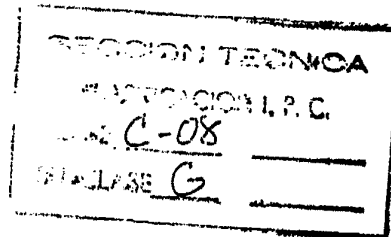


38356

23 ABR 1969



memoria descriptiva



CLASE DE REGISTRO PATENTE DE INVENCION, por veinte años en España

NOMBRE Y NACIONALIDAD DEL SOLICITANTE SCHOLVEN - CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT
- sociedad alemana -

RESIDENCIA Y DOMICILIO Gelsenkirchen - Buer (Alemania)
Dorstener Strasse 227

OBJETO " PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE CUERPOS MOLDEADOS Y REVESTIMIENTOS DE MATERIAS ARTIFICIALES DUROPLASTICAS "

PRIORIDAD: Solicitud patente alemana P 17 69 515.7 del día 5 de Junio de 1968.

INVENTORES: D. Karl Schmitt, D. Fritz Gude, y D. Siegfried Brandt;
todos de nacionalidad alemana.

25



- 1.-

1

El invento se refiere a un procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados y revestimientos de materias artificiales duroplásticas, que se preparan por mezcla de poliamidas y ácidos policarboxílicos, así como subsiguiente calentamiento y conformación.

5

10

Son conocidos procedimientos para la fabricación de masas de moldeo y revestimiento, que deben elaborarse termoplásticamente por reacción de poliamidas con ácidos policarboxílicos, que se basan en la circunstancia de que por tal reacción puede aumentarse la viscosidad de fusión de las poliamidas. En esta relación se ha propuesto, por ejemplo, la utilización de ácido de trimesina y ácido de piromelita como ácidos policarboxílicos.

15

20

Además es conocida la utilización de ácidos policarboxílicos polímeros para el aumento de la viscosidad de fusión de poliamidas de alto valor molecular con viscosidades intrínsecas por encima de 0,4. Los ácidos policarboxílicos polímeros con hasta 10 moles % de grupos ácidos también se elaboran con poliamidas según la memoria publicada de la patente alemana 1.241.606.

25

La utilización de ácidos policarboxílicos polímeros es de interés especial porque éstos, a causa de la alta funcionalidad ya con bajos caudales, conducen rápidamente a la gelización y a cierta constancia de forma. La posibilidad de utilización, sin embargo se limita por la circunstancia de que polímeros de constitución diferente no pueden soportarse mutuamente y no dan mezclas homogéneas. Esto último se refiere notablemente también a mezclas de polia-

30



1969

1 midas con ácidos policarboxílicos polímeros.

El objeto del invento es fabricar una masa du-
roplástica de moldeo y revestimiento de poliamidas y ácidos
carboxílicos polímeros. La masa, después de tratamiento
5 térmico debe ser insoluble e infusible y claramente trans-
parente.

El invento se basa en el conocimiento de que al-
gunas poliamidas son compatibles con copolimerizados de
ácido olefíndicarboxílicos respectivamente sus ésteres áci-
10 dos y amidas con 25 y más % molar de grupos de carboxilo.
Después del tratamiento térmico de las mezclas, se obtienen
poliamidas claramente transparentes, insolubles e infusibles,
que como cuerpos moldeados y revestimientos tienen propie-
dades mecánicas muy buenas.

Los cuerpos moldeados y revestimientos según el
invento se obtienen por mezcla y subsiguiente calentamien-
to de una poliamida o mezcla de poliamidas, no cristalina
o sólo reducidamente cristalina, soluble en disolventes
20 conteniendo alcohol con un peso molecular medio por debajo
de 5000, preferentemente por debajo de 3000, con un copoli-
merizado o mezcla de copolimerizados de ácidos etilendicar-
boxílicos, respectivamente de sus anhídridos y/o ésteres
parciales y/o amidas parciales, con olefinas polimerizables,
25 conteniendo dobles enlaces de C-C y/o éteres y/o ésteres
con un contenido de grupos de carboxilo de 25 - 70, prefe-
rentemente por debajo de 33 - 70% molar y un peso molecular
medio por debajo de 5000, preferentemente por debajo de
3000. La participación del componente de poliamida en la



1069

- 3.-

1 mezcla debe importar en ello de 10 a 90%, preferentemente
20 - 95%.

La altura de los pesos molares, por dicha razón
no debe sobrepasar los límites indicados, porque por ello
5 quedarían afectadas las propiedades de los productos endure-
cidos, por ejemplo, respecto a su dureza y su resistencia
contra disolventes.

Las poliamidas no cristalinas se obtienen según
los métodos conocidos por la bibliografía (véase por ejemplo
10 Kunststoff-Handbuch, volumen VI, Polyamide, editor: Vieweg/
Müller). Generalmente estas poliamidas son solubles en di-
solventes conteniendo alcohol.

Para el procedimiento según el invento son adecua-
das, por ejemplo, poliamidas de ácidos dicarboxílicos de ca-
15 dena recta, diaminas y lactamos, por ejemplo, de sal AH y
caprolactamo en la proporción de 60:40, poliamidas, cuyo hi-
drógeno de NH está sustituido parcialmente por grupos de
metilol o de alquilo, poliamidas de los ácidos dicarboxíli-
cos de cadena ramificada y/o diaminas, por ejemplo, del áci-
20 do 2,4,4-trimetiladípico o de la 2,2,4-trimetilhexameten-
diamina, respectivamente 2,4,4-trimetilhexametilendiamina,
poliamidas mixtas, que contienen ácidos dicarboxílicos cí-
clicos, alifáticos o aromáticos, por ejemplo, 1,4-diaminoci-
clohexano, así como poliamidas y poliamidas mixtas, que con-
25 tienen diaminas cíclicas, alifáticas o aromáticas con cade-
nas laterales de alquilo, por ejemplo, 1-amino-3-aminometil-
3,5,5-trimetilciclohexano, conocido bajo el nombre de iso-
forondiamina (denominado IPD en lo que sigue).

30



1 El componente de copolimerizado se prepara según
métodos conocidos por copolimerización radical de ácidos
olefindicarboxílicos polimerizables, respectivamente de sus
5 derivados, como anhídridos, ésteres parciales y amidas par-
ciales, por ejemplo, ácido maleico, ácido fumárico, ácido
itacónico, ácido citracónico, con olefinas adecuadas. Los
derivados también pueden prepararse después de la polimeri-
zación. Se obtiene, por ejemplo, por copolimerización de
10 monometiléster de ácido maléico con estírol, un material
igualmente utilizable que por copolimerización de anhídrido
de ácido maléico con estírol y subsiguiente semi-esterifica-
ción con metanol.

15 Como comonómeros sirven olefinas polimerizables,
como etileno, propileno, isobutileno, vinilcloruro, olefinas
con sustituyentes aromáticos, como estírol y α -metilesti-
rol, olefinas cíclicas, como indeno, acenaftileno, éteres
insaturados polimerizables, como metilviniléter y cumarona,
ésteres insaturados polimerizables, como vinilacetato, vinil
20 propianoto, éster de ácido acrílico y metacrílico. El
contenido del copolimerizado en grupos de carboxilo importa
25 y más mol-%, referido a la mezcla de monómeros, preferen-
temente 33 - 70 mol% (un grupo de anhídrido de ácido cuenta
en esto dos grupos de carboxilo).

25 Los pesos molares medios de los copolimerizados
están limitados de manera análoga al caso del componente de
poliamida. En pesos molares por debajo de 5000, preferente-
mente por debajo de 3000, se obtienen poliamidas especial-
mente duras, enlazadas en red.

30

25.38.1969



- 5.-

1 La preparación de los cuerpos moldeados y revesti-
mientos según el invento se efectúa por mezcla de los dos
componentes en sustancia o en solución y moldeo a temperatu-
ras hasta aproximadamente 180°C. La reacción de enlace de
5 red comienza lentamente a temperaturas por encima de 80°C
y transcurre con suficiente velocidad por encima de alrede-
dor de 110°C. La temperatura de enlace en red puede reba-
jarse por conocidos catalizadores ácidos y básicos, por ejem-
plo, etilato sódico, ácido fosfórico, óxido de plomo.

10 El moldeo se efectúa según métodos conocidos, por
ejemplo, por prensado de la mezcla eventualmente amasada con
materiales de relleno con simultáneo calentamiento, por fun-
dición de las soluciones en una máquina fundidora de láminas,
15 por inyección de las soluciones eventualmente mezcladas con
pigmentos y materiales de relleno.

 Al calentar los cuerpos moldeados y revestimien-
tos tiene lugar la formación de reacción de formación de red.
Las poliamidas unidas en red son duras y tenaces y claramen-
te transparentes, y en forma de películas y capas de laca
20 son también flexibles.

 Las poliamidas de los ácidos dicarboxílicos rami-
ficados, respectivamente de las diaminas, se caracterizan
por elevada flexibilidad en el estado unido en red. Se al-
canzaron valores especialmente sobresalientes con poliamidas
25 de la 2,4,4-trimetilhexametildiamina y 2,2,4-trimetilhexa-
metildiamina (TMD). En revestimientos de chapa los valo-
res de profundización según Erichsen (DIN 53156) están si-
tuados por encima de 10, con simultánea buena dureza y re -

30



1 sistencia a los ácidos. También en poliamidas mixtas, cuya
participación de base consiste por lo menos en 10% de TMD,
están aumentadas la flexibilidad y la resistencia a los
ácidos.

5 Las poliamidas de ácidos dicarboxílicos cíclicos
y las diaminas se caracterizan, en el estado unido en red,
por elevada dureza. Se obtuvieron valores especialmente
buenos con poliamidas del IPD con simultánea buena dilatabili
dad y al lado de resistencia de los ácidos, también resisten
10 cia a los álcalis. La resistencia a la impresión según Bu-
chholz (DIN 53153) está situada por lo menos a 125. También
en poliamidas mixtas mejora IPD la dureza de los productos
unidos en red, ya cuando el 10% del contenido de amina con-
siste en IPD.

15 Entre los copolimerizados utilizados se caracteri-
zan los del ácido maléico y sus derivados funcionales por
composición uniforme y reproducible y en especial por su al-
ta capacidad de reacción. Por lo tanto, se emplean con pre-
20 ferencia. Los copolimerizados de estírol y ácido maléico,
respectivamente sus derivados, confieren a la poliamida uni-
da en red una más alta dureza y resistencia de disolvente
contra alcoholes, hidrocarburos aromáticos y alifáticos,
acetona y otros. Desde el punto de vista de la técnica de
25 la elaboración son especialmente ventajosos los semialquilés
teres de los alcoholes hasta C₄, que son solubles en disol-
ventes conteniendo alcohol y que presentan excelente compa-
tibilidad con el componente de poliamida y alta capacidad
de reacción.



1

Una forma especial de ejecución del procedimiento según el invento parte de poliamidas con grupos de NH_2 predominantemente de posición final y pesos molares por debajo de 5000, preferentemente por debajo de 2000, así como de

5 copolimerizados de la clase mencionada con pesos por debajo de 3000, preferentemente por debajo de 2000. Los dos componentes están aquí presentes como sales y reaccionan más rápidamente entre sí que las mezclas con carácter de sal menos expreso.

10

Las mezclas de esta clase en soluciones también pueden someterse a una breve precondensación a temperatura más alta. A temperaturas de $100 - 180^\circ\text{C}$ tiene lugar, por ejemplo, dentro de 10 minutos hasta cuatro horas una reacción parcial sin gelización, a temperaturas de $60 - 100^\circ\text{C}$

15 dentro de $1/4$ hasta 5 horas. Por ello se mejora el curso en soluciones de laca y en cuerpos moldeados, que se presan del producto de reacción, liberado del disolvente, se reduce decisivamente la participación de los productos de

20 reacción volátiles, que se producen en la reacción de formación de red.

20

25

En pesos molares del componente de poliamida por debajo de 3000, preferentemente por debajo de 2000 y pesos molares del componente de copolimerizado por debajo de 3000, preferentemente por debajo de 2000, la mezcla liberada del disolvente, especialmente el precondensado es soluble en

agua conteniendo NH_3 o conteniendo amina, respectivamente es ligeramente dispersable y puede utilizarse como solución de laca acuosa.

30



1 A las mezclas según el invento de poliamidas y
copolímeros de los ácidos etilendicarboxílicos pueden agre-
garse, al lado de pigmentos y materiales de relleno, los
5 usuales aditivos conocidos, como antiespumantes, medios de
curso, disolventes orgánicos, catalizadores, etc.

Ejemplos

10 1.) 90 partes de peso de una poliamida mixta de sal
de AH y caprolactamo en la proporción de 60 : 40 se disuel-
ven en 450 partes de peso de metanol al 85%. Esta solución
se amasa en un amasador hermético al vacío con 200 partes
de peso de harina de kaolina, en lo que el disolvente se
evapora tanto, que se produce una papilla tenazmente fluida.
Después se agrega y mezcla 10 partes de peso de un copolime-
15 rizado de ácido maléico e isobutileno en la proporción mo-
lar de 1 : 1 en 20 partes de peso de metiletilcetona. Se
obtiene una masa suelta, que se seca todavía en el armario
secador de vacío. Por prensado a 150° se obtienen cuerpos
moldeados duros y resistentes a los golpes.

20 2.) 60 partes de peso de una poliamida preparada
a partir de ácido adípico y 2,2,4-trimetilhexametildia-
mina, cuyo peso molar medio importa aproximadamente 2500,
se disuelven en 80 partes de peso de metanol. A esta solu-
ción se agrega una solución de 40 partes de peso de un co-
25 polimerizado de estírol y éster monoetílico de ácido maléi-
co en la proporción molar de 1 : 1 con un peso molar medio
de 1500 en 60 partes de peso de una mezcla de partes igua-
les de etanol y toluol. La mezcla se aplica sobre chapa
estirada profundamente que, después de extraer el aire, se

25 APR 1969

- 9.-

1 calienta durante 1 hora a 130°C.

Profundización según DIN 52165: 10 mm.

Resistencia de impresión según DIN 53153: 90

5 Después de acción durante una hora de ácido clorhídrico al 5%, la capa de laca permanece invariada.

10 3.) 70 partes de peso de una poliamida preparada de partes iguales de caprolactamo, sal de AH y 4,4-diamino diciclohexametilmetano adipinámico, con un peso molar medio de 500, se disuelven en 150 partes de peso de una mezcla de 70 partes de peso de metanol, 20 partes de peso de benzol y 10 partes de peso de agua. A esta solución se agrega una solución de 30 partes de peso de un copolimerizado de estírol y anhídrido de ácido maléico en la proporción molar de 1 : 1 con un peso molar medio de 1500 en 45 partes de peso de una 15 mezcla de partes iguales de metanol y toluol. La solución se aplica sobre chapa estirada profundamente, que se calienta durante $\frac{1}{2}$ hora a 150°C.

Profundización según DIN 53156 : 8,5 mm.

20 Resistencia de impresión según DIN 53153: 100 - 110.

Después de acción de una hora de lejía sódica al 5% se hincha algo la capa de laca.

25 4.) 70 partes de peso de una poliamida mixta de ácido decandicarboxílico y una mezcla de 33 mol% de 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano y 67 mol% de 2,2,4-trimetilhexametilendiamina con un peso molar medio de 500 se disuelven en 110 partes de peso de metano. A esta solución se agrega la solución de 30 partes de peso de un copolimerizado de estírol y anhídrido de ácido maléico en la 30

25 ABR 1969

- 10.-

1 proporción molar de 1 : 1 con un peso molar medio de 1500
en 45 partes de peso de una mezcla de partes iguales de me-
tanol y toluol. La solución se aplica sobre chapa estirada
profundamente, que se calienta $\frac{1}{2}$ hora a 150 C.

5 Profundización según DIN 53156P 10 mm

Resistencia de impresión según DIN 53153 : 125.

Después de acción de una hora de lejía sódica al
5% queda invariada la capa de laca.

10 5.) 50 partes de peso de una poliamida de ácido
decandicarboxílico y 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilci-
clohexano con un peso molar medio de 3500 se disuelven en
75 partes de peso de metanol. A esta solución se agrega la
solución de 50 partes de peso de un copolimerizado de esti-
rol y monometiléster de ácido fumárico en la proporción mo-
15 lar de 2 : 1 en 75 partes de peso de una mezcla de partes
iguales de metanol y toluol. La solución se aplica sobre
chapa estirada profundamente, que se calienta durante 2 ho-
ras a 125°C.

20 Profundización según DIN 53156: 9,5 mm.

Resistencia de impresión según DIN 53153: 125

Después de acción de una hora de lejía sódica al
5%, la capa de laca permanece invariada.

25 6.) 40 partes de peso de una poliamida de ácido
aceláico y 2,2,4-trimetilhexametildiamina, cuyos grupos
finales en 90% grupos de NH_2 y cuyo peso molar medio impor-
ta 800, se disuelven en 60 partes de peso de metanol. A
esta solución se agrega la solución de 60 partes de peso
de un copolimerizado de estirol y monometiléster de ácido

30

25



1
5
10
15
20
25
30

maléico en la proporción molar de 1,5 : 1 con un peso molar medio de 1500. La solución se calienta durante 10 minutos a 120°C, después de enfriar, se pigmenta con óxido de titanio y se aplica sobre chapa estirada profundamente, que se calienta durante $\frac{1}{2}$ hora a 140°C.

Profundización según DIN 53156: 8,5 mm

Resistencia de impresión según DIN 53153: 125.

7.) 55 partes de peso de una poliamida mixta de ácido decandicarboxílico y 2,4,4-trimetilhexametildiamina con 95% de grupos finales de NH_2 y un peso molar medio de 1000 se disuelven en 80 partes de peso de metanol. A esta solución se agrega la solución de 45 partes de peso de un copolimerizado de estireno y monometiléster de ácido maléico en la proporción molar de 1 : 1 con un peso molar medio de 1200 en 70 partes de peso de una mezcla de partes iguales de metanol y toluol. La solución se calienta durante $\frac{1}{2}$ hora a 90°C y seguidamente a 40 - 50°C al vacío se evapora hasta sequedad. El residuo se disuelve en una mezcla de 170 partes de peso de agua, 22 partes de peso de solución de amoníaco al 10% y 10 partes de peso de propilenglicol-1,2 y después de filtrar se aplica sobre chapa estirada profundamente, que se calienta durante $\frac{1}{2}$ hora a 140°C.

Profundización según DIN 53156: 9,5 mm

Resistencia a impresión según DIN 53153: 125.

Después de acción de una hora de ácido clorhídrico al 5% queda invariada la capa de laca.

(sigue la NOTA) - - - - -



1

N O T A . -
= = = = =

5

La presente patente de invención, comprende las siguientes reivindicaciones:

10

15

20

25

1.- Procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados y revestimientos de materias artificiales duroplásticas, que se obtienen por moldeo y calentamiento de una o varias poliamidas (componente A) y ácidos policarboxílicos (componente B), caracterizado porque el componente A es una poliamida o mezcla de poliamidas no cristalina o solo reducidamente cristalina, soluble en disolventes conteniendo alcohol, con un peso molecular medio por debajo de 5000, preferentemente por debajo de 300, y el componente B es un copolimerizado o una mezcla de copolimerizado de ácidos etilendicarboxílicos, respectivamente de sus anhídridos y/o ésteres parciales y/o amidas parciales con olefinas polimerizables, conteniendo dobles enlaces de C-C, éteres y ésteres con un contenido de grupos de carboxilo de 25 - 70, preferentemente 33 - 70 mol% y un peso molecular medio por debajo de 500, preferentemente por debajo de 3000, y la participación del componente A en la mezcla importa 10 - 99%, preferentemente 20 - 95.

30

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el componente A contiene restos de ácidos dicarboxílicos ramificados y/o diaminas ramificadas.



1
5
10
15
20
25
30

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 2, caracterizado porque la participación de diamina en el componente A, de 10 - 100%, consiste en 2,4,4-trimetilhexametilendiamina y/o 2,2,4-trimetilhexametilendiamina.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque el componente A contiene restos de ácidos dicarboxílicos cíclicos y/o diaminas.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque la participación de diamina en el componente A de 10 - 100% consiste en 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-5, caracterizado porque el componente B es un copolimerizado del ácido maléico y/o de su anhídrido y/o de sus ésteres con alcoholes hasta C₄ y/o de sus amidas.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-6, caracterizado porque el componente B es un copolimerizado del ácido maléico y/o de su anhídrido y/o de sus ésteres, con alcoholes hasta C₄ y/o de sus amidas con estírol.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-7, caracterizado porque el componente A tiene predominantemente grupos finales NH₂, estando situado su peso molar medio por debajo de 5000, preferentemente por debajo de 2000, y estando situado el peso molar del componente B preferentemente por debajo de 2000.

25 ABR 1969



- 14.-

1
9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 8, caracterizado porque los componentes A y B se precondensan por calentamiento.

5
10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 9, caracterizado porque la mezcla de los componentes A y B, eventualmente después de la eliminación del disolvente orgánico, se disuelve en amoniaco o agua conteniendo amina.

10
11.- Procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados y revestimientos de materias artificiales duroplásticas.

15
Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, la cual consta de catorce hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 25 ABR. 1969

CARLOS ROEB

20

25

30