



329316

P - 31.195

C 36480 IVa/39c

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

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

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE POLVOS DE
POLIAMIDA QUE CONTIENEN EN DISTRIBUCION UNIFORME MATE-
RIALES DE CARGA FINAMENTE DIVIDIDOS"

=====

Usualmente se obtienen poliamidas por condensa-
ción en fusión. En este caso, el estado final de la con-
densación es una masa fundida viscosa que no puede ser
mezclada íntima y rápidamente, ya que de esta manera apa-
recen acumulaciones de calor que pudieran descomponer tér-
micamente el policondensado. Subsiguientemente, la masa
fundida solidificada es triturada mecánicamente, usual-

27 JUL



mente para obtener un granulado ó también para obtener hasta polvo.

Si se quiere añadir y mezclar a dichas poliamidas materiales de carga inorgánicos en forma finamente dividida, se puede efectuar ésto en estado diluído o muy fluido antes de la condensación propiamente dicha, cuando la densidad del material de carga es similar a la de la poliamida, es decir es alrededor de 1. Por otra parte el material de carga no debe reaccionar con el agua hasta temperaturas de aproximadamente 260°C.

Estas dos condiciones son raramente cumplidas por los materiales de carga inorgánicos. Por otra parte se debe mezclar la poliamida triturada después de la condensación con el material de carga en máquinas especiales. También en este caso con una gran diferencia de densidad entre la poliamida y el material de carga aparece de nuevo fácilmente una separación de los componentes de la mezcla.

Por la adición de materiales de carga a las poliamidas se pueden lograr las más diversas ventajas técnicas. Como ejemplos se citarán solamente: conductividad eléctrica, magnetizabilidad, propiedades mejoradas de deslizamiento, piezas moldeadas o recubrimientos autoluminiscentes, etc.

En la patente argentina 142.945 del 11 de febrero de 1965 (solicitud alemana C 31.683 IV d/ 39 c) se describe un procedimiento para la fabricación de poliamidas a partir de los ácidos iso- y/o tere-ftálicos y de diaminas alifáticas en forma de grano fino, precondensándose los esterres difenílicos de estos ácidos con las diaminas en un disolvente inerte a temperaturas de 20-150°C, y pudiéndose post-



condensar subsiguientemente a temperaturas más altas, que llegan hasta cerca del margen de fusión de la poliamida en cuestión.

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

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

Se ha encontrado ahora que se obtienen polvos de
10 poliamida que contienen en distribución uniforme materiales de carga finamente divididos, por reacción de los esteres diarílicos de los ácidos iso- y/o terc-ftálicos y/o de los ácidos dicarboxílicos alifáticos con diaminas alifáticas y/o cicloalifáticas y/o aralifáticas primarias en disolventes inertes, cuando se distribuye uniformemente por vigorosa
15 agitación el material de carga en el disolvente inerte antes de la policondensación, y se ejecuta subsiguientemente la reacción en su presencia.

Se obtienen de esta manera mezclas pulverulentas
20 en las que el material de carga está rodeado o envuelto por la poliamida y por ello ya no se puede separar de la poliamida, por simples operaciones mecánicas tales como sacudir, agitar o clasificar por tamizado.

Dichas mezclas pueden ser elaboradas bien sobre
25 máquinas de tratamiento de materiales sintéticos o también como polvo para sinterización por prensado. Como materiales de carga se consideran los que se comportan indiferentemente frente a las sustancias aromáticas, fenoles, diaminas y esteres difenílicos bajo las condiciones de condensación.

30 A título de ejemplo pueden ser éstos:



Polvos metálicos (hierro, cobre, aluminio, estaño, zinc, etc.); óxidos metálicos o sulfuros metálicos (TiO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , ZnS , MoS_2 , CdS); sales metálicas, pigmentos luminiscentes, grafito, negro de humo, polvo de materiales sintéticos tales como de tetrafluoretileno, y similares.

El procedimiento descrito es especialmente apropiado para incorporar materiales de carga inorgánicos con alto peso específico, o también los materiales de carga que reaccionan con agua a altas temperaturas, tales como por ejemplo sulfuros metálicos.

El límite superior de la cantidad de material de carga a incorporar está dado o establecido de forma que el volumen de la poliamida condensada sea suficiente para recubrir o envolver las partículas de material de carga. Así por ejemplo se pueden recubrir sin dificultades 5 partes en peso de polvo de hierro con 1 parte en peso de poliamida. De esta manera se obtiene un polvo de color blancuzco-gris claro; en contraposición con esto, una mezcla de polvo mecánica correspondiente muestra el color oscuro del hierro.

En una observación microscópica de dichas mezclas se puede reconocer en muchos casos la capa clara de poliamida que recubre las partículas de material de carga no transparentes u opacas. Por el contrario, con otros materiales de carga se observa que muchas bolitas muy pequeñas de poliamida se han dispuesto densamente alrededor de las partículas del material de carga.

El tamaño de partículas de la correspondiente poliamida puede ser influenciado por la elección del disolvente en la precondensación. Con benceno se obtienen los polvos más finos y con dialcohibencenos se obtienen partí-



culas ya fuertemente aglomeradas; por mezclas correspondientes de los disolventes se obtienen tamaños intermedios.

5 En la medición de los índices de viscosidad límite específica se extrajeron en cada caso cantidades correspondientes al material de carga, con una mezcla de fenol y tetracloroetano (60/40) -en la proporción de un gramo de poliamida por cada 100 ml de disolvente- y con el filtrado se llevó a cabo la medición.

10 Ejemplo 1: Polihexametileno-isoftalamida/-tereftalamida (70/30) con 50% en peso de polvo de cobre.

15 En un matraz redondo de 1 litro equipado con agitador, termómetro, embudo de goteo y columna de fraccionamiento colocada encima, se distribuyen uniformemente por vigorosa agitación 61,5 g de polvo de cobre en 500 ml de benceno. Seguidamente se introducen con agitación 29 g de hexametildiamina (0,25 moles) y se calienta la mezcla a 60°C. Con buena agitación se añaden 79,5 g de una mezcla de 20 70% de éster difenílico del ácido isoftálico y 30% del éster difenílico del ácido tereftálico (0,25 moles). Durante 2 horas se precondensa a 80°C. Seguidamente se separa por destilación el benceno a través de una pequeña columna y se añade en la misma medida dietilbenceno, hasta que la temperatura interna ha subido hasta 170°C. A esta temperatura se postcondensa todavía durante 3 horas y durante este tiempo se separa por destilación despacio el fenol liberado como azeótropo con una parte del dietilbenceno. Después de 25 enfriar se filtra con succión a fondo, se lava posteriormente con metanol y subsiguientemente se seca en vacío.

30 Se obtiene un polvo fácilmente fluyente que se puede tratar en una máquina de moldeo por inyección para



obtener piezas moldeadas. Bajo el microscopio se observa, con un aumento de 80 veces al trasluz, que alrededor de cada partícula de cobre se ha condensado una cáscara o piel transparente uniforme de poliamida.

5 El índice de viscosidad límite específica de la poliamida es de 2,10.

Ejemplo 2: Polihexametilenisoftalamida/-tereftalamida
(70/30) con 50% en peso de polvo de hierro.

10 La reacción se verifica tal como se describe en el Ejemplo 1, sólo que en lugar del polvo de cobre se introducen con agitación 61,5 g de polvo fino de hierro.

Se obtiene un polvo de color blancuzco-gris, El índice de viscosidad límite de la poliamida es de 2,24.

15 En una máquina de pistón para moldeo por inyección se pueden inyectar sin dificultades pequeñas barritas normalizadas. Las piezas inyectadas son atraídas por el imán.

Ejemplo 3: Polihexametilenadipamida con 83% en peso de polvo de hierro.

20 615 g de polvo fino de hierro son suspendidos por vigorosa agitación en 1000 ml de dodecibenceno, que contiene 58 g de hexametildiamina (0,5 moles). A 90°C se introducen gota a gota 149 g de éster difenílico del ácido adípico (0,5 moles) disueltos en 200 ml de dodecibenceno.
25 Después de una hora se eleva la temperatura a 190°C y se postcondensa todavía durante 3 horas, separándose despacio por destilación el fenol liberado.

30 Se obtiene un polvo de color gris claro que es aislado como se describe en el Ejemplo 1, lavándose posteriormente con benceno.



Se calculó el índice de viscosidad límite específica de la poliamida extraída en 1,7.

Ejemplo 4: Polihexametilenisofotalamida/-tereftalamida (70/30) con 50% en peso de aluminio.

5 La reacción tiene lugar tal como se describe en el Ejemplo 1. En lugar del polvo de cobre se introducen con agitación 61,5 g de polvo de aluminio.

Se obtiene un polvo de color blancuzco-gris. El índice de viscosidad límite de la poliamida es de 1,41.

10 Ejemplo 5: Polihexametilenisofotalamida/-tereftalamida (70/30) con 5% en peso de grafito.

La reacción tiene lugar tal como se describe en el Ejemplo 1. 6,5 g de grafito son suspendidos en 500 ml de dietilbenceno. A 80°C se disuelven en dietilbenceno 159 g
15 de una mezcla de esteres difenílicos de 70% de ácido isoftálico y 30% de ácido tereftálico (0,5 moles) y seguidamente se alimenta con buena agitación una solución de 58 g de hexametildiamina (0,5 moles) en 500 ml de benceno. A 90°C se precondensa durante 1 hora y después se separa por des-
20 tilación la cantidad de benceno suficiente para que la temperatura de la mezcla de reacción haya subido a 160°C. A esta temperatura se postcondensa durante 3 horas. Subsiguientemente se separa por destilación en vacío el fenol en forma de azeótropo, de manera que la temperatura no pasa por
25 encima de 160°C. El polvo de poliamida es aislado tal como se describe en el Ejemplo 1.

El índice de viscosidad límite específica es de 1,35.

30 Con el polvo se recubren chapas de muestra según el procedimiento de sinterización en capa fluidificada. Se



forma un recubrimiento de color negro oscuro de brillo de
laca, totalmente liso. En contraposición con esto con un
polvo de poliamida al que se mezcló por molienda 5% en pe-
so de grafito, se obtiene un recubrimiento gris oscuro con
5 numerosas cavidades o depresiones.

Ejemplo 6: Polihexametilenisoftalamida/-tereftalamida (70/30)
con 5% en peso de disulfuro de molibdeno.

La reacción tiene lugar tal como se describe en
el Ejemplo 5. En este caso en lugar del grafito se emplean
10 6,5 g de MoS_2 y la condensación se lleva a cabo en xileno
puro. La temperatura de postcondensación es de 140°C .

El índice de viscosidad límite específica es de
0,86.

En ensayos de sinterización en capa o lecho flui-
15 dificado se efectúan observaciones enteramente similares
a las descritas en el Ejemplo 5.

Ejemplo 7: Polihexametilenisoftalamida/-tereftalamida
(70/30) con 75% en peso de óxido de hierro car-
bonilo especial (Fe_2O_3).

20 La reacción se verifica tal como se describe en
el Ejemplo 1. Se suspenden 369 g de Fe_2O_3 en 1200 ml de
benceno y en esta suspensión se condensan 0,5 moles de po-
liamida. El aislamiento del polvo de color rojo pardo os-
curo es el mismo que se describe en el Ejemplo 1.

25 El índice de viscosidad límite de la poliamida
es de 2,0.

Ejemplo 8: Polihexametilenisoftalamida/-tereftalamida
(70/30) con 30% en peso de pigmento luminiscen-
te.

30 Se suspenden 26,4 g de un pigmento luminiscente



a base de sulfuro de zinc en una mezcla de 350 ml de benceno y 500 ml de dietilbenceno. En esta mezcla se disuelven a 80°C 79,5 g de mezcla de esteres difenilicos (0,5 moles) y se añaden gota a gota 29 g de hexametildiamina (0,5 moles), disueltos en 50 ml de benceno.

Después de 2 horas de tiempo de condensación a 80°C se separa por destilación la cantidad de benceno suficiente para que la temperatura interior haya subido a 150°C. Después de 3 horas a 150°C se interrumpe la condensación y tal como se describe en el Ejemplo 1 se suspende el polvo de poliamida.

El índice de viscosidad límite específica de la poliamida es de 0,87.

Con la mezcla pulverulenta se pueden recubrir chapas de hierro según el procedimiento de sinterización en capa fluidificada.

En un recubrimiento desprendido se midió un índice de viscosidad límite de 1,54. Los recubrimientos son luminiscentes en la oscuridad.

Ejemplo 9: Polihexametilenisofotalamida/tereftalamida (70/30) con 2,5% en peso de dióxido de titanio y 2,5% en peso de azul de ultramar.

Tal como se describe en el Ejemplo 6, en lugar del disulfuro de molibdeno se suspenden 3,25 g de dióxido de titanio y 3,25 g de polvo de azul ultramar. La condensación se lleva a cabo en xileno.

El índice de viscosidad límite específica es de 0,85.

Con el polvo de poliamida cargado se recubrieron chapas de hierro según el procedimiento de sinterización



en capa fluidificada. Se obtiene un recubrimiento azul con alto brillo superficial.

En un recubrimiento desprendido se midió un índice de viscosidad límite de 1,46.

5 Ejemplo 10: Polihexametilenisofotalamida/-tereftalamida

(70/30) con 10% en peso de politetrafluoretileno.

10 En un recipiente con agitador de 50 litros que estaba equipado de la manera correspondiente al matraz descrito en el Ejemplo 1, se disuelven 5088 g de una mezcla de esterres difenólicos (70/30) de los ácidos iso- y tere-ftálicos, en una mezcla de 12,8 litros de dietilbenceno y 11,2 litros de benceno. Seguidamente se introducen con agitación 440 g de polvo de politetrafluoretileno. A 80°C se alimenta con buena agitación una solución de 1856 g de hexametilendiamina en 8 litros de benceno. A 80°C se precondensa durante 2 horas y subsiguientemente se separa despacio por destilación el benceno y se le sustituye simultáneamente por dietilbenceno. Subsiguientemente se separa por destilación a 173°C el fenol como azeótropo con dietilbenceno.

15 La suspensión remanente es separada por centrifugación después de enfriar y la torta de filtro es lavada con metanol y secada subsiguientemente en vacío.

25 El índice de viscosidad límite específica de la poliamida es de 1,8.

Ejemplo 11: Copoliámida a partir de hexametilendiamina + 4,4'-diamino-bis-ciclohexilmetano y ácidos isofáltico/tereftáltico (40/60) con 75% en peso de polvo de cobre.

30 Tal y como se describe en el Ejemplo 1, se sus-



penden 176 g de polvo de cobre en 400 ml de benceno. Seguidamente se hacen reaccionar 63,6 g de iso/tere-ftalatos difenílicos (40/60) = 0,2 moles con una mezcla de 11,6 g de hexametildiamina y 21,0 g de 4,4'-diamino-bis-ciclohexilmetano.

El aislamiento de la mezcla de polvo de poliamida y cobre es el mismo que se describe en el Ejemplo 1.

El índice de viscosidad límite de la poliamida es de 1,86.

10 Ejemplo 12: Poliamida a partir de p-xililendiamina y ácido azelaico con 15% en peso de grafito.

Como medio de condensación se escoge una mezcla de isómeros de trimetilbenceno monoclorado con una temperatura inicial de ebullición de 190°C.

15 En 300 ml de trimetilbenceno clorado se suspenden 5,1 g de grafito. Seguidamente se disuelven en la suspensión a 80°C 34,1 g de éster difenílico del ácido azelaico (0,1 moles) y subsiguientemente se hacen reaccionar con 13,6 g de p-xililendiamina. Después de 2 horas se aumenta
20 despacio la temperatura hasta 190°C. A esta temperatura se postcondensa todavía durante 6 horas. En este caso el fenol liberado se separa despacio por destilación.

Después de enfriar la poliamida es aislada como usualmente.

25 El índice de viscosidad límite específica de la poliamida es de 1,38.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana el 23 de Julio de 1965, bajo el número C 36.480 IVd/39c, se acoge a los beneficios
30 del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



N O T A

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

5 1.- Un procedimiento para la fabricación de polvos de poliamida que contienen en distribución uniforme materiales de carga finamente divididos por reacción de los esteres diarílicos de los ácidos iso- y/o tereftálicos, y/o de los ácidos dicarboxílicos alifáticos con diaminas alifá-
10 ticas y/o cicloalifáticas y/o aralifáticas primarias en disolventes inertes, caracterizado porque se distribuye uniformemente por vigorosa agitación el material de carga en el disolvente inerte antes de la policondensación y subsiguientemente se ejecuta la reacción en su presencia.

15 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque se emplean preferiblemente materiales de carga pulverulentos inorgánicos de reacción neutra, con alta densidad.

20 3.- Un procedimiento para la fabricación de polvos de poliamida que contienen en distribución uniforme materiales de carga finamente divididos.

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



Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 21 JUL 1960

P. A.

Alfredo de Ezkaurida
Por Deber

BG/.
M O