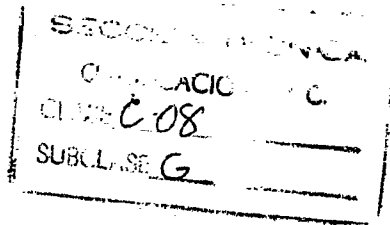


372948

P.- 42.857



OZ 68152 Span.
"Thermoplastische, transparente Polyamid-Formasen"

Memoria descriptiva

372948

28



28 OCT. 1969

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT

entidad / ~~de nacionalidad~~ alemana

con domicilio en Troisdorf, Bez.Köln, República Federal
Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MASAS DE MOLDEO
DE POLIAMIDA, TRANSPARENTES Y TERMOPLASTICAS"

(Clase Internacional C08g)



Las masas para moldeo termoplásticas amorfas hasta ahora conocidas a base de poliamidas son sólo poco apropiadas para producir cuerpos huecos, o proporcionan cuerpos huecos susceptibles de romperse y que están amarilleados. Para muchas finalidades de utilización, especialmente en el sector del envasado, se desea, sin embargo, que los cuerpos huecos producidos a partir de masas para moldeo de poliamida sean claros y transparentes, tengan una superficie lisa y uniforme, puedan ser soldados en caliente y posean una pequeña permeabilidad a los gases. Además, deben ser de forma rígida y estar exentas de deformación en ambiente de humedad elevada y dentro de un amplio margen de temperaturas.

Las poliamidas amorfas descritas en la memoria de patente USA 3.150.117 a base de ácido tereftálico y 2,2,4-trimetilhexametildiamina y/o 2,4,4-trimetilhexametildiamina no son apropiadas para los sectores de utilización antes citados, ya que al extruir muestran coloraciones y al moldear por soplado se pegan al útil de moldeo o los cuerpos huecos producidos a partir de ellas muestran sopladuras. También, estas masas para moldeo tienden a hincharse al ser tratadas en las máquinas de moldeo por soplado.

Tampoco la sustitución de una parte de las trimetilhexametildiaminas por hexametildiamina, tal como está descrita en la memoria de patente USA 3.294.758, aporta ninguna mejora esencial de las propiedades de las masas para moldeo de poliamida.

En lugar de ácido tereftálico o ácido isoftálico, se pueden utilizar sus ésteres diarílicos o dialcohíli-



Las desventajas citadas pueden ser evitadas si, para la producción de cuerpos moldeados por soplado, se utilizan masas para moldeo de poliamida transparentes termoplásticas que consta de

5 a) 40 a 99 partes en peso, preferiblemente 60 a 99 partes en peso de una poliamida amorfa a base de ácidos dicarboxílicos aromáticos y 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametilendiamina, y diaminas no ramificadas alifáticas con 6 a 12 átomos de carbono, consistiendo la mezcla de
10 diaminas en 70 a 99% en peso de las trimetilhexametilendia-
minas y en 1 a 30% en peso de las diaminas alifáticas no ramificadas y

b) 1 a 60 partes en peso, preferiblemente 1 a 40 partes en peso, de una poliamida del tipo nylon a base
15 de omega-aminoácidos o de omega-lactamas o a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos y diaminas alifáticas no ramificadas.

Los granulados a base de estas masas para moldeo pueden ser moldeados por soplado especialmente bien para
20 formar cuerpos huecos transparentes, si el componente amorfo se encuentra dentro del margen de índices de viscosidad de 80 a 160. En este caso, la viscosidad se determina de acuerdo con la norma DIN 53.727 en una solución al 0,5% en peso en meta-cresol a 25°C.

25 La composición acabada debe tener un índice de viscosidad entre 130 y 200, y puede ser moldeada entonces por soplado a temperaturas entre 170 y 230°C.

Para la preparación de las poliamidas amorfas utilizadas son apropiados ácidos mononucleares y polinuclea-
30 res tales como ácido tereftálico y ácido isoftálico o ácido



4,4'-difenileterdicarboxílico. También es ventajosa la
utilización de mezclas de estos ácidos.

5 El componente diamínico alifático no ramificado
de la poliamida amorfa debe contener de 3 a 12 átomos de
carbono, preferiblemente de 6 a 12 átomos de carbono. Es-
pecialmente apropiadas son hexametilendiamina y nonameti-
lendiamina. También se pueden utilizar mezclas de las dia-
minas alifáticas de cadena recta.

10 La preparación de las poliamidas amorfas puede
tener lugar fundamentalmente de acuerdo con todos los
procedimientos que son usuales para la preparación de po-
liamidas conocidas, que contienen radicales de ácido di-
carboxílico y de diamina.

15 Así, por ejemplo, se puede policondensar en fu-
sión la solución concentrada acuosa de la sal mixta a base
de ácido dicarboxílico aromático y mezcla de diaminas,
primero bajo presión y después con expansión, a tempera-
turas hasta de aproximadamente 280°C, o se puede llevar
a cabo el mismo proceso sin previo aislamiento de la sal
20 después de disolver cantidades prácticamente equimolecula-
res de los ácidos dicarboxílicos aromáticos y de la mezcla
de diaminas, en agua caliente. Además, se puede orillar la
etapa a presión mediante condensación previa de la sal en
disolventes de alto punto de ebullición, por ejemplo cre-
25 soles, y aplicar vacío en la última etapa de la policon-
densación.

30 También se pueden hacer reaccionar ésteres al-
cohólicos inferiores del ácido dicarboxílico aromático
con cantidades prácticamente equimoleculares de la mezcla
de diaminas en presencia de agua, con separación de alcohol,

2800



y se puede policondensar el producto de reacción igual que una solución acuosa de sal. En lugar de ésteres alcohólicos inferiores, se puede partir también de ésteres diarílicos de los ácidos dicarboxílicos aromáticos, y en este caso se puede renunciar a la utilización conjunta de agua. Finalmente, también es posible hacer reaccionar dihalogenuros de ácidos dicarboxílicos aromáticos a la temperatura normal con cantidades equimoleculares de la mezcla de diaminas en presencia de compuestos que actúan básicamente, de acuerdo con el procedimiento de la condensación en solución o de la condensación en superficie límite o de contacto.

El segundo componente de la composición de poliamida, son poliamidas parcialmente cristalizadas o en cristalización parcial, que son conocidas bajo la designación común de "nylon". Ejemplos de tales poliamidas son nylon 6, nylon 6,6, nylon 6,10, nylon 11 y nylon 12. Sin embargo, también son apropiados, en calidad de segundo componente de poliamida, policondensados a base, por ejemplo, de hexametildiamina/ácido adípico/épsilon-caprolactama o a base de hexametilén diamina/ácido adípico/épsilon-caprolactama y para,para'-diaminodiciclohexilmetano.

Las masas para moldeo según el invento son preparadas de modo especialmente ventajoso en estado de fusión. Mediante tal composición en fusión se llega en corto tiempo a masas homogéneas y uniformes.

En este caso, se aconseja mezclar previamente los componentes a la temperatura ambiente en un mezclador de movimiento rápido y plastificar la mezcla resultante

372948

28000
REC 2200
1969

en una instalación de mezclar y amasar usual, por ejemplo en un extrusor de doble tornillo sin fin. Las temperaturas necesarias para ello se encuentran entre 220 y 280°C.

5 En principio es posible también una preparación en un mezclador fluidificador de movimiento rápido. En el último caso, se parte ventajosamente de un polvo o granulado, lo más fino que sea posible, de las dos poliamidas que han de ser compuestas.

10 También es posible añadir, a las masas para moldeo según el invento, los aditivos conocidos para masas para moldeo de poliamidas, tales como por ejemplo colorantes, agentes de protección contra la luz o agentes inhibidores de la combustión.

15 Ejemplos la - c. Una poliamida amorfa preparada de manera conocida a partir de éster dimetílico de ácido tereftálico y una mezcla de 80% en peso de 2,2,4-trimetil hexametilendiamina y 20% en peso de hexametilendiamina, con un índice de viscosidad de 110, fue trabajada de acuerdo con las condiciones citadas en la tabla 1 para formar una composición. La adición de las cantidades de nylon citadas en la tabla se refieren a la composición acabada.

20 Las composiciones obtenidas fueron moldeadas por soplado para formar botellas con un contenido de aproximadamente 420 cm³, bajo las condiciones citadas en la Tabla 2. Con estas botellas se llevó a cabo un ensayo de caída, en el cual se determina la altura de caída con que se rompen botellas llenas con agua. Se determina la altura en la cual la mitad de las botellas que han de ser ensayadas se rompen a directamente después de llenar con agua y



b) después de un tiempo de almacenamiento de 24 horas en agua.

Los resultados de los ensayos están reunidos en la tabla 3.

5 Ejemplos 2a - b. La mezcla de diaminas utilizada para la preparación de la poliamida amorfa consistía en estos ensayos en 70% en peso de 2,2,4-trimetilhexametilendiamina y 30% en peso de hexametilendiamina. La poliamida amorfa preparada a partir de esta, de manera conocida, por condensación con éster dimetílico de ácido tereftálico, fue compuesta, de acuerdo con las condiciones citadas en la Tabla 1, con nylon 6 o con nylon 6,6. El posterior tratamiento de la composición acabada se llevó a cabo análogamente al Ejemplo 1.

15 La 2,2,4-trimetilhexametilendiamina utilizada en los ejemplos citados para preparar la poliamida amorfa puede ser reemplazada parcialmente o incluso totalmente por 2,4,4-trimetilhexametilendiamina; las temperaturas de tratamiento permanecen en estos casos iguales, y los
20 cuerpos huecos producidos a partir de ellas tienen las mismas propiedades que las que fueron preparadas utilizando solo 2,2,4-trimetilhexametilendiamina.

Tabla 1

Condiciones técnicas de procedimiento para preparar la composición en fusión

Ejemplos	Indice de viscosidad	Tipo de máquina	Temperaturas del cilindro °C								rpm
			1	2	3	4	5	6	7	8	
1. Ester dimetílico de ácido tereftálico y 80% en peso de 2,2,4-y/o 2,4,4-trimetilhexametildiamina y 20% en peso de hexametilendiamina †	110	Extrusor R-60 Reifenhäuser Tornillo sin fin 20 D Comp. 1:2,6	190	220	240	260	260	240	230	230	14
a) 20% en peso de nylon 6	157		195	200	220	245	254	230	225	225	12
b) 40% en peso de nylon 6,10	178		190	220	240	255	245	245	230	225	14
c) 5% en peso de nylon 11	160										
2. Ester dimetílico de ácido tereftálico y 70% en peso de 2,2,4-y/o 2,4,4-trimetilhexametildiamina y 30% en peso de hexametildiamina †			225	240	270	270	265	240	235	220	12
a) 10% en peso de nylon 6,6			210	230	245	255	255	240	240	230	16
b) 5% en peso de nylon 12.											

372048

Tabla 1

Condiciones técnicas de procedimiento para preparar la com

Ejemplos	Indice de viscosidad	Tipo de máquina	Temperaturas de:			
			1	2	3	4
1. Ester dimetilico de ácido tereftálico y 80% en peso de 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametilendiamina y 20% en peso de hexametilendiamina +	110	Extrusor R-60 Reifenhäuser Tornillo sin fin 20 D Comp. 1:2,6				
a) 20% en peso de nylon 6	157		190	220	240	260
b) 40% en peso de nylon 6,10	178		195	200	220	245
c) 5% en peso de nylon 11	160		190	220	240	255
2. Ester dimetilico de ácido tereftálico y 70% en peso de 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametilendiamina y 30% en peso de hexametilendiamina +						
a) 10% en peso de nylon 6,6			225	240	270	270
b) 5% en peso de nylon 12.			210	230	245	255

372948

Tabla 1

de procedimiento para preparar la composición en fusión

ce de osidad	Tipo de máquina	Temperaturas del cilindro °C								rpm
		1	2	3	4	5	6	7	8	
0	Extrusor R-60 Reifen- häuser Tornillo sin fin 20 D Comp. 1:2,6	190	220	240	260	260	240	230	230	14
		195	200	220	245	254	230	225	225	12
		190	220	240	255	245	245	230	225	14
7 3 0		225	240	270	270	265	240	235	220	12
		210	230	245	255	255	255	240	230	16



Tabla 2

Condiciones técnicas del procedimiento para preparar cuerpos huecos moldeados por soplado de 420 cm3 de contenido en la instalación

Composición utilizada de poliamidas	rpm	Temperaturas de los cilindros 1 2(8C)3 4	Util de tobera	Tiempo de soplado (seg.)	Tiempo de permanencia (seg.)	Descarga (segundos)	Consumo de ampullos (A)
1. Ester dimetilico del ácido tereftálico y 80% en peso de 2,2,4-trimetilhexametilendiamina y 20% en peso de hexametilendiamina +	24	180 200 210 185	180	7			
	24	175 190 190 200	200	7	6	6	6,6
	18	180 200 210 200	200	7	6	6	7
	18	180 200 210 200	200	7	6	6	6,5
2. Ester dimetilico de ácido tereftálico y 70% en peso de 2,2,4-trimetilhexametilendiamina y 30% en peso de hexametilendiamina +	24	170 200 210 200	190	7			
	18	180 200 200 190	190	7	6	6	6,8
	18	180 200 210 200	190	7	6	6	6,5
	18	180 200 210 200	190	7	6	6	6,5

372948

372948

Tabla 2

Condiciones técnicas del procedimiento para preparar
de 420 cm³ de contenido en la instalación

Composición utilizada de poliamidas	rpm	Temperaturas de los cilindros				Util de tobera	Tiempo plado
		1	2(±C)	3	4		
1. Ester dimetílico del ácido tereftálico y 80% en peso de 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametilendiamina y 20% en peso de hexametilendiamina +							
a) 20% en peso de nylon 6	24	180	200	210	185	180	7
b) 40% en peso de nylon 6,10	24	175	190	190	200	200	7
c) 5% en peso de nylon 11	18	180	200	210	200	200	7
2. Ester dimetílico de ácido tereftálico y 70% en peso de 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametilendiamina y 30% en peso de hexametilendiamina +							
a) 10% en peso de nylon 6,6	24	170	200	210	200	190	7
b) 5% en peso de nylon 6	18	180	200	200	190	190	7

312348

28 OCT 1969

Tabla 2

el procedimiento para preparar cuerpos huecos moldeados por soplado
o en la instalación

Temperaturas de los cilindros				Util de tobera	Tiempo de soplado (seg.)	Tiempo de permanencia (seg.)	Descarga (segundos)	Consumo de amperios (A)
1	2(2C)	3	4					
180	200	210	185	180	7	6	6	6,6
175	190	190	200	200	7	6	6	7
180	200	210	200	200	7	6	6	6,5
170	200	210	200	190	7	6	6	6,8
180	200	200	190	190	7	7	6	6,5

372048



Tabla 3

Ensayo de caída: altura de caída en metros con 50% de roturas

Contenido de las botellas: 420 cm³ - número de las botellas ensayadas = 50

Material cargado: agua a 20°C.

Cuerpo moldeado por soplado a base de éster dimetílico de ácido tereftálico y	Peso de las botellas en gramos	Altura de caída en m. con 50% de roturas:Directamente	Después de 24 horas en agua
1. 80% en peso de 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametilendiamina y 20% en peso de hexametildiamina +			
a) 20% en peso de nylon 6	19	1,6	1,8
b) 40% en peso de nylon 6,10	19,5	1,4	1,4
c) 5% en peso de nylon 11.	19	1,8	1,8
2. 70% en peso de 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametildiamina y 30% en peso de hexametildiamina +			
a) 10% en peso de nylon 6,6	19,5	1,6	2,1
b) 5% en peso de nylon 6	19,5	1,6	1,8

3729

La presente solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana el 30 de Octubre de 1.968, bajo el nº P 18 05 921.7, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

10

- REIVINDICACIONES -

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

1.- Procedimiento para la preparación de masas de moldeo de poliamida, transparentes y termoplásticas, caracterizado porque se mezclan a) 40 a 99 partes en peso, preferiblemente 60 a 99 partes en peso de una poliamida amorfa a base de ácidos dicarboxílicos aromáticos y 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametildiamina, en las cuales hasta 30% en peso de las trimetilhexametildiaminas está reemplazado por una diamina alifática no ramificada y b) 1 a 60 partes en peso, preferiblemente 1 a 40 partes en peso, de una poliamida del tipo de nylon a base de omega-aminoácidos o de omega-lactamas o a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos y diaminas alifáticas no ramificadas, preferiblemente mediante mezclado previo en un

8.X.69

280



mezclador de movimiento rápido y por subsiguiente plasticación en una instalación de mezclado preferiblemente en un extrusor de doble tornillo sin fin.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la poliamida amorfa es un policondensado a base de a) ácido tereftálico y b) una mezcla de 80% en peso de 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametildiamina y 20% en peso de hexametildiamina.

10 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la poliamida del tipo de nylon es nylon 6, nylon 6,6, nylon 6,10, nylon 11, o nylon 12.

4.- Procedimiento para la preparación de masas de moldeo de poliamida, transparentes y termoplásticas.

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

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

28 OCT. 1969

Madrid,

P.A.

Alberto de Eizaburu
Por Poder

372948