

PATENTE DE INVENCION

29 M.
Ref: Le A 9966-Sp.

338610



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de poliamidas
con transparencia mejorada"

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad ale-
mana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

El objeto de la invención es un procedimiento
para la obtención de poliamidas con transparencia per-
feccionada mediante la adición de polivinillactamas.

Los artículos de configuración de poliamidas,
5. tales como filamentos, fibras, hojas, artículos mol-

338610² -



- deados por inyección etc. tienen frecuentemente el inconveniente de que, debido a la capacidad de cristalizar de las poliamidas, frecuentemente no son claras y transparentes sino opacas. Ya se ha propuesto producir
5. poliamidas transparentes mediante el uso de ciertos ácidos dicarboxílicos tales como los ácidos isoftálico, tereftálico, octanóico- y nonanóico-dicarboxílicos sustituidos, naftaleno dicarboxílico, ciclohexano dicarboxílico, el 9,9-bis-(2'-carboxietil)-fluoreno etc.
10. y/o ciertas diaminas tales como la m-xililendiamina, diaminometilciclohexano, 9,9-bis-(3'-aminopropil)-fluoreno etc. El empleo de las lactamas C-alquiladas es por lo tanto conocido. Generalmente se pueden preparar las poliamidas transparentes mediante la copolimerización de 2 o más materiales de partida que forman poli-
15. amidas. La mejora en la transparencia que se obtiene por éste procedimiento está sin embargo acompañada invariablemente por un considerable cambio en las propiedades de la poliamida. Se reduce el punto de fusión y
20. de reblandecimiento, se aumenta la solubilidad y la esponjabilidad, se reduce la resistencia a los agentes químicos y se perjudica el mecanizado del producto, por ejemplo en las máquinas de moldeado por inyección, y se alteran las propiedades mecánicas así como también otras
25. cualidades.

Por ejemplo aunque se pueden obtener productos que son mucho más transparentes que la policaprolactama pura mediante copolimerización de un 75 % de caprolactama y un 25 % de sal AH (sal del ácido adípico y hexametilendiamina), el punto de fusión del mismo dis-

30.



338610 29 MAR. 1961

- minuye de aproximadamente 220°C de la policaprolactama pura a aproximadamente 180°C , se reduce considerablemente la dureza y los productos se esponjan en metanol caliente. También se ha propuesto obtener policaprolactama transparente mediante tratamiento de los gránulos de poliamida con una combinación de haluros de hidrógeno o sus sales de metal alcalino o sales alcalino-térrreas, jabones metálicos de los ácidos grasos de cadena larga y las aminas alifáticas de cadena larga, seguido de un moldeo mediante prensas sin fin, máquinas moldeadoras por inyección o prensas de extrusión. Este procedimiento exige sin embargo uno o dos procesos de trabajo adicionales, la distribución homogénea de los aditivos sobre la superficie de los gránulos de policaprolactama es frecuentemente difícil de lograr y el ángulo de reposo de los granos se reduce en gran escala por la presencia del llamado efecto de grano de arroz, de manera que, por ejemplo, no es posible el empleo de dosificadores o básculas automáticas para su elaboración. Además, la transparencia de los artículos de policaprolactama, frecuentemente no es suficiente, especialmente después de un recocido a temperaturas elevadas.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Se ha descubierto ahora que se puede mejorar la transparencia de las poliamidas en forma sencilla, sin alterar las demás propiedades, tales como el punto de fusión o de reblandecimiento, la resistencia a los disolventes y a los productos químicos, elaboración, propiedades mecánicas, etc. mediante la adición de polivinilactamas a los materiales de partida formadores de la poliamida antes o durante la polimerización o a la
- 25.
- 30.

338610

29 MAR 1957



poliamida después de la polimerización.

- Ejemplos de las polivinillactamas son la poli-N-vinilpirrolidona, la poli-N-vinilpiperidona, la poli-N-vinilcaprolactama, etc. y también los copolímeros de las distintas N-vinillactamas. El peso molecular medio de las polivinil-lactamas puede encontrarse entre 10000 y 1.000.000, en caso dado, pueden ser también mayores o inferiores. Las polivinil-lactamas se agregan a los materiales de partida formadores de poliamida en cantidades de 0,001 - 10 % en peso, preferentemente 0,01-2 % en peso antes de la polimerización, después de lo cual se puede realizar la polimerización en forma conocida, bien continua o intermitentemente. La polimerización se puede efectuar bien bajo la adición de ácidos y/o agua y/o compuestos disociadores de agua tales como el ácido aminocaproico o la sal AH como catalizadores o en las lactamas con ausencia de agua con catalizadores alcalinos y en caso dado activadores, tales como isocianatos, etc.
- Los materiales de partida formadores de poliamida en el sentido de la invención son los ácidos dicarboxílicos y las diaminas o bien sus derivados formadores de poliamida o los ácidos aminocarboxílicos y sus derivados formadores de poliamidas tales como las lactamas. Como materiales de partida se pueden emplear en particular la ϵ -caprolactama y el adipato hexametilendiamónico.
- Las polivinil-lactamas se pueden mezclar sin embargo también durante o después de la polimerización con las poliamidas. Por ejemplo se puede agregar la po
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

- 5 -
338610 29



- livinil-lactama, después de volver a fundir la poliamida, durante la elaboración en las extrusionadoras. Además de la polivinil-lactama pueden contener las poliamidas asimismo los aditivos usuales, tales como lubricantes y agentes desmoldeadores, estabilizadores del calor y de la luz, colorantes, blanqueadores ópticos, reblandecedores, interruptores de cadena, absorbedores de UV, etc.
- 5.

- Las poliamidas obtenidas según la presente invención son excelentemente adecuadas para la preparación de piezas moldeadas transparentes, tales como películas, hojas y láminas, cuerpos huecos, cerdas y fibras.
- 10.

Ejemplo 1

- 10 kg de caprolactama se mezclan con 300 g de ácido ϵ -aminocaproico o bien sal AH (sal del ácido adípico y hexametilendiamina) como catalizador, 100 g de capronato de estearilo como interruptor de cadena y polivinilpirrolidona con un peso molecular medio de aproximadamente 1.000.000 y en un autoclave provisto de agitador se polimeriza en la forma usual a temperaturas de 260 - 280°C. La fusión de polímero se hila a continuación a cerdas, se desmenuza a granulado e hirviendo con agua se libera el contenido en monómero. Después de secar se elabora la policaprolactama incolora obtenida en una máquina de inyección sin fin a tiras cuneiformes, (longitud: 190 mm, anchura 35 mm, grosor de 0,5 hasta 2 mm continuamente en toda la longitud ascendiendo). Se mantuvieron las siguientes condiciones de elaboración:
- 15.
- 20.
- 25.

29 MAR. 1951



338610

- Temperatura de inyección: 260°C
- Temperatura del molde: 18 - 22°C
- Presión de inyección: 60 atm.
- Presión ulterior: 60 atm.
- Presión de retención: 5 atm.
- Ciclo total: aprox. 25 segundos
- Velocidad del sinfin: 90 rpm.

Los resultados de los ensayos se han resumido en la tabla I.

Los ensayos comparativos 2 y 5 se efectuaron sin la adición de polivinilpirrolidona.

5. Las propiedades de los productos obtenidos bajo adición de polivinilpirrolidona corresponden, con excepción de la transparencia mejorada, ampliamente a los productos preparados sin la adición de polivinilpirrolidona.

T A B L A I

Nº	Catalizador	Polivinilpirrolidona % en peso	Viscosidad relativa de la poliamina	Grosor de la capa hasta la cual la tira cuneiforme es transparente
1	Acido amino caproico	0,1	2,66	1,6 mm.
2	Acido amino caproico	-	-	-
3	Sal AH	-	2,72	0,9 mm.
4	Sal AH	0,5	2,66	1,8 mm.
5	Sal AH	-	2,68	1,3 mm.

29 MAR 1957



338610

Ejemplo 2

10 kg de una policaprolactama incolora, obteni
da en la forma usual bajo empleo de ácido aminocapro
co como catalizador, con una viscosidad relativa (me-
5. dida en la solución al 1 % en m-cresol) de 3,05 y un
contenido en monómero y oligómero (medido por extrac-
ción del granulado en metanol caliente) del 0,9 % se
funden mediante una presa sinfin usual y al mismo
tiempo se mezcla homogéneamente con 0,1 % de polivi-
10. nilpirrolidona. A continuación se hila la poliamida a
cerdas, se desmenuza a un granulado y se seca. Un en-
sayo comparativo se efectúa en igual forma pero sin
la adición de la polivinilpirrolidona.

15. Ambos productos se elaboran como se ha descri-
to en el ejemplo 1 a tiras cuneiformes.

20. La poliamida que contiene polivinilpirrolidona
suministra unas tiras cuneiformes que son transparen-
tes hasta un grosor de 1 mm. mientras que las tiras
cuneiformes del producto comparativo solo son trans-
parentes hasta 0,7 mm.

Ejemplo 3

25. De 8,5 kg de caprolactama y 1,5 kg de ácido
11-amino-undecánico se prepara una poliamida mixta en
la forma usual bajo adición de 20 g de polivinilpirro-
lidona, que después de hilar, desmenuzar, extraer y
secar tiene una viscosidad relativa de 4,09.

30. Para efectos comparativos se prepara en igual
forma, pero sin la adición de polivinilpirrolidona,
un producto con una viscosidad relativa de 4,05. Am-
bos productos se elaboran en una máquina de inyección



338610⁻⁸⁻

29 MAR. 1967

sinfin a placas redondas con 120 mm \varnothing y un grosor gra-
duable sin escalonamiento.

Se mantuvieron las siguientes condiciones de
elaboración:

Temperatura de inyección, partiendo del embudo:	260°, 250°, 240°
Temperatura del molde:	20°C
Presión de inyección:	75 atm.
Presión ulterior:	70 atm.
Presión de retención:	10 atm.
Ciclo total, aprox:	50 segundos
Velocidad del sinfin:	59 rpm.

5. El producto preparado bajo la adición de poli-
vinilpirrolidona suministra hasta un grosor de 2,3 mm
placas redondas transparentes, mientras que el produc-
to preparado sin la adición de polivinilpirrolidona
solo suministra placas redondas transparentes hasta un
10. grosor de 1,5 mm.

NOTA

15. Descrita suficientemente la naturaleza del in-
vento, así como la manera de realizarlo en la prácti-
ca, debe hacerse constar que las disposiciones ante-
riormente indicadas, son susceptibles de modificacio-
nes de detalle en cuanto no alteren su principio fun-
damental. También se hace constar que el invento co-
rresponde a una Solicitud de Patente presentada en
Alemania, con fecha 29 de marzo de 1966, Nº. F 48 799
20. IVd/39c, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que
conceden los Convenios Internacionales en vigor, sien-
do lo que constituye la esencia del referido invento

338610



y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE POLIAMIDAS CON TRANSPARENCIA MEJORADA"; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- "Procedimiento para la obtención de poliamidas con transparencia mejorada", caracterizado por que a las poliamidas se les agrega antes, durante o después de la polimerización, poli-N-vinil-lactamas tal como la poli-N-vinilpirrolidona en cantidades de 0,001 - 10 % en peso.

10. 2ª.- "Procedimiento para la obtención de poliamidas con transparencia mejorada", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, Esta Memoria consta de 9 hojas escritas a máquina por una sola cara.

15.

Madrid

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

29 MAR. 1967
GOMEZ ACEBO Y MOD I
Paseado: F. Hernández Ruiz.