

288700



1963

Memoria Descriptiva

para

una Patente de Invención
por veinte años en España

a favor de

la r.s. Inventa AG für Forschung und Patentverwertung
(sociedad suiza)

residente en

Zürich (Suiza), Stampfenbachstr. 38

por:

"PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA ESTABILIDAD DE POLIAMIDAS
CONTRA EL CALOR"

I N V E N T O R E S:

Don Wolfgang Griehl y Don Siegfried Schaaf
(ambos de nacionalidad alemana)

P R I O R I D A D:

Patente suiza nº 8357/62 del 11 de Julio de 1962.



288700

5 El objeto del presente invento es un procedimiento para mejorar la estabilidad de poliamidas contra el calor, agregando a las poliamidas o a los materiales de partida formadores de poliamida, antes de la polimerización, al lado de fosfatos de álcali o fosfatos alcalinos térreos o fosfatos orgánicos, cuyos puntos de ebullición están situados por encima de 200° C, yoduros de álcali y compuestos de hierro-II.

10 El presente invento se refiere a poliamidas sintéticas lineales, como pueden obtenerse, por ejemplo, por la policondensación de ϵ -aminocapronácido respectivamente su lastamo, de hexametildiamina de ácido adipínico, de ácido de ϵ -aminoundecano o de mezclas de estos componen-
tes.

15 Es un inconveniente conocido de los objetos fabricados de estas poliamidas, que se hacen frágiles en el calor y por ello se descartan ordinariamente para una utilización en uso continuo a temperaturas por encima de 100° C.

20 Ya se han propuesto numerosos estabilizadores contra la fragilidad de poliamidas a temperaturas más altas y en presencia de oxígeno. Así, por ejemplo, se consiguen ciertos efectos por la inclusión de sales de cobre, de halogenuros, de ciertos ácidos del fósforo, respectivamente de mezclas de estos tres componentes. También se ha propuesto ya anteriormente incluir estabilizadores orgánicos contra el calor en las poliamidas, así por ejemplo, aminas, mercaptobenzimidazoles ó N,N' -polimetilen-bis-O-hidro-
ribenzamidas.



288700

Una estabilización contra el calor bastante eficaz puede alcanzarse por combinación de sales de cobre y halogenuros inorgánicos, como se describe por ejemplo en la patente británica No. 722.724 y en la patente EE.UU. No. 2.705.227. Lamentablemente, sin embargo, precisamente estas materias no se toleran mutuamente bien, tienden a la formación de precipitados sólidos, de modo que no se consigue polimerizarlas dentro del flujo de fusión de modo homogéneo. Con ayuda de otros procedimientos de mezcla de edición al polimerizado terminado, por ejemplo, en la prensa de tornillo sin fin o sobre el calandrador, si bien pueden incluirse sin trastorno los estabilizadores, pero también ocasionan de este modo fases adicionales de trabajo.

Se ha hallado ahora que pueden evitarse totalmente los inconvenientes descritos, cuando se agregan estabilizadores compuestos de fosfatos de álcali o fosfatos alcalinos térreos o fosfatos orgánicos, cuyos puntos de ebullición están situados por encima de 200° C, junto con yoduros de álcali y compuestos de hierro-II, a las poliamidas o a los materiales de partida formadores de poliamidas, antes de su polimerización, en forma finalmente dividida.

Como compuestos de hierro-II pueden emplearse, tanto sales inorgánicas, como también compuestos orgánicos de hierro, como por ejemplo, ferro-II-dianclaminsulfato ó ferro-II-naftenato etc. Como fosfatos, como ya se ha mencionado, pueden emplearse fosfatos de álcali o fosfatos alcalino térreos o fosfatos orgánicos, cuyos puntos de ebullición están situados por encima de 200°C, así por ejemplo, trifenilfosfato, dian-fosfito-oligómeros etc. Las cantidades añadidas pueden fluctuar, por ejemplo, en los siguientes alcances de concentración:



288700

Sal de hierro 0,01 - 0,2%, preferentemente 0,02 - 0,06%,
Yoduros de álcali 0,1 - 5, %, preferentemente 0,5 - 2, %,
Fosfatos 0 - 2 %, preferentemente 0,1 - 0,5 %.

Se demuestra que, cuando se emplean los estabilizadores
contra calor según el invento, la estabilidad de las poliamidas, por ejemplo,
la estabilidad de policaprolactamo a una temperatura de 160°C, medida en un
hilo monofilar de 0,1 mm de diámetro, importa aproximadamente 1000 - 1500
horas. En comparación con ello debe deducirse de la tabla disponible que
los estabilizadores de calor hasta ahora conocidos en las mismas condiciones
muestran una estabilidad al calor de sólo escasamente 1000 horas.

Ejemplo 1.

10 kg. de recortes de policaprolactamo se mezclan bien
con 5g de $FeSO_4$ deshidratado, con 25 g de NaH_2PO_4 y con 100 g de KJ finamen
pulverizado.

Después de ello se deforma la mezcla en una prensa calen
tada, de tornillo sin fin, para obtener un alambre, y éste se tritura segui
damente. Un hilo estirado, obtenido de estos recortes estabilizados contra
el calor, de 0,1 mm de diámetro se sometió a un tratamiento de calor a
160°C en un armario calentador de aire circulante. Sólo después de 1200 ho
ras se manifestaron señales de fragilidad del hilo. El policaprolactamo no
estabilizado ya se hizo frágil después de 3 horas.

Ejemplo 2.

30 kg. de caprolactamo se policondensan en un autoclave
de la manera usual, en lo que antes del comienzo de la reacción se añade
1,5 litros de agua, 20 g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 75 g de NaH_2PO_4 y finalmente 100 g
de KJ. Estos hilos fabricados con el polimerizado, de 0,1 mm de diámetro,
permanecen elásticos y sólidos a 160°C durante 1100 horas.



288700

Ejemplo 3.

En un recipiente de disolución se agrega a 20 kg. de hexametilendiamina adipin-ácida y 7 l de agua a 90 - 100°C, 8 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - disueltos en 50 ml de agua -, 50 g de NaH_2PO_4 - disueltos en 500 ml de agua -, y 120 g de yoduro potásico - disueltos en 300 ml de agua - y se agitan bien. La mezcla se policondensa en el autoclave durante 3 horas a presión y seguidamente otras 6 horas sin presión a 280°C. La fusión obtenida de Nylon-6,6 se lleva a un lugar de hilado y se elabora para formar hilos de 0,1 mm de diámetro. Los hilos se calientan a 160°C con entrada de aire, presentándose la fragilidad sólo después de 1520 horas.

Ejemplo 4.

En un vaso de cristal de 1 litro se agregan a 800 g de caprolactamo deshidratado bajo nitrógeno, a 120°C, 0,5 g de ferro (II) - naf tenato, 1,5 g de trifenilfosfato, 4 g de yoduro de merfolinio y 11,8 ml, de una solución 3-molar de bromuro de metilmagnesio en éter. La mezcla se calienta en el armario calentador a 150°C. A esta temperatura, después de la adición de 7,5 g de acetilcaprolactamo, comienza después de pocos minutos la polimerización del caprolactamo. Después de 20 - 30 minutos ha terminado la reacción. El bloque producido de poliamida se tritura, se extrae y se elabora en hilos de 0,1 mm según el procedimiento usual de hilado de fusión. La prueba de calor indica que a 160°C la fragilidad se manifiesta sólo después de 1160 horas.

Ejemplo 5.

20 kg. de polionantlactamo se calientan bajo nitrógeno a 260°C, y se mezcla bien agitando con 6 g de FeSO_4 , 50 g de NaH_2PO_4 y 80 g de KJ. Los hilos hilados y estirados desde esta fusión, de 0,1 mm de diámetro se envejecen en el armario secador de aire circulante a 160°C. Las muestras se hacen frágiles sólo después de 1460 horas.



N O T A

288700

La presente patente de invención comprende las siguientes reivindicaciones:

1.- Procedimiento para mejorar la estabilidad de poliamidas contra el calor, caracterizado porque a las poliamidas, al lado de yoduros de álcali, se les agrega compuestos de hierro-II.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque al lado de compuestos de hierro-II se agregan fosfato de álcali o fosfato alcalino térreo o fosfatos orgánicos, cuyos puntos de ebullición están situados por encima de 200°C.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean compuestos orgánicos de hierro-II.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean los compuestos de hierro-II en una concentración de 0,01 - 0,2%, referido a la poliamida.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean los compuestos de hierro-II en una concentración de 0,02 - 0,06%, referido a la poliamida.

6.- Procedimiento para mejorar la estabilidad de poliamidas contra el calor.

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

Madrid, a

4 JUN 1963

CAJAS ROEB