

376708

PATENTE DE INVENCION

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. C.
CLASE <u>C-08</u>
SUBCLASE <u>G</u>

Le A 12 017-Sp.

## Memoria Descriptiva

sobre:



PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE MEZCLAS  
DE POLIAMIDAS QUE CONTIENEN CARGAS.

*Solicitante*

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,  
entidad alemana, residente en :  
509 LEVERKUSEN-Bayerwerk, Alemania.

Esta invención se relaciona con mezclas de poliamidas sintéticas de elevado punto de fusión con una carga mineral.

Ya es conocido que ciertas propiedades mecánicas de las poliamidas pueden mejorarse por la adición

5.

376708



de cargas inorgánicas. Más particularmente, es posible de este modo incrementar la resistencia a la tracción, resistencia a la flexión, resistencia al impacto con entalladura y estabilidad térmica, bajo carga de las poliamidas.

5.

Hasta el presente, las fibras de vidrio y asbestos, dióxido de titanio, sulfato de bario, talco, cuarzo en polvo, tiza o carbonato cálcico, yeso o cemento, se han utilizado principalmente como cargas.

10.

Desafortunadamente, estas cargas solamente mejoran algunas propiedades mecánicas de las poliamidas, teniendo un efecto considerablemente adverso sobre otras propiedades mecánicas, sobre todo en la resistencia al impacto. En adición, las cargas tales como carbonato cálcico o fibras de vidrio solo pueden mezclarse con un fundido de una poliamida ya preparada, por medio de máquinas mezcladoras adecuadas, en particular extrusionadoras.

15.

Dichas cargas no pueden añadirse a los materiales de partida formadores de la poliamida antes de la polimerización a causa de que el carbonato cálcico se descompone bajo las condiciones de polimerización, mientras que con las fibras de vidrio se han encontrado dificultades técnicas, por ejemplo, con respecto al transporte y mezclado homogéneo de fundidos de poliamida que contienen fibras de vidrio.

20.

Dichas cargas no pueden añadirse a los materiales de partida formadores de la poliamida antes de la polimerización a causa de que el carbonato cálcico se descompone bajo las condiciones de polimerización, mientras que con las fibras de vidrio se han encontrado dificultades técnicas, por ejemplo, con respecto al transporte y mezclado homogéneo de fundidos de poliamida que contienen fibras de vidrio.

25.

Constituye un objeto de esta invención, proporcionar mezclas de poliamidas que contienen cargas, dotadas de una resistencia al impacto sobresaliente.

30.

Este objeto se alcanza mediante una composición de materia que comprende una poliamida y un mineral del grupo



376708

del feldespato.

- Los feldespatos son alcalis o alúminosilicatos de calcio anhidros, por ejemplo, ortoclasa  $K \text{ [AlSi}_3\text{O}_8\text{ ]}$ , microclina  $K \text{ [AlSi}_3\text{O}_8\text{ ]}$ , anortoclasa (Na, K)  $\text{[AlSi}_3\text{O}_8\text{ ]}$  y plagioclasas, las cuales se utilizan con preferencia. Plagioclasea es el nombre genérico de todos los feldespatos de calcio-sodio triclinicos, es decir, los miembros terminales, albita  $\text{Na [AlSi}_3\text{O}_8\text{ ]}$  y anortita  $\text{Ca [Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{ ]}$  y también sus mezclas isomórficas; por ejemplo, oligoclasea que contiene de 70 a 90% en peso de albita y de 30 a 10% en peso de anortita; andesina que contiene de 50 a 70% en peso de albita y de 50 a 30% en peso de anortita; labradorita que contiene de 30 a 50% en peso de albita y de 70 a 50% en peso de anortita; o bitonita que contiene de 10 a 30% en peso de albita y de 90 a 70% en peso de anortita (cf. C.W. Correns, *Einführung in die Mineralogie*, Berlín 1949, página 165 y páginas 358-361). Las plagioclasas tienen una composición aproximada del 40 a 70% en peso de  $\text{SiO}_2$ , de 15 a 40% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de 0 a 25% en peso de  $\text{CaO}$ , de 0 a 15% en peso de  $\text{Na}_2\text{O}$  y menos de 1% en peso de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  y  $\text{CO}_2$ . De las plagioclasas, se utiliza con preferencia la labradorita. El feldespato se emplea en forma molida, con un diámetro promedio de partícula inferior a 0,1 mm y preferiblemente inferior a 0,05 mm.

- Las mezclas de poliamida que contienen cargas, de acuerdo con la invención, pueden contener de 1 a 70% en peso, y preferiblemente de 10 a 50% en peso de feldespato, basado en la mezcla total.

19 FEB. 1970



Constituye otro objeto de esta invención, proporcionar un procedimiento para la producción de mezclas de poliamidas que contienen cargas, que comprende añadir un mineral del grupo del feldespato a un material de poliamida.

5.

Los materiales de poliamida en el contexto de esta invención, son poliamidas y materiales de partida formadores de poliamidas.

10.

Las poliamidas que contienen feldespato, en comparación con las poliamidas sin cargar, muestran un incremento muy marcado en resistencia a la flexión y, en comparación con poliamidas cargadas, un incremento en resistencia al impacto en un grado hasta hoy día no alcanzado al emplear otra carga. Las mezclas de poli-

15.

amidas que contienen feldespato, se preparan mejor mediante adición del feldespato a los materiales de partida formadores de la poliamida, por ejemplo, caprolactama fundida o una solución acuosa de adipato de hexa-

20.

metilendiamonio (solución de sal AH) y a continuación polimerizando o policondensando en forma conocida, tanto discontinuamente, por ejemplo, en autoclaves, como continuamente, por ejemplo, en tubos VK, opcionalmente en presencia de agua o compuestos liberadores de agua, como catalizadores, o en ausencia de agua empleando ca

25.

talizadores alcalinos.

Igualmente es posible, sin embargo, mezclar homogéneamente el feldespato con la poliamida fundida por medio de un mezclador adecuado, por ejemplo, un extruder.

30.

En el contexto de esta invención, las poli-



- amidas incluyen homopoliamidas de la clase obtenida por la polimerización o policondensación de ácidos aminocarboxílicos o sus lactamas, por ejemplo, ácido  $\epsilon$ -aminocaproico, ácido 11-aminoundecánico, 4,4-dimetilazatidinona,  $\beta$ -pirrolidona,  $\epsilon$ -caprolactama, lactama enántica, lactama caprónica o lactama laurica; o por policondensación de diaminas, por ejemplo, etilendiamina, hexametildiamina, decametildiamina, dodecametilendiamina, 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina, p- y m-xililendiamina, bis-(4-aminociclohexil)-metano, 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina o 1,4-diaminometilciclohexano, con ácidos dicarboxílicos, por ejemplo, ácido oxálico, ácido adípico, ácido sebáico, ácido heptadecanodicarboxílico, ácido 2,2,4- y 2,4,4-trimetiladípico, ácido isoftálico o ácido tereftálico; y también copoliamidas de la clase obtenida por polimerización o policondensación de varios de los componentes anteriormente mencionados. Sin embargo, la policaprolactama, o su monómero, es particularmente adecuada para la preparación de las mezclas de poliamidas según la invención.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Además de la carga usada, de acuerdo con la invención, las poliamidas pueden contener también otros aditivos convencionales, tales como pigmentos, tintes, estabilizadores a la luz, al calor y a la intemperie, abrillantadores ópticos, plastificantes, estimulantes de la cristalización, lubricantes y desmoldeantes, así como aditivos para reducir la inflamabilidad.

25.

Con preferencia, las poliamidas que contienen cargas poseen también, como un ulterior aditivo, de

30.



376708

- 0,001 a 1% en peso, y preferiblemente de 0,01 a 0,5% en peso, basado en el feldespató, de un compuesto de organosilicio que actúa como promotor de la adhesión. Ejemplos de promotores de la adhesión pueden mencionarse:
- 5. vinil triclorosilano, vinil trietoxi silano, vinil-tris-( $\beta$ -metoxietoxi)-silano, vinil trimetoxi silano, vinil triacetoxi silano,  $\gamma$ -metacriloxipropil trimetoxi silano, N,N-bis-( $\beta$ -hidroxietil)- $\gamma$ -aminopropil trietoxi silano,  $\gamma$ -aminopropil trimetoxi silano,
  - 10.  $\gamma$ -aminopropil trietoxi silano, N- $\beta$ -aminoetil- $\gamma$ -aminopropil trimetoxi silano,  $\beta$ -(3,4-epoxiciclohexil)-etil trimetoxi silano,  $\gamma$ -glicidil oxypropil trimetoxi silano y mercaptoetil trimetoxi silano. Los  $\gamma$ -aminopropil trietoxi silanos se utilizan con preferencia.
  - 15. Los promotores de la adhesión pueden aplicarse, bien a la superficie del feldespató antes de mezclarlo con los materiales de partida formadores de las poliamidas, o bien con el fundido de poliamida, o alternativamente pueden adicionarse a los materiales de partida formadores de las poliamidas o al fundido de poliamida en cualquier momento, antes, durante o después de la mezcla con el feldespató. Los promotores de la adhesión que contienen grupos carboxilo o amino primario, por ejemplo,  $\beta$ -aminopropiltriethoxisilano, pueden usarse simultáneamente como terminadores de cadenas.
  - 20.
  - 25. Las mezclas de poliamidas que contienen cargas, de acuerdo con la invención, son adecuadas para la producción de artículos de moldeo de todas clases, por ejemplo, aros protectores para ventiladores, alojamientos y partes de los mismos, tornillos, ruedas dentadas
  - 30.

18 FEB 1954

- 376708



5. y componentes en instalaciones eléctricas, tales como formadores de bobinas o las bases para conmutadores y soportes de contacto, obtenidos por moldeo por inyección; y cerdas, alambres, cintas, filamentos, secciones, placas y tubos, obtenidos por extrusión.

Los siguientes ejemplos, ilustran adicionalmente la invención sin por ello limitarla.

EJEMPLO 1 -

10. Se policondensan en la forma usual, a una temperatura de 270°C, en un autoclave equipado con mecanismo de agitación, mezclas de 10 Kg de caprolactama y 300 g de ácido  $\epsilon$ -aminocaproico, con diferentes cantidades de polvo de labradorita que tenía un diámetro de partícula inferior a 0,03 mm y diferentes cantidades de  $\gamma$ -aminopropiltriethoxi-silano. A continuación, los fundidos de poliamida se hilan en alambres de 3 mm aproximadamente de diámetro y se cortan en gránulos.
15. Los gránulos se liberan de componentes monoméricos mediante ebullición completa en agua, después de lo cual se secan.
- 20.

Se determinaron las siguientes características para los productos así obtenidos:

- 1) La viscosidad relativa de una solución al 1% en peso en m-cresol a 25°C, en un viscosímetro Ubbelohde, haciéndose el descuento para el contenido en carga incrementando adecuadamente la cantidad pesada en él.
- 25.
- 2) El contenido en cenizas quemando una muestra en un crisol de porcelana abierto y calcinando ulteriormente el residuo de combustión a 700-800°C, representando el incremento en peso del crisol medido después de
- 30.

376708



enfriar, el contenido en cenizas de la muestra.

5. Los productos se elaboran entonces en una máquina convencional de moldeo por inyección con husillo, para obtener muestras de ensayo standard cuya resistencia a la flexión se mide de acuerdo con DIN 53452 y su resistencia al impacto de acuerdo con DIN 53453.

Los datos obtenidos de diversos ensayos y las medidas tomadas en las muestras de ensayo se indican en la tabla I.

10. Con fines comparativos se utilizaron las siguientes cargas distintas bajo las mismas condiciones:

15. a) Caolín A que tenía un diámetro de partícula inferior a 0,04 mm y un análisis químico promedio de 86,4% en peso de  $\text{SiO}_2$ , 8,5% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,8% en peso de  $\text{K}_2\text{O}$ , 0,7% en peso de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,2% en peso de  $\text{MgO}$ , 0,1% en peso de  $\text{TiO}_2$ , 0,1% en peso de  $\text{CaO}$ , 0,1% en peso de  $\text{Na}_2\text{O}$  y 2,1% en peso de pérdidas por calentamiento.

20. b) Caolín B que tenía un diámetro de partícula inferior a 0,04 mm y un análisis químico promedio de 50,3% en peso de  $\text{SiO}_2$ , 32,0% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,6% en peso de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,8% en peso de  $\text{MgO}$ , 0,6% en peso de  $\text{TiO}_2$ , 0,4% en peso de  $\text{CaO}$ , 1,0% en peso de  $\text{Na}_2\text{O}$ , 7,1% en peso de residuo de calentamiento y 0,5% en peso de contenido en humedad.

25. c) Talco C que tenía un diámetro de partícula inferior a 0,03 mm y un análisis químico promedio de 62,4% en peso de  $\text{SiO}_2$ , 31,3% en peso de  $\text{MgO}$ , 0,2% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,1% en peso de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,2% en peso de  $\text{FeO}$ , 0,3% en peso de  $\text{CaO}$ , 0,5% en peso de  $\text{CO}_2$  y 5,0%

30.



376708

en peso de agua.

5. d) Mica moscovita D que tenía un diámetro de partícula inferior a 0,03 mm y un análisis químico promedio de 44,6% en peso de SiO<sub>2</sub>, 37,2% en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10,7% en peso de K<sub>2</sub>O, 1,3% en peso de FeO, 0,4% en peso de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,6% en peso de MgO y 5,2% en peso de agua.

10. e) Asbestos de hornablenda E que tenían un diámetro de partícula inferior a 0,05 mm y un análisis químico promedio de 42,2% en peso de SiO<sub>2</sub>, 10,3% en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 23,8% en peso de MgO, 2,3% en peso de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8,4% en peso de FeO, 0,2% en peso de TiO<sub>2</sub>, 5,6% en peso de CaO, 0,4% en peso de CO<sub>2</sub> y 6,8% en peso de agua.

T A B L A I.

Nº	Carga	γ-aminopropil-trietoxi silano			Contenido en cenizas % en peso †	Viscosidad relativa.	Resistencia a la flexión kg/cm <sup>2</sup> DIN 53452	Resistencia al impacto cm.kp/cm <sup>2</sup> DIN 53453
		kg	g	% en peso ††				
1	Labradorita	4,0	4,0	0,1	29,2	3,11	1605	no rompió
2	"	5,0	7,5	0,15	34,4	2,96	1546	"
3	"	6,0	6,0	0,1	39,0	3,05	1632	"
4	"	8,0	8,0	0,1	45,4	3,13	1596	73,6
a)	Caolín A	4,0	4,0	0,1	29,6	3,15	1325	34,0
b)	Caolín B	5,0	7,5	0,15	34,0	2,90	1434	32,4
c)	Talco C	5,0	5,0	0,1	33,8	2,78	1441	22,8
d)	Caolín B	7,0	7,0	0,1	41,7	2,98	1510	31,0
e)	Mica Moscovita D	4,0	4,0	0,1	29,6	2,86	1427	28,6
f)	Asbestos de hornablenda E	4,0	4,0	0,1	28,4	2,54	1349	28,9

† basado en la mezcla poliamida/carga

†† basado en la carga



EJEMPLO 2 -

376708

Se funden en un extruder convencional, muestras de 10 Kg de una policaprolactama incolora preparada del modo usual, con una viscosidad relativa de 3,12 (medida en una solución al 1% en peso en m-cresol a 25°C, en un viscosímetro Ubbelohde), mezclándose homogéneamente al mismo tiempo con diferentes cantidades del polvo de labradorita referido en el ejemplo 1 y distintas cantidades de  $\gamma$ -aminopropiltriethoxisilano. Las muestras resultantes de policaprolactama que contienen cargas se hilan en alambres de 3 mm aproximadamente de diámetro, se cortan en gránulos y se secan.

La viscosidad relativa y el contenido en cenizas de los productos así obtenidos se midieron como se ha descrito en el ejemplo 1. En adición, los productos se moldean por inyección para obtener muestras de ensayo standard, tal como en el ejemplo 1, midiéndose sus resistencias a la flexión y al impacto.

Los resultados de los diversos ensayos y las medidas tomadas en las muestras de ensayo se indican en la Tabla II.

Con fines comparativos se utilizaron las distintas cargas siguientes bajo las mismas condiciones:

- a) Caolín A, como en el ejemplo 1.
- b) Talco C, como en el ejemplo 1.
- c) Dolomita C, con un diámetro de partícula inferior a 0,03 mm que contenía aproximadamente 99,5% en peso de  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ .
- d) Fibras de vidrio E, con un diámetro de, aproximadamente 0,01 mm y una longitud media de fibra de

376708



alrededor de 0,3 mm.

e) Mica moscovita D, como en el ejemplo 1.

T A B L A II.

Nº	Carga	<u>γ-aminopropil-</u> <u>trietoxi silano</u>			Conteni- do en cenizas % en peso †	Visco- sidad rela- tiva	Resisten- cia a la flexión kg/cm <sup>2</sup> DIN 53452	Resisten- cia al impacto cm.kp/cm <sup>2</sup> DIN 53453
		Kg	g	% en peso ‡‡				
1	Labradorita	2,5	2,5	0,1	20,8	3,08	1319	no rompió
2	"	4,0	4,0	0,1	28,9	3,10	1363	"
3	"	6,0	9,0	0,15	37,6	3,07	1416	76,2
a)	Caolín A	4,0	4,0	0,1	29,2	3,05	1216	28,2
b)	Talco G	4,0	4,0	0,1	28,3	3,07	1277	36,5
c)	Dolomita F	4,0	4,0	0,1	15,2	2,86	860	53,7
d)	Fibra de vi- drio G	4,0	4,0	0,1	29,0	3,09	1865	32,1
e)	Mica mosco- vita D	4,0	6,0	0,15	27,6	2,94	1398	26,9

† basado en la mezcla poliamida/carga

‡‡ basado en la carga.

- N O T A -

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania, con fecha 20 de febrero de 1969, bajo el



376708

Nº P 19 08 471.0, acogiendo por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE MEZCLAS DE POLIAMIDAS QUE CONTIENEN CARGAS; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- Procedimiento para la producción de mezclas de poliamidas que contienen cargas, caracterizado porque comprende añadir un mineral del grupo del feldespato a un material de poliamida.
10. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como material de poliamida se mezcla un fundido de poliamida.
15. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como material de poliamida se mezcla un fundido de material de partida formador de poliamida efectuándose a continuación la polimerización o policondensación de la mezcla así obtenida.
20. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se añade un compuesto de organosilicio, como promotor de la adhesión, al citado mineral del grupo del feldespato antes de que dicho mineral se añada al citado material de poliamida.
25. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado porque dicho compuesto de organosilicio se añade al citado material de poliamida antes, durante o después de la mezcla con el mineral del grupo del feldespato.
30. 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones



376708

anteriores, caracterizado porque dicho mineral del grupo del feldespatos tiene un diámetro promedio de partícula inferior a 0,1 mm con preferencia inferior a 0,05 mm.

5. 7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho mineral del grupo del feldespatos se mezcla en una cantidad del 1 al 70% en peso, con preferencia del 10 al 50% en peso, basado en la composición total.

10. 8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como mineral del grupo del feldespatos se mezcla una plagioclasa.

15. 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 8ª, caracterizado porque como plagioclasa se mezcla labradorita.

20. 10ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho compuesto de organosilicio se mezcla en una cantidad del 0,001 al 1% en peso, con preferencia del 0,01 al 0,5% en peso, basado en el citado mineral del grupo del feldespatos.

25. 11ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como compuesto de organosilicio se mezcla un  $\gamma$ -aminopropiltrialcoxisilano.

12ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como poliamida se mezcla policaprolactama.

30. 13.- Procedimiento para la producción de mezclas de poliamidas que contienen cargas; tal y

19 FEB. 1970



- 14 -

376708

como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

19 FEB. 1970

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEBO Y MODER  
D.º.º. Firmado: F. Hernández Rula