

P.- 45.724

OZ 69 145 Span.

Dr. Pe/Os

383729

CLASE	CO8
SUBCLASE	G

Memoria descriptiva



383729

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: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIAMIDAS"
(Clase Internacional CO8g)

1.9.70

- 1 -



383729

Poliamidas resistentes al impacto transparentes y amorfas, con elevada estabilidad dimensional en caliente a base del éster dimetílico del ácido tereftálico y mezclas de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametiléndiamina pueden ser preparadas de acuerdo con la Memoria de Patente Británica 1.049.987. En este caso se trabaja, pasando por la etapa de un condensado previo, con subsiguiente policondensación en un recipiente de reacción cerrado. En equipos de moldeo por inyección y de extrusión se pueden formar, a partir de ellas, granulados dentro del margen de viscosidad de 120 a 180, considerándose sin embargo preferiblemente el margen de viscosidad de 125 hasta 140. Las poliamidas preparadas a partir del éster dimetílico del ácido tereftálico según el procedimiento indicado, con las viscosidades antes citadas, funden en el margen de 198 hasta 230°C. Tales condensados deben ser designados a continuación como condensados de reactor o de caldera. Los índices de viscosidad han sido determinados de acuerdo con la Norma DIN 53.727 en una solución al 0,5% en peso en meta-cresol, a 25°C.

Aunque tales condensados de caldera pueden ser transformados en equipos de moldeo por extrusión en barras macizas no entalladas y perfiles transparentes, la preparación de cuerpos huecos soplados transparentes plantea dificultades, dado que a causa de la mala estructura de las paredes de estos cuerpos huecos por causa de nudos, estrías y los denominados ojos de pez, estos recipientes no satisfacen las exigencias prácticas. Estos defectos no pudieron ser orillados mediante condiciones de trabajo modificadas en la fabricación de tales cuerpos huecos, tal



383729

como por ejemplo por elevación de la temperatura o por variación de las condiciones de corte de los tornillos sin fin. Es especialmente desventajosa además la coloración considerable, de estos polímeros, que aparece después de corto tiempo, por acción de la luz. Por incorporación posterior de pequeñas cantidades de estabilizadores conocidos frente a la luz, tales como por ejemplo compuestos de la serie de la benzofenona, derivados de benzotriazol o salicilatos, no se logra ninguna mejora suficiente, dado que a causa de las elevadas temperaturas de fusión y de las temperaturas de tratamiento debidas a esto, así como también por la acción de cizallamiento o corte de la masa fundida muy viscosa, los estabilizadores resultan térmicamente dañados y por consiguiente resultan fuertemente reducidos en cuanto a su eficacia.

La misión del invento debido a los doctores -- Johannes Schneider y Wolfgang Pungs, es por consiguiente la preparación de policondensados, que son especialmente apropiados por ejemplo para la fabricación de cuerpos huecos transparentes y cuyas temperaturas de fusión han sido reducidas hasta tal punto que en el caso de la incorporación de agentes protectores frente a la luz usuales no se perjudica la eficacia de éstos.

El presente invento resuelve la misión establecida.

Objeto del invento es por consiguiente un procedimiento para la preparación de poliamidas, especialmente apropiadas para masas de moldeo, a base de éster dimetílico de ácido tereftálico y mezclas de 2,2,4- y 2,4,4-trimetiléndiamina, el cual está caracterizado porque se con-

383729

14 0



denza previamente de manera de por si conocida en presen-
cia de agua, se lleva a cabo la policondensación subsiguien-
te, pero solo hasta un margen de viscosidad de 50 a 90,
preferiblemente 70 a 80, y se conduce al producto obteni-
do, a través de un recipiente de reserva, en el cual la
5 masa está a 200-300°C, preferiblemente a aproximadamente
250°C, bajo la presión de un gas inerte, a un extrusor de
doble tornillo sin fin en vacío con tornillos sin fin que
se mueven en la misma dirección, en el cual se condensa
10 ulteriormente hasta una viscosidad final de 116-150, pre-
feriblemente de 120-142. Como gas inerte entra en consi-
deración en primer lugar nitrógeno, pero se puede utilizar
también por ejemplo dióxido de carbono o un gas raro o no-
ble; la sobrepresión asciende preferiblemente a 5-20 atmós-
feras manométricas.
15

La temperatura en la zona de entrada en el ex-
trusor asciende convenientemente a 240-300°C, preferible-
mente a 260-280°C, con un gradiente de temperatura en di-
rección hacia la zona final de 10-20°C.

Además, son objeto del invento poliamidas espe-
cialmente apropiadas para masas de moldeo, que están cons-
tituidas por radicales de ácido tereftálico y radicales
de mezclas de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametiléndiamina,
caracterizadas por un margen de fusión entre 167 hasta
25 170 y 195°C, y por una estabilidad dimensional en caliente
de acuerdo con Vicat de 150 ± 5 .

También es objeto del invento la utilización de
dichas poliamidas, después de incorporación de agentes -
protectores frente a la luz, conocidos, para la producción
de cuerpos huecos transparentes moldeados por soplado.
30



Agentes protectores frente a la luz apropiados son, por ejemplo:

2-(2'-hidroxi-3', 5'-di-ter-butilfenil)-benzotriazol; 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol; 2-hidroxi-4-n-octoxibenzofenona; 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona; 4,4'-dioxidifenil-2,2-propano o compuestos similares.

Las poliamidas, designadas en lo que sigue como condensados de extrusor, tienen un margen de viscosidad de 116 a 150, preferiblemente de 120 a 142, y comienzan a fundir en el margen de temperaturas de 167 hasta 170°C. Es sorprendente en este caso la comprobación de que tales poliamidas, a pesar de la temperatura de fusión, que se encuentra aproximadamente 30°C mas baja, tienen la misma estabilidad dimensional en caliente que los condensados de caldera, que funden solo a temperatura elevada. Las poliamidas preparadas de acuerdo con el invento muestran también una permeabilidad para la luz esencialmente más elevada, especialmente en el margen de longitudes de onda de 330 hasta 400 micras. Es ventajoso además el hecho de que el procedimiento de acuerdo con el invento hace posible una elevación del rendimiento espacio-tiempo del aparato de reacción hasta de 300%.

Ejemplo 1. (Ejemplo comparativo).

La preparación de un condensado de caldera a partir del éster dimetílico de ácido tereftálico y 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametiléndiamina tiene lugar a partir de 100 partes en peso de tereftalato de dimetilo, 84,7 partes en peso de trimetilhexametiléndiamina (mezcla 1:1 de los isómeros 2,2,4- y 2,4,4-) y 45, 150 ó 300 partes en peso

383729



de agua.

Por calentamiento de las sustancias de partida a 90 hasta 100°C a la presión normal comienza la separación de metanol. El metanol que se libera es separado por destilación en un colector a través de una columna de cuerpos de relleno. Después de al menos 3 horas, la temperatura es elevada hasta a 120°C, separandose por destilación el agua en exceso hasta tal punto que se forma una solución de sal al 70%. Esta solución de sal es calentada a aproximadamente 200°C, estando cerrado el autoclave, estableciéndose, con una elevación continua de la temperatura del producto hasta aproximadamente 225°C, una presión de aproximadamente 25 atmósferas manométricas. Después de 2 horas, en el espacio de 1-1/2 hasta 2 horas se expande hasta la presión atmosférica. Después de terminada la expansión se desgasifica la masa fundida y se eleva la temperatura a 270°C. La masa fundida resultante es extruída en forma de cordones a través de un sistema de hileras perforadas bajo presión de nitrógeno, y es cortada en granulados.

Las propiedades mecánicas están indicadas a continuación:

Viscosidad	De acuerdo con DIN 53.727	120-140
Densidad g/cm ³	" "	53.479 1,12
Carga límite de flexión (módulo de rotura por flexión), kp/cm ²	" "	53.452 1.200
Resistencia al impacto kp/cm ²	" "	53.453 ninguna rotura
Resistencia a la tracción, kp/cm ²	" "	53.455 850

30

383729



	Dureza de penetración de bola, kp/cm^2	De acuerdo con DIN 53.456	1.400
5	Temperatura de comienzo de fusión, es decir comienzo de la fusión determinado mediante un microscopio de platina calefactora de Kofler	$^{\circ}\text{C}$	198 $^{\circ}\text{C}$
	Margen de fusión hasta la masa fundida transparente	$^{\circ}\text{C}$	198-230 $^{\circ}\text{C}$
10	Estabilidad dimensional en caliente de acuerdo con Martens	100	
	de acuerdo con Vicat	150	
	Aire (5 kp)		

15 Cuerpos huecos moldeados por soplado producidos a partir de esto muestran frecuentemente estrías, nudos y los llamados ojos de pez.

Ejemplo 2.- La preparación de un condensado de acuerdo con el invento a base de éster dimetílico de ácido tereftálico y 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina (1:1) tiene lugar a partir de 100 partes en peso de tereftalato de dimetilo, 84,7 partes en peso de trimetilhexametildiamina y 45 hasta 300 partes en peso de agua. Estas sustancias de partida son cargadas en un reactor o caldera para solución y son llevadas a reacción bajo agitación preferiblemente a 90 hasta 95 $^{\circ}\text{C}$. A una temperatura del producto de 90 $^{\circ}\text{C}$ comienza la separación de metanol. El metanol liberado es separado por destilación en un colector a través de una columna de cuerpos de relleno. Después de aproximadamente 3 horas se aumenta la temperatura y se separa por destilación el agua en exceso hasta tal

20

25

30

383729

23



punto que se forma una solución de sal al 70%. Esta solución de sal, estando cerrado el autoclave, es calentada a 200°C y es transferida al autoclave de reacción. A continuación, la solución de sal es llevada a 225°C, estableciéndose una presión de aproximadamente 25 atmósferas manométricas. Estas condiciones son mantenidas hasta tanto que se ha alcanzado una viscosidad de 50 hasta 90, preferiblemente de 70 hasta 80. Esta masa fundida, todavía reactiva, es transferida entonces a aproximadamente 230 hasta 240°C desde el autoclave de reacción a un recipiente de reserva calentado a 250°C y puesto bajo una presión de nitrógeno de 10 atmósferas manométricas, y a continuación es policondensado bajo las condiciones siguientes y es extruido a través de un sistema de hileras perforadas mediante un extrusor de doble tornillo sin fin con cámara de vacío colocado debajo del recipiente.

Variación de la temperatura en el extrusor

	Zona 1	270°C
	Zona 2	270°C
20	Zona 3	260°C
	Zona 4	260°C

Número de revoluciones de los tornillos sin fin que se mueven en la misma dirección: 14 por minuto
Ajuste del vacío: 140 ó 400 Torr

25 Las propiedades mecánicas de estas poliamidas están indicadas a continuación:

383729

14 00



	Viscosidad	De acuerdo con la Norma DIN 53.727	120-140
	Densidad g/cm ³	" "	53.479 1,12
	Carga límite de flexión, kp/cm ²	" "	53.452 1200
5	Resistencia al impacto," kp/cm ²	" "	53.453 ninguna rotura
	Resistencia a la tracción, kp/cm ²	" "	53.455 800
	Dureza de penetración de bola, kp/cm ²	" "	53.456 1.400
10	Temperatura de comienzo de fusión °C		170°C
	Margen de fusión °C		170-195°C
	Estabilidad dimensional en caliente °C		
	De acuerdo con Martens		100
	De acuerdo con Vicat		150
15	Aire (5 kp)		

Los cuerpos huecos moldeados por soplado producidos a partir de esta son irreprochables.

20 Para la producción de cuerpos compuestos de acuerdo con la tabla siguiente se utilizan polvos. El mezclado íntimo con los estabilizadores aportados en porciones tuvo lugar en mezcladores de fluidificación de movimiento rápido. Las mezclas preparadas de este modo fueron mezcladas mediante un extrusor de un único tornillo sin fin de Reifenhäuser (R-45), bajo las siguientes condiciones, en la masa fundida.

Variación de la temperatura

Zona 1 = entrada	240°C
Zona 2	250°C
Zona 3	250°C

383729

23 F



Zona 4 260°C

Zona 5 260°C

Número de revoluciones de los tornillos
sin fin, 30 por minuto.

5

Las masas de moldeo estabilizadas preparadas de este modo fueron transformadas en el margen de temperatura de 250 hasta 280°C en placas de ensayo de 2 mm de grueso, en equipos de moldeo por inyección. El comportamiento de estas placas de ensayo bajo acción de la luz fué ensayado en el Fadeometro.

10

TABLA

Tiempo de iluminación	Condensado de extrusor Adición de estabilizador	Condensado de caldera 2-(2'-hidroxi-3', 5'-di-ter-butil-fenil)-benzotriazol	Condensado de extrusor Adición de estabilizador 1%	Condensado de caldera 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol
Horas				
500	Inalterado	Coloración oscura	inalterado	coloración oscura
1000	inalterado	pardo	inalterado	pardo
1500	inalterado	intensa coloración	inalterado	intensa coloración de pardo
2000	oscurecimiento del color apenas reconocible		oscurecimiento del color apenas reconocible	

383729



383729



5 La presente solicitud que corresponde a la pre-
sentada en República Federal Alemana, con fecha 18 de Sep-
tiembre de 1.969, bajo el número P 19 47 217.4, se acoge
a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto so-
bre Propiedad Industrial.

10

REIVINDICACIONES

15

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 si-
guientes:

20

1.- Un procedimiento para la preparación de po-
liamidas especialmente apropiadas para masas de moldeo a
base de éster dimetílico de ácido tereftálico y mezclas
de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametiléndiamina, caracteriza-
do porque se condensa previamente en presencia de agua de
manera de por si conocida, pero la policondensación subsi-
guiente se lleva a cabo solo hasta un margen de viscosi-
dad de 50-90, preferiblemente de 70 - 80, y conduce al -
producto obtenido a través de un recipiente de reserva,
en el cual la masa está a 200-300°C preferiblemente a apro-
ximadamente 250°C, bajo la presión de un gas inerte, a un
extrusor de doble tornillo sin fin en vacío con tornillos

25

30

1.9.70

383729



sin fin que se mueven en la misma dirección, en el cual se condensa ulteriormente hasta una viscosidad final de 116 - 150, preferiblemente 120 - 142.

5 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura en la zona de entrada en el extrusor es de 240 - 300°C, preferiblemente de 250 - 280°C, con un gradiente de temperatura en dirección hacia la zona final de 10 - 20°C.

10 3.- Un procedimiento para la preparación de poliámidas.

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

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

Madrid, 23 FEB. 1973

P.A.

Alberto de Lizasoain
Por defecto

22.2.73
MCM