



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	449502	10	A1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION			
				- 7 JUL. 1976		

PATENTE DE INVENCION

40	PRIORIDADES:	42	FECHA	43	PAIS
41	NUMERO				
	P 25 29 691.7		3 de julio de 1.975		REP. FEDERAL ALEMANA

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08J, C08K, C08L		

64	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CUERPOS DE MOLDEO TRANSPARENTES A PARTIR DE POLIAMIDA-6.

71	SOLICITANTE (S)
	BASF AKTIENGESELLSCHAFT

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.

73	INVENTOR (ES)
	Dr. PETER HORN., Dr. ERWIN ZAHN., Dr. KARL HEINZ ILLERS., Dr. CLAUD CORDES.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	GOMEZ-ACEBO

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de cuerpos de moldeo transparentes a partir de poliamida-6 que se destacan por tener buenas propiedades de uso.

Es conocido que se puede mejorar la transparencia de poliamida  
5 enfriando la fusión repentinamente p.ej. con agua a +4 hasta +10°C. Sin embargo, la obtención de cuerpos de moldeo bajo tales condiciones es bastante complicada. Además, la transparencia de pruebas así obtenidas no es muy estable. De la publicación de solicitud de patente alemana DAS 1 047 372 se  
10 sabe, además, que en la obtención de alambres de poliamida completamente transparentes se puede utilizar como líquido de enfriamiento un líquido orgánico que no contiene grupos hidroxilo. El empleo de líquidos orgánicos tiene sin embargo la desventaja de que sus vapores resultan irritantes e insalubres  
15 cuando se respiran; el escape de estos vapores no puede evitarse a pesar del dispositivo de aspiración ya que los alambres se hallan humectados con el líquido de enfriamiento y con ellos se arrastran los líquidos y vapores por toda la planta. Con los hidrocarburos sin clorar existe además el peligro de que se  
20 pueden encender en las toberas calientes y en las calefacciones de la extrusionadora que se encuentran muy cerca del baño de enfriamiento. Además, la transparencia de los alambres obtenidos según este procedimiento no es muy estable.

El objeto de la invención es un procedimiento que permite obtener bajo condiciones técnicamente fáciles de realizar unas piezas extruídas, láminas y perfiles que se destacan por ser excelentemente estables al agua caliente y a los disolventes orgánicos y que poseen, además, buenas propiedades mecánicas. El procedimiento objeto de la invención para la obtención de cuerpos de moldeo de poliamida-6 transparentes está caracterizado porque a la poliamida-6 se adiciona antes del moldeo ácidos Lewis solubles en la poliamida en concentraciones de 0,1 - 10 %.

Como poliamida-6 se prestan según la invención los polímeros que se obtuvieron en su mayoría a partir de  $\epsilon$ -caprolactama o ácido  $\epsilon$ -aminocaprónico, en caso dado empleando adicionalmente otros monómeros formadores de poliamida. Entran en consideración preferentemente los ácidos dicarboxílicos con una cadena alifática sin ramificar con 5 - 12 átomos de carbono y los ácidos dicarboxílicos aromáticos con cantidades equimolares en diaminas con una cadena alifática sin ramificar con 5 - 12 átomos de carbono y los ácidos  $\omega$ -aminocarboxílicos alifáticos sin ramificar. Los comonómeros se pueden emplear en cantidades de hasta un 40 %. Por regla general, se utilizan según la invención poliamidas con un valor K mayor que 64, preferentemente mayor que 69 (determinación del valor K se realiza según Fikentscher, Cellulosechemie 13, p. 58, 1932).

Los aditivos conformes a la invención pueden incorporarse en

la poliamida-6 de manera en principio conocida empleando los métodos descritos en Kunststoff-Handbuch, tomo VI, editorial Karl Hauser, Munich, mediante difusión a partir de una solución acuosa, o en caso dado por condensación.

- 5 La concentración de los aditivos según la invención en la poliamida está comprendida entre 0,1 y 10 %, preferentemente 0,5 y 5 %.

Como ácidos Lewis entran en consideración a los propósitos de la invención por ejemplo los ácidos Lewis duros y blandos así como casos límites de los dos; están resumidos en la tabla 1.

Tabla 1: Clasificación de los ácidos Lewis

	duro	blando
	H <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>	Cu <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Au <sup>+</sup> , TI <sup>+</sup> , Hg <sup>+</sup>
	Be <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup>	Pd <sup>2+</sup> , CD <sup>2+</sup> , Pt <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> , Co(CN) <sub>5</sub> <sup>2-</sup> , Pt <sup>4+</sup> , Te <sup>4+</sup>
15	Al <sup>3+</sup> , Sc <sup>3+</sup> , Ga <sup>3+</sup> , In <sup>3+</sup> , La <sup>3+</sup> N <sup>3+</sup> , Gd <sup>3+</sup> , Lu <sup>3+</sup> Cr <sup>3+</sup> , Co <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , As <sup>3+</sup> , Ce <sup>3+</sup> Si <sup>4+</sup> , Ti <sup>4+</sup> , Zr <sup>4+</sup> , Th <sup>4+</sup> , Pu <sup>4+</sup> UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Sn <sup>2+</sup> , Vo <sup>2+</sup> , MoO <sub>3</sub> <sup>3+</sup> BeMe <sub>2</sub> BF <sub>3</sub> , B(OR) <sub>3</sub> , R=H, Alkyl Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , AlCl <sub>3</sub> RPO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , ROPO <sub>2</sub> <sup>+</sup> RSO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , ROSO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , SO <sub>3</sub>	TI <sup>3+</sup> , TI(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , BH <sub>3</sub> , Ga(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , GaCl <sub>3</sub> , GaI <sub>3</sub> , InCl <sub>3</sub> PS <sup>+</sup> , RSe <sup>+</sup> , RTe <sup>+</sup> I <sup>+</sup> , Br <sup>+</sup> , HO <sup>+</sup> , RO <sup>+</sup> I <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub> , ICN, etc. trinitrobenceno cloranil, quinona etc. tetracianoetileno etc.

duro	blando
I <sup>7+</sup> , I <sup>5+</sup> , Cl <sup>7+</sup> , Cr <sup>6+</sup>	
RCO <sup>+</sup> , NC <sup>+</sup>	
HX moléculas que enlazan hidrógeno	cuprenos

Casos límites

Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Sb<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Rh<sup>3+</sup>, Ir<sup>3+</sup>, B(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sup>+</sup>, Ru<sup>2+</sup>, Os<sup>2+</sup>, R<sub>3</sub>C<sup>+</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, GaH<sub>3</sub>

Como bases correspondientes entran en consideración especialmente los compuestos a partir de los grupos principales V, VI y VII, tales como p.ej. Fe<sup>0</sup>, Cl<sup>0</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, J<sup>0</sup>, OH<sup>0</sup>.

- 5 Son apropiados por ejemplo los siguientes aditivos:  
LaCl<sub>3</sub>, SrCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, VOSO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, ZnBr<sub>2</sub>, MnCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub>, CdBr<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>. En una forma de ejecución preferida se emplean estos aditivos en concentraciones de 0,5 - 4 %.

- 10 Con el fin de elegir los compuestos a adicionar y las concentraciones de los mismos más preferidos para la invención se mide el comportamiento de enfriamiento de masas de poliamida mezcladas con los aditivos de la invención y se compara con poliamidas correspondientes sin modificar. Según esta forma de ejecución preferida se elegirá el aditivo y su concentración
- 15 de tal forma que durante el enfriamiento de la fusión de poliamida-6 de 250°C con una velocidad de 130°C por minuto la temperatura del máximo de cristalización exotérmico T<sub>K</sub> sea ≥ 4°C

por debajo del máximo de la fusión de poliamida-6 pura.

Elaborando los compuestos de la invención según los procesos en sí conocidos, tales como moldeo por inyección, hilado, y extrusión dando cuerpos de moldeo, fibras monofilamentos, perfiles, láminas y placas se obtienen productos finales con 5 transparencia considerablemente mejorada. La transparencia se puede aumentar aún mas eligiendo un método de elaboración apropiado.

A los efectos de la invención son especialmente apropiados en 10 el moldeo por inyección las temperaturas de moldeo por debajo de 60°C, preferentemente de aproximadamente 30°C.

En la obtención de láminas sopladas o extruidas según la invención ha demostrado ser especialmente ventajoso enfriar la película de fusión extruida en lo posible directamente cuando se 15 encuentra sobre el o los rodillos de enfriamiento o también en la corriente de aire a temperaturas de menos de 70°C, preferentemente menos de 40°C.

Un método de trabajo parecido ha demostrado ser ventajoso según 20 la invención también para la extrusión de hilos y perfiles. En una forma de ejecución especialmente preferida se enfría la fusión extruida mediante toberas de forma apropiada en agua o en una corriente de aire o bien de gas en lo posible inmediatamente a menos de 70°C, preferentemente menos de 40°C.

Además de la transparencia tienen especial importancia las propiedades mecánicas, la estabilidad a los disolventes y la dureza superficial de los cuerpos moldeados. En algunos casos es particularmente importante que la transparencia de las muestras permanezca inalterada aún bajo condiciones especiales, p.ej. a temperatura elevada, al entrar en contacto con disolventes o agua caliente. Estas propiedades de los cuerpos moldeados según la invención pueden mejorarse aún mas mediante un post-tratamiento apropiado.

10 En una forma de ejecución preferida de la invención se tratan los cuerpos de moldeo posteriormente por hasta 2 horas, preferentemente hasta 20 minutos al aire o en agua a temperaturas de menos de 70°C, preferentemente 35 - 60°C. El tiempo de post-tratamiento necesario viene determinado por las temperaturas empleadas y el medio de tratamiento. A temperaturas más elevadas y en agua son necesarias solamente tiempos de tratamiento relativamente cortos. En la obtención de láminas, hilos, y perfiles se prefiere efectuar el tratamiento posterior conforme a la invención directamente en combinación con el proceso de moldeo. En este caso ha demostrado ser ventajoso realizar el tratamiento posterior directamente después del moldeo y enfriamiento por 10 minutos a temperaturas de hasta 60°C como máximo, preferentemente entre 40°C y 60°C. Este tratamiento posterior se puede efectuar p.ej. con rodillos calentados en forma correspondiente o en un baño de líquido o de aire. En caso de enfriar

5 durante el moldeo y enfriamiento a temperaturas por debajo de la temperatura de post-tratamiento se ha de interconectar una zona de calentamiento oportuna. Este calentamiento se puede realizar con las medidas en si conocidas. Si bien el enfriamiento más fuerte y el recalentamiento a continuación resulta mas complicado que el enfriamiento directo a la temperatura de tratamiento posterior, pero en algunos casos se logra con esta medida mejorar la transparencia notablemente.

10 Los cuerpos de moldeo tratados según la invención son transparentes y permanecen transparentes aún a temperaturas más elevadas, en agua caliente y en contacto con disolventes.

15 Según una forma de ejecución especial de la invención se pueden mejorar las propiedades de los cuerpos de moldeo aún más empleando otro método de tratamiento posterior. Para ello se someten los cuerpos moldeados a un tratamiento o fijamiento a temperaturas elevadas.

20 Los cuerpos de moldeo obtenidos por inyección se someten según la invención a un tratamiento posterior a temperaturas por encima de 60°C, preferentemente 70 - 150°C que dura 1 a 30 minutos. El tratamiento se puede llevar a cabo al aire o también en agua con tal que se elijan temperaturas por debajo del punto de fusión.

Con láminas, hilos y perfiles resulta especialmente favorable realizar el tratamiento posterior a temperaturas más elevadas

directamente en combinación con la obtención. Esta clase de post-tratamiento se efectúa en parte también a continuación del estirado de láminas e hilos y en este caso se denomina fijación.

- 5 Para realizar el tratamiento posterior según la invención se prestan, por tanto, las mismas plantas que se utilizan para la extrusión. El tratamiento posterior de la invención se efectúa a temperaturas por encima de 60°C, preferentemente por encima de 80°C, pero en todo caso por lo menos unos 30°C por debajo
- 10 del punto de fusión.

Según el procedimiento objeto de la invención la poliamida también puede contener otros aditivos, tales como p.ej. colorantes, estabilizadores, agentes auxiliares de elaboración, cargas etc.

- 15 Como agentes auxiliares de elaboración se prestan según la invención en especial la N,N'-diestearoiletildiamina ya que ésta no influye desfavorablemente sobre la transparencia.

- Empleando cargas se obtienen cuerpos moldeados con una transparencia relativamente buena si el índice de refracción de la
- 20 carga coincide aproximadamente con el índice de refracción de los compuestos conformes a la invención.

La invención se ilustrará en los siguientes ejemplos en cuanto al método procesual y su efecto. El valor K se determina según

el método de H. Fikentscher, Cellulosechemie 13, p. 58, (1932).

Ejemplo

30 kg de granulado de poliamida-6 con un valor K de 72,7 se  
mezclan con 1,5 por ciento en peso de uno de los aditivos que  
5 figuran en la tabla 2 a temperatura ambiente en un mezclador de  
fluidos y se funden en una extrusionadora del tipo ZSK 53 de la  
casa Werner und Pfleiderer. La temperatura de extrusión ascien-  
de a 250°C, el número de revoluciones a 150 por minuto y la  
descarga a 20 kg por hora. La mezcla extruida se granula y se  
10 seca. A partir del granulado secado se fabrican en una máquina  
de inyección (temperatura de plástico, 240°C, temperatura de  
moldeo, 38°C), unos discos 1 mm de gruesos. Con dichos discos  
se realizan las mediciones indicadas en la tabla 2. El ensayo  
de la cristalización dinámica que se lleva a cabo para deter-  
15 minar el máximo de cristalización  $T_K$  [°C] se efectuó con la  
ayuda de un calorímetro DSC de Perkin-Elmer modificado y bajo  
las siguientes condiciones de ensayo:

Muestra a pesar 1 mg, fusión por 1 min. a 250°C, velocidad de  
enfriamiento 130°C/min.

20 Los resultados se aprecian en la tabla 2.

Tabla 2

aditivo [%]	TK [°C]	transparen- cia de las láminas in- yectadas	densidad de las láminas frente a agua hirviente y alcohol	post-tratamiento	transparencia de las láminas inyecta- das después del post- tratamiento y al calentarlas a 180°C	comportamien- to frente a agua hirvien- te y alcohol	densidad de las láminas post-trata- das
ninguno	163	no	1,121	-	-	-	-
+ 0,5 % de N,N'-di- estearoiletilen- diamina según DOS 1 952 912	163	no	1,130	-	-	-	-
+ 1,5 de LaCl <sub>3</sub> ·7 H <sub>2</sub> O	155	si	1,105	turbio	si	transparente	1,136
+ 0,5 de N,N'-di- estearoiletilen- diamina	149	si	1,105	"	"	"	1,138
+ 1,5 de ZnBr <sub>2</sub>	149	si	1,105	"	"	"	1,136
+ 0,5 de N,N'-di- estearoiletilen- diamina	151	si	1,106	"	"	"	1,137
+ 1,5 de SrCl <sub>2</sub>	158	si	1,105	"	"	"	1,136
+ 0,5 de N,N'-di- estearoiletilen- diamina	158	si	1,101	"	"	"	1,135
+ 1,5 de CoCl <sub>2</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	152	si	1,101	"	"	"	1,136
+ 0,5 de N,N'-di- estearoiletilen- diamina	156	si	1,102	"	"	"	1,135
+ 1,5 de FeCl <sub>3</sub> sublimado							
+ 0,5 de N,N'-di- estearoiletilen- diamina							
+ 1,5 de B(OH) <sub>3</sub>							
+ 0,5 de N,N'-di- estearoiletilen- diamina							

Tabla 2

aditivo [%]	TK [°C]	transparen- cia de las láminas in- yectadas	densidad de las láminas inyectadas	comportamiento frente a agua hirviendo y alcohol	po
ninguno	163	no	1,121	-	
+ 0,5 % de N,N'-di- estearoiletilen- diamina según DOS 1 952 912	163	no	1,130	-	
+ 1,5 de $\text{LaCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ + 0,5 de N,N'-di- estearoiletilen- diamina	155	si	1,105	turbio	7 d hum air
+ 1,5 de $\text{ZnBr}_2$ + 0,5 de N,N'-di- estearoiletilen- diamina	149	si	1,105	"	cal te 180
+ 1,5 de $\text{VOSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ + 0,5 de N,N'-di- estearoiletilen- diamina	149	si	1,105	"	10 des
+ 1,5 de $\text{SrCl}_2$ + 0,5 de N,N'-di- estearoiletilen- diamina	151	si	1,106	"	cal 1 h
+ 1,5 de $\text{MnCl}_2$ + 0,5 de N,N'-di- estearoiletilen- diamina	158	si	1,105	"	cal 1 h
+ 1,5 de $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ + 0,5 de N,N'-di- estearoiletilen- diamina	158	si	1,101	"	7 d hum air
+ 1,5 de $\text{FeCl}_3$ sublimado + 0,5 de N,N'-di- estearoiletilen- diamina	152	si	1,101	"	7 d hum air
+ 1,5 de $\text{B(OH)}$ + 0,5 de N,N'-di- estearoiletilen- diamina	156	si	1,102	"	cal 1 h

post-tratamiento	transparencia de las láminas inyectadas después del post-tratamiento y al calentarlas a 180°C	comportamiento frente a agua hirviendo y alcohol	densidad de las láminas post-tratadas
------------------	---	--	---------------------------------------

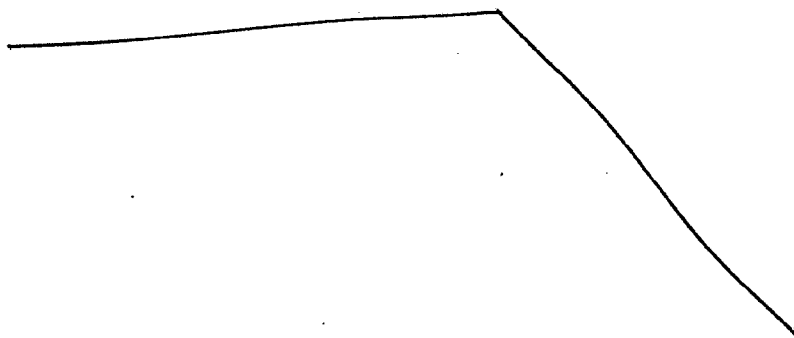
-	-	-	-
-	-	-	-
7 días en 50 % de humedad rel. del aire a 23°C	si	transparente	1,136
calentado lentamente en el secadero a 180°C	"	"	1,138
10 min. en agua destilada a 50°C	"	"	1,136
calentado durante 1 hora a 50°C	"	"	1,137
calentado durante 1 hora a 50°C	"	"	1,136
7 días en 50 % de humedad rel. del aire a 23°C	"	"	1,135
7 días en 50 % de humedad rel. del aire a 23°C	"	"	1,136
calentado durante 1 hora a 50°C	"	"	1,135

10

O.Z. 31 413

Una ventaja especial de la presente invención consiste en que para la obtención de cuerpos moldeados de poliamida se puede utilizar poliamida-6 barata que es técnicamente simple de preparar. No es necesario utilizar monómeros costosos y difíciles de preparar. Otra ventaja de la invención reside en que se logra obtener cuerpos de moldeo transparentes en forma simple que a la vez poseen las propiedades de las poliamidas que cristalizan en forma opalina. Así se pueden obtener sobre todo cuerpos de moldeo transparentes que se destacan por una elevada cristalinidad, excelentes propiedades mecánicas, rigidez, dureza superficial, estabilidad dimensional al calor, estabilidad al rayado y a los disolventes.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de cuerpos de moldeo transparentes a partir de poliamida-6, caracterizado porque cuerpos de moldeo de poliamida, a los que antes del proceso de moldeo se le han mezclado 0,1 a 10% de ácidos Lewis solubles en poliamida, se someten a tratamiento en aire o agua hasta 2 horas, a temperaturas entre 35 y 60°C y, en caso dado, a continuación durante 1 a 30 minutos a temperaturas entre 70 y 150°C.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean tales ácidos Lewis y en tal concentración que el máximo de cristalización exotérmica, que en el enfriamiento de una fusión calentada a 250°C transcurre con una velocidad de 130°C por minuto, medida en el análisis térmico diferencial, sea unos 4°C o más por debajo del máximo de la fusión de poliamida exenta de aditivo.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como ácidos Lewis se emplea  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{VOSO}_4$ ,  $\text{ZnBr}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{CdBr}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  ó  $\text{AlCl}_3$  en concentraciones de un 0,5 a 4%.

4.- Procedimiento para la obtención de cuerpos de moldeo transparentes a partir de poliamida-6, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a má-

quina por una sola cara.

Madrid, - 4 JUL 1976

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

L. GOMEZ RODRIGUEZ y CA  
D. P. Firmador L. Gomez Rodriguez

