

332902

PATENTE DE INVENCION

O.Z.23.949.



290

*Memoria Descriptiva*  
*sobre*

"Procedimiento para la estabilización  
de poliamidas"

==.==.==.==.==.==.==

*Solicitante:* BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Ludwigshafen/Rhein, República Federal Alemana.

==.==.==.==.==.==.==

Es de conocimiento general el hecho de que para dar a las poliamidas mayor estabilidad frente a la acción del calor y del aire, se les añade cobre o compuestos del cobre, por ejemplo óxido o hidróxido cúpricos o sales cúpricas de ácidos orgánicos o inorgánicos.

5.



- Sin embargo, en la práctica el empleo de compuestos cúpricos está limitado a aquellos que se disuelven o se distribuyen bien en la mezcla de partida, puesto que las poliamidas cualitativamente mejores se obtienen al añadir las sustancias estabilizadoras ya a los compuestos de partida formadores de las poliamidas. De no tener en cuenta este hecho, existe el riesgo de que se formen aglomerados. Otra desventaja del empleo de compuestos cúpricos consiste en que algunos entre ellos, de buena solubilidad en las sustancias de partida formadoras de las poliamidas, por ejemplo el acetato de cobre neutro, en caso de emplearse solos, pierden su acción estabilizadora durante la policondensación continua y transformación en hilos.
5. También es conocido el hecho de que mediante adición de agentes formadores de complejos para los compuestos de cobre no sólo se consigue mejorar la solubilidad o distribución de los compuestos de cobre en las materias de partida formadoras de poliamidas, en mezclas de policondensación o en las mismas poliamidas, sino también aumentar la eficacia estabilizadora frente al calor, de los compuestos cúpricos. Como agentes formadores de complejos utilizables en combinación con compuestos de cobre, son adecuados por ejemplo, los compuestos del fósforo tales como sales fosfóricas o fosforosas, o las sales de hidrácidos de halógenos. En este respecto, el inconveniente reside en que, por ejemplo, las sales fosfóricas influyen en el grado de policondensación, mientras que las sales de hidrácidos de halógenos pueden ocasionar rotu-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



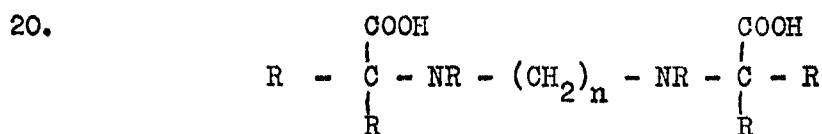
ras capilares, por ejemplo en hilos poliamídicos.

5. Un método igualmente conocido para la estabilización de poliamidas consiste en agregarles una combinación de compuestos de cobre, por ejemplo acetato de cobre, y yodo elemental. Sin embargo, estas adiciones atacan en alto grado los aparatos de reacción.

Y, por fin, puede emplearse también una mezcla de compuestos de cobre y lactamas halogenadas solubles, para conseguir la estabilización de poliamidas.

10. Encontróse ahora que en la estabilización de poliamidas a la acción del calor y de la luz con ayuda de una mezcla de compuestos de cobre y de halógeno se obtienen resultados muy favorables, si para la estabilización se emplean complejos cúpricos de imino-ácidos  
15. unidos por puentes de polimetileno, y de un compuesto de yodo.

Como imino-ácidos unidos por puentes de polimetileno, son adecuados por ejemplo, los polimetileno-bis-(alfa-iminoácidos) de fórmula general



25. en la que los radicales R pueden ser iguales o diferentes. R puede representar: hidrógeno, sustituyentes alifáticos, aralifáticos y aromáticos. Estos sustituyentes, a su vez, pueden estar substituidos, por ejemplo por radicales hidrocarburo, grupos hidroxilo, grupos alcoxilo o halógeno. También pueden estar substituidos por otros radicales los átomos de hidrógeno en la cadena que une los dos grupos amino. La cadena misma pue-  
30.





- puede obtenerse haciendo reaccionar los bis-imino-ácidos con sales de cobre, por ejemplo carbonato de cobre. Conviene emplear para la estabilización un 0,01 hasta 0,5% de la sal cúprica, preferentemente un 0,06 hasta 0,26 %, dependiendo la cantidad a añadir del sustituyente R y de la longitud de la cadena, n, en la fórmula arriba indicada. La cantidad más apropiada es fácil de determinar mediante ensayos previos a mano.
5. Como compuestos de yodo a emplear, conforme
10. a la presente invención, en mezcla con los complejos cúpricos de imino-ácidos, son apropiados por ejemplo: yoduros alcalinos, yoduros alcalinotérreos, yoduro amónico, yoduros de aminas, sobre todo de diaminas. El compuesto de yodo puede emplearse en una cantidad hasta cinco veces mayor que la del compuesto cúprico.
15. Con la mezcla estabilizadora objeto de la presente invención se puede estabilizar todas las poliamidas conocidas y poliamidas mixtas obtenidas a partir de los compuestos usuales formadores de poliamidas, esto
20. es, lactamas, diaminas y ácidos dicarboxílicos y ácidos aminocarboxílicos. La mezcla estabilizadora puede agregarse antes o durante la condensación como durante las operaciones de acabado o transformación ulterior del condensado de poliamida terminado. Antes de la condensación, la mezcla de compuestos de yodo y el complejo
25. cúprico del imino-ácido se distribuye con facilidad en la materia formadora de poliamidas destinadas a ser sometida a la condensación. Sin embargo, tampoco presenta grandes dificultades la adición de la mezcla durante el acabado o tratamiento ulterior.
30. Era sorprendente el hecho de que estos comple-



jos cúpricos, los cuales, ellos mismos, contienen componentes formadores de poliamidas, no influyen desfavorablemente, durante la condensación, en la longitud de la cadena de la poliamida, y de que además, proporcionan plásticos poliamídicos de color más claro que los estabilizadores conocidos de efecto análogo. En este respecto, la mezcla estabilizadora conforme a la presente invención se muestra por ejemplo superior a los antioxidantes usuales de naturaleza fenólica. La nueva combinación estabilizadora se muestra también superior a los compuestos y complejos de cobre hasta ahora empleados.

Hasta ahora, era desconocido el empleo de tales complejos cúpricos como estabilizadores. Gracias a la posibilidad de elegir discrecionalmente los substituyentes R, se puede adaptar los estabilizadores al tipo de poliamida de que se trate en cada caso particular y conseguir así la compatibilidad deseada con una poliamida cualquiera. Como estas sales de cobre, poseen además un punto de descomposición muy alto, conservan su eficacia durante mucho tiempo, incluso en caso de encontrarse los productos expuestos durante períodos prolongados a la acción del calor, especialmente a temperaturas elevadas.

Las poliamidas estabilizadas conforme a la presente invención son apropiadas tanto para la fabricación de cuerpos moldeados de tipo cualquiera con máquinas de inyección o de extrusión o según el método de colada, como para la obtención de hilados, bandas y hojas.

Las partes indicadas en los siguientes ejemplos



son partes en peso. Los valores K se dan determinado según H. Fikentscher, "Cellulosechemie" (Química de la Celulosa) 13, (1932), página 58.

EJEMPLO 1

5. 100 partes de caprolactama se policondensan durante 3 horas, a  $270^{\circ}\text{C}$ , con 20 partes de agua, 0,06 partes de la sal cúprica del ácido tetrametileno-bis-(iminofenilacético) y 0,34 partes de yoduro potásico. El valor K del policondensado asciende a 62 y se eleva a 70, después de 15 días de templado a  $140^{\circ}\text{C}$ . Transcurrido un período de otros 15 días, se constata una disminución del valor K en sólo 1,5 unidades. La absorción de la luz asciende al 48 % antes del templado, al 65 % al cabo de 15 días, y al 69 %, al cabo de 30 días. Durante este período, el policondensado no se vuelve frágil.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 2

20. 100 partes de caprolactama se mezclan con 0,13 partes de la sal cúprica del ácido tetrametileno-bis-(iminofenilacético) y 0,13 partes de yoduro potásico como con 20 partes de agua y se policondensan en las condiciones indicadas en el ejemplo 1. El valor K de la poliamida se eleva a 68. Después de almacenada durante 15 días a  $140^{\circ}\text{C}$ , en una atmósfera de aire, su valor K asciende a 75, y 30 días más tarde, a 72,3. En el transcurso de 45 días, el producto no se vuelve frágil. Antes del tratamiento térmico, la absorción de la luz es de un 49 %, al cabo de 15 días, de un 60 %, y al cabo de 30 días, de un 71%.
- 25.

EJEMPLO 3

30. 100 partes de caprolactama se mezclan con 20



partes de agua, 0,26 partes de la sal del ácido tetrametileno-bis-(imino-fenilacético) y 1,36 partes de yoduro potásico y se policondensan según lo descrito en el ejemplo 1. El policondensado obtenido tiene un valor K de 66, el cual sube a 75 en el transcurso de 15 días de templado a 140°C en aire y baja a 72 en el transcurso de otros 15 días. Antes del tratamiento térmico, la absorción de la luz ascendió al 48 %, sube al 75 en el transcurso de 15 días y se eleva al 77%, después de 30 días.

10. EJEMPLO 4

Después de mezclar 60 partes de adipato hexametilendiamónico y 40 partes de caprolactama con 20 partes de agua, 0,06 partes de la sal cúprica del ácido tetrametileno-bis- (imino-fenilacético) y 0,34 partes de yoduro potásico, se policondensa durante 3 horas a 270°C, obteniendo un policondensado del valor K 74, el cual sube a 86 después de un templado de 3 días a 140°C, en aire. La absorción de la luz asciende a un 22% y, después del tratamiento térmico, al 42 %. El policondensado no se vuelve frágil en el transcurso de este tratamiento.

20. EJEMPLO 5

Después de mezclar 60 partes de adipato hexametilendiamónico y 40 partes de caprolactama con 20 partes, 0,13 partes de la sal cúprica del ácido tetrametileno-bis- (iminofenilacético) y 0,34 partes de yoduro potásico, se policondensa según lo indicado en el ejemplo 1. El valor K asciende a 72 y sube a 85, en el transcurso de un almacenamiento de 3 días a 140°C. La absorción de la luz determinada antes del tratamiento térmico se elevó al 27 %, y después del mencionado período de 3 días,



al 45 %.

EJEMPLO 6

5. 60 partes de adipato hexametilendiamónico y 40 partes de caprolactama se mezclan con 20 partes de agua, 0,26 partes de la sal cúprica del ácido tetrametileno-bis-(imino-fenilacético) y 0,7 partes de yoduro potásico y se policondensan en las condiciones usuales indicadas en el ejemplo 1. El valor K asciende a 74 y sube a 84 en el transcurso de un almacenamiento de 3 días a una temperatura de 140°C. El policondensado obtenido posee una absorción de la luz del 29 %, valor que sube al 51% en el transcurso del citado tratamiento térmico de 3 días.

- N O T A -

15. 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 el número B 84.304 IVd/39c de 29 de octubre de 1965, acogiéndose 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 veinte años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA ESTABILIZACION DE POLIAMIDAS", caracterizándose por lo siguiente:

30. 1.- Procedimiento para la estabilización de poliamidas, caracterizado porque se añade a las poliamidas un estabilizador formado por sales cúpricas complejas de imino-ácidos y compuestos del yodo.



2.- Procedimiento para la estabilización de poliamidas", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta Memoria consta de diez hojas descriptas a máquina por una sola cara.

Madrid,

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK  
AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEBÓ Y MODER  
E. Firmado: F. Hernández Ruiz