



304063

304063

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de:
FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
de nacionalidad alemana, domiciliada en
LEVERKUSEN (Alemania); por: "PROCEDIMIENTO
PARA MEJORAR LA ESTABILIDAD AL CALOR
DE POLIAMIDAS TERMOPLASTICAS LINEALES DE
ALTO PESO MOLECULAR".

—oo0000oo—

Por la acción del calor en presencia de aire se perjudican las propiedades mecánicas de cuerpos de poliamidas termoplásticas lineales de alto peso molecular, tales como poli-ε-caprolactama y polihexametilenadipamida así como productos de policondensación a base de lactamas cíclicas superiores. Por este motivo disminuye notablemente, sobre todo, la resistencia a la rotura de piezas moldeadas de esta clase de poliamidas.

Sabido es que para estabilizar las poliamidas frente a las mencionadas alteraciones se les suele incorporar antes,

304063

15 SEP



durante o después de la fabricación, pequeñas cantidades de compuestos de cobre, por ejemplo sales de cobre de ácidos carboxílicos orgánicos.

5 También es sabido que la acción estabilizadora de estos compuestos de cobre puede mejorarse más todavía agregando además a las poliamidas mayores cantidades, por lo regular hasta un 4 % en peso, de antioxidantes, tales como compuestos amino orgánicos y fenoles sustituidos. Sin embargo, las cantidades grandes de adiciones influyen en las propiedades de las poliamidas, en particular en su resistencia a la rotura y comportamiento a la fluencia, de un modo desfavorable, y de esta manera no puede conseguirse una satisfactoria estabilización frente al calor. Por otra parte el empleo de fenoles es fisiológicamente nocivo.

15 Se ha descubierto ahora que pueden eliminarse los inconvenientes apuntados y obtenerse poliamidas de excelente estabilidad térmica, agregando a éstas compuestos de cobre con 2,2'-dihidroxi-difenilsulfuros o sus mezclas.

20 Compuestos de cobre con 2,2'-dihidroxi-difenilsulfuros en el sentido del presente invento son, o bien sales a base de un mol de cobre y un mol de tiobisfenol, o bien sales complejas a base de un mol de cobre y 2 moles de tiobisfenol. Estas sales o sales complejas pueden obtenerse ventajosamente, por ejemplo, con arreglo al procedimiento de la solicitud de patente alemana 25 F 39 767 IVb/120, disolviendo los tiobisfenoles en cantidades

30406315



correspondientes, en disolventes orgánicos inertes miscibles en agua, por ejemplo alcoholes, cetonas, etc., y mezclando estas soluciones con soluciones o suspensiones de sales cúpricas de ácidos orgánicos o inorgánicos, tales como cloruro, sulfato, nitrato, acetato, propionato, etc. cúprico, en los mencionados disolventes o con soluciones acuosas de estas sales, y eventualmente añadiendo todavía agua a la mezcla obtenida. Mediante la elección apropiada de la relación molar entre el tiobisfenol y el compuesto de cobre, del modo indicado pueden obtenerse también mezclas en las que la relación molar tiobisfenol: compuesto cúprico oscile entre 2:1 y 1:1 aproximadamente. Estas mezclas están también perfectamente indicadas para la estabilización al calor de las poliamidas.

En lugar de los mencionados compuestos del cobre con 2,2'-dihidroxi-difenilsulfuros, a las poliamidas pueden agregarse también, en caso dado, las mezclas correspondientes de sales cúpricas y 2,2'-dihidroxi-difenilsulfuros. Es conveniente aquí emplear aquellas sales cúpricas que sirven también para la preparación de los compuestos de cobre citados más arriba de los 2,2'-dihidroxi-difenilsulfuros. De esta manera se consigue asimismo una magnífica acción estabilizadora.

Los tiobisfenoles que interesan para el procedimiento sugerido por el invento son, por ejemplo, 2,2'-dihidroxi-difenilsulfuro, 2,2'-dihidroxi-5-5'-dimetildifenilsulfuro, 2,2'-dihidroxi-5,5'-díciclohexildifenilsulfuro, 2,2'-dihidroxi-

304063⁹⁵



5,5'-diisopropildifenilsulfuro, 2,2'-dihidroxi-5,5'-diclordifenilsulfuro, 2,2'-dihidroxi-3,3'-dimetil-5,5'-di-terc.butildifenilsulfuro, 2,2'-dihidroxi-3,3'-di-terc.butil-5,5'-dimetildifenilsulfuro, 2,2'-dihidroxi-3,3',5,5'-tetrametildifenilsulfuro y

5 2,2'-dihidroxi-3,3',5,5'-tetraclordifenilsulfuro. Una estabilización al calor particularmente buena se consigue muchas veces haciendo uso de los 2,2'-dihidroxi-5,5'-diisooctildifenilsulfuros, por ejemplo del 2,2'-dihidroxi-5,5'-di-(1,1,3,3-tetrametil-butil)-fenilsulfuro.

10 Incluso con la adición de cantidades extraordinariamente pequeñas de los compuestos sugeridos por el invento se consigue, sorprendentemente, una excelente estabilidad al calor de las poliamidas. Así, por ejemplo, se obtienen ya buenos resultados con una adición de 0,01 % en peso, de preferencia de 0,1 hasta 0,3 tantos por ciento en peso aproximadamente a la poliamida.

15 También es posible la adición de cantidades mayores todavía, por ejemplo de 0,5 %, pero con ella no se consigue ninguna gran mejora de la acción estabilizadora y, por lo mismo, sólo está indicada en casos particulares.

20 Según la idea del invento, los compuestos de cobre pueden agregarse a las poliamidas antes, durante o después de la policondensación. De ordinario es particularmente conveniente mezclar uniformemente un granulado de poliamida con el compuesto cúprico en un tambor mezclador, y la mezcla obtenida fundirla seguidamente, por ejemplo, en una prensa de extrusión y transformarla en

25 granulado o piezas moldeadas. La mezcla del granulado de poliamida



con los compuestos cúpricos puede realizarse, en caso dado, juntamente con la incorporación de otras sustancias corrientes de adición, tales como pigmentos, sustancias de relleno, en particular fibras de vidrio, colorantes, lubricantes, etc.

5 EJEMPLO:

4 kg de un granulado a base de poli-ε-caprolactama de la viscosidad relativa de 2,8 (medida en solución de metacresol al 1 %, a 25°, en el viscosímetro de Ubbelohde) se mezclan con 4 g del compuesto complejo a base de 2 moles de 2,2'-dihidroxi-5,5'-di-(1,1,3,3-tetrametil-butil)-fenilsulfuro y de un mol de cobre en un tambor mezclador durante 2 horas, y a continuación se funden en una prensa de extrusión, dándoles la forma de granulado. El granulado obtenido se transforma en una máquina de inyección en pequeñas barritas normalizadas (dimensiones 10 15 50 x 6 x 4 mm) según DIN 53453.

Las barritas normalizadas obtenidas se conservan juntamente con otras barritas normalizadas elaboradas en forma correspondiente, pero sin adición de un estabilizador, en una estufa de aire circulante a 150° en presencia de oxígeno atmosférico. 20 Mientras que las barritas normalizadas, estabilizadas según la idea del invento, resultaron todavía ser resistentes a la rotura al cabo de 700 horas de permanencia en la citada estufa, durante el ensayo de resistencia al impacto en el péndulo Charpy, los cuerpos de ensayo de poliamida no estabilizada presentan tal



fragilidad al cabo de 24 horas, que todos ellos se rompen sin excepción al ser sometidos al ensayo.

----- N O T A -----

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

5

1.- Procedimiento para mejorar la estabilidad al calor de poliamidas termoplásticas lineales de alto peso molecular, caracterizado porque a las poliamidas se agregan compuestos de cobre con 2,2'-dihidroxi-difenilsulfuros o sus mezclas, o mezclas de sales cúpricas con 2,2'-dihidroxi-difenilsulfuros.

10

2.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque a las poliamidas se agregan los mencionados compuestos, aproximadamente en cantidades de 0,01 a 0,5, de preferencia desde aproximadamente 0,05 hasta 0,3 % en peso.

15

3.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 y 2, caracterizado porque a las poliamidas se agregan compuestos de cobre con 2,2'-dihidroxi-5,5'-diisooctildifenilsulfuros.

4.- PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA ESTABILIDAD AL CALOR DE POLIAMIDAS TERMOPLASTICAS LINEALES DE ALTO PESO MOLECULAR.

20

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15 SEP. 1964

P. F.
CARLOS FERNANDEZ CANDELAS