempo se separa por destilación despacio el fenol como azeótropo con una parte del

25 dietilbenceno.

Después de enfriar se filtra con succión enérgica, se lava posteriormente con metanol y subsiguientemente se seca en vacío.

Se obtiene un polvo fácilmente fluyente en el que apenas se pueden reconocer las fibras de vidrio a simple vista.

30

327487

2 JUN 1968



En el microscópio se observa que una gran parte de las partículas de poliamida en forma de bolas está adherida a las fibras de vidrio.

5 Para la comprobación de la distribución uniforme se tomaron de una gran porción en diversas lugares seis muestras, cada una de 10 g, y fueron extraídas completamente con fenol y metanol. Se calculó el peso de las fibras de vidrio que quedaron como residuo. Resultó una diferencia máxima de 1 %.

10 Para la medición del índice de viscosidad específica se pesaron 1,492 g de mezcla y se disolvieron en 100 ml de una mezcla de fenol y tetracloroetano (60/40). Las fibras de vidrio que quedaron como residuo fueron separadas por filtración y se llevó a cabo la medición con el filtra-
15 do. La viscosidad específica es igual a 3,09.

EJEMPLO II: Poli(hexameten-isoftalamida/ -tereftalamida) (70/30) con 30 % de fibras de vidrio. Análogamente al ejemplo I se distribuyeron uniformemente por vigorosa agitación, 52,7 g de una fibra corta de vidrio con un diámetro de hilo de 1×10^{-3} cm y una longitud de hilo media de 8×10^{-2} cm., que está revestida con un agente de adhesión de silano, en una mezcla de 500 ml de benceno y 500 ml de dietilbenceno. Seguidamente se precondensa a $\frac{1}{2}$ mol de mezcla de éster difenílicos con hexametilendiamina a 900°
20 C, y subsiguientemente se postcondensa por cambio del benceno por 500 ml de dietilbenceno a 170° C. El aislamiento de la mezcla de material sólido es el mismo que en el ejemplo I.
25

30 Se determinó un índice de viscosidad de 2,71. En un excelente examen microscópico se observa que ha sido elevada



claramente la adhesión sobre la fibra de vidrio; las partículas individadas de la poliamida son mayores que en el ejemplo I.

5 EJEMPLO III: Poli(hexametilenadipamida) con 30 % de
fibras cortas de vidrio. Se suspenden 52,7 g de una fibra
de vidrio en 1.000 ml de dodecibenceno. Entonces se disuel-
ven a 80° C 149 g de éster difenílico del ácido adípico (0,5
moles) y seguidamente se hacen reaccionar a 90° C con una
solución de 58 g de hexametilendiamina en 100 ml de dedecil
10 benceno. Después de 1(una) hora se aumenta la temperatura
a 190° C y se postcondensa durante otras 3 horas, separán-
dose por destilación lenta el fenol liberado. Se obtiene una
mezcla pulverulenta homogénea, la cual es aislada tal como
se describe en el ejemplo I, lavándose posteriormente con
15 benceno. Se midió un índice de viscosidad específica de
1,7.

EJEMPLO IV: Poli(hexametilén-isoftalamida/ -tereftala-
mida) (70/30) con 20 % de fibras de asbesto: Se suspenden
por vigorosa agitación 27,4 g de fibra de asbesto 7 D en
20 1.200 ml de dietilbenceno. En este caso debese utilizar un
agitador de aletas de gran superficie. Esta suspensión
se precondensa, tal como se describe en el ejemplo I, 0,5
moles de mezcla de ésteres difenílicos con hexametilendia-
mina, y se postcondensa a 180° C. El aislamiento de la mezcla
25 de materiales sólidos es el mismo que se describe en el ejem-
plo I. Se obtiene una masa voluminosa y floculenta. El ín-
dice de viscosidad específico se midió en 2,32.

La presente solicitud que corresponde a la presentada
en la República Federal Alemana con fecha 5 de Junio de
30 1.965, bajo el Número C 36058 IVd/39c se acoge a los bene-

327487



ficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

N O T A

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

1º.- Un procedimiento para la preparación de polvos de poliamida que contienen fibras cortas inorgánicas en distribución uniforme por reacción de los ésteres diarílicos de los ácidos iso- y/o tere-ftálicos, y/o de los ácidos di-
15 carboxílicos alifáticos con diaminas alifáticas primarias en disolventes inertes, caracterizado porque se distribuye uniformemente por vigorosa agitación el material fibroso inorgánico antes de la condensación de la poliamida en el disolvente inerte y subsiguientemente se lleva a cabo la
20 reacción en su presencia.

2º.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utilizan preferiblemente fibras de vidrio de reacción neutra con un diámetro medio de 1×10^{-4} cm a 2×10^{-3} cm y una longitud media de 5×10^{-3} cm a 1×10^{-1}
25 cm.

3º.- Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se añaden preferiblemente en la reacción de 10 a 40 % en peso de fibras de vidrio.

4º.- Un procedimiento para la preparación de polvos
30

327487

2 JUN 1966



de poliamida que contienen fibras cortas inorgánicas en distribución uniforme.

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

La presente Memoria consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

7 JUN 1966

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder

mvg/.-

100