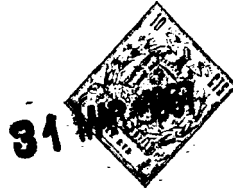


31



PATENTE DE INVENCION

Le A 9978-Spa.

338718

Memoria Descriptiva
sobre

PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR POLIAMIDAS FRENTE
A LA OXIDACION TERMICA.

Solicitante:

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGELLSCHAFT, entidad
alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Ale-
mania.

El objeto de la presente invención es un
procedimiento para la obtención de poliamidas esta-
bilizadas, empleando como estabilizadores una combi-
nación de compuestos de cobre con compuestos inorga-
nicos de yodo.

5.



338718

- Los cuerpos moldeados de poliamidas, que se han obtenido por polimerización tanto de diaminas y de ácidos dicarboxílicos, así como también de ácidos aminocarboxílicos y sus lactamas, por ejemplo los hilos, cerdas, láminas, etc. son dañados por los efectos del aire y del oxígeno, especialmente a temperaturas elevadas debido a que se reduce su viscosidad relativa y se empeoran las propiedades de resistencia y de dilatación. Simultáneamente la poliamida se vuelve cada vez más parda. Es conocido el proteger las poliamidas contra las influencias perjudiciales del aire y del oxígeno a temperaturas elevadas mediante la adición de estabilizadores. Como estabilizadores se han propuesto ya los compuestos siguientes: las sales del manganeso de ácidos inorgánicos y orgánicos, las sales de cobre de ácidos inorgánicos y orgánicos, los derivados de los oxiaácidos del fósforo, las aminas aromáticas y los fenoles. Preferentemente se emplean también combinaciones de estos grupos de compuestos entre sí o de compuestos que de por sí solos no tienen ningún efecto estabilizador, tales como los haluros alcalino-terreos, yodo, ácidos arilsulfónicos, mercapto-bencimidazol, etc. Especialmente la combinación de las sales de cobre con yoduros alcalinos terreos o de amonio sustituido tienen un buen efecto estabilizador. Los yoduros empleados hasta ahora se pueden sin embargo extraer con agua, de manera que su adición a las poliamidas, que se han de liberar de partes del monomero por extracción con agua caliente, por ejemplo la caprolactama o las copoliamidas del caprolactama, no es posible antes de haber efectuado esta extracción. La adición después de la extracción exige sin embargo un proceso de trabajo adicional, ya que la poliamida se ha de volver a fundir
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



338718

para su mezcla homogénea con los estabilizadores. La posibilidad de extracción de los yoduros es también un inconveniente en aquellos casos en los cuales la poliamida estabilizada se ha de emplear en terrenos de aplicación que se ponen en contacto con agua o con soluciones acuosas.

5. Se ha descubierto ahora que se pueden evitar estos inconvenientes si como estabilizador se emplea una combinación de un compuesto de cobre y yoduros de metales del grupo IIb o del grupo Va del sistema periódico, por ejemplo ZnI_2 , CdI_2 , AsI_2 , SbI_3 , BiI_3 . Como sales cúpricas se pueden emplear las sales de los ácidos inorgánicos, por ejemplo $CuCl_2$, $CuCl$, $CuBr_2$, $CuBr$, CuI , $CuCN$, $CuSO_4$, etc. Las sales de los ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo el acetato de Cu, el estearato de Cu, el benzoato de Cu, etc. las sales de los fenoles mono- o multivalentes, además los complejos de tales sales de cobre con amoníaco, aminas, amidas, lactamas, fosfitos, fosfinas, cianuros, etc. Los compuestos de yodo inorgánicos se agregan convenientemente en cantidades de manera que la poliamida contenga 0,001 - 1% en peso, preferentemente 0,01 - 0,5 % en peso de yodo. Los compuestos de cobre se agregan convenientemente en una cantidad de manera que la poliamida contenga 0,001 - 0,2, preferentemente 0,001 - 0,02 % en peso de cobre. La combinación de estabilizador del compuesto inorgánico y del compuesto de cobre se puede agregar a la mezcla de partida, formadora de la poliamida, antes de la polimerización y efectuarse la polimerización a continuación en forma conocida bien continua o discontinuamente. Sin embargo, también es posible mezclar con la fusión de poliamida la combinación de estabilizador junto o por separado, en caso dado también en forma de un
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



338718

concentrado en la poliamida, durante o después de la polimerización, pudiendose emplear los conocidos dispositivos mezcladores, tales como extrusionadoras, amasadoras, agitadores, etc. Las poliamidas que contienen estabilizador se pueden liberar a continuación de su obtención, mediante extracción con agua, de los componentes monomeros sin que por ello se reduzca esencialmente el contenido en yodo.

5. En caso dado se le pueden agregar a la poliamida, antes, durante o después de la polimerización, adicionalmente a los compuestos de yodo inorgánicos y los compuestos de cobre, también compuestos de fósforo para lograr una mejor estabilización o un desteñido más reducido. Tales compuestos de fósforo pueden ser sales primarias, secundarias o terciarias del ácido fosfórico o del ácido fosforoso, dichos ácidos como tales, sus ésteres, amidas y fosfinas. Además de los estabilizadores las poliamidas pueden contener los aditivos usuales, tales como pigmento, colorantes, estabilizadores de la luz, blanqueadores ópticos, materiales de carga tales como fibras de cristal o amianto, agentes lubricantes o desmoldeadores, reblandecedores, iniciadores de la cristalización, etc.

10. Las poliamidas estabilizadas según la presente invención, que especialmente están estabilizadas contra la oxidación a temperaturas elevadas, son excelentemente adecuados para la obtención de seda técnica para redes de pescar, correas de transmisión, cintas de transporte, etc., cordones para neumáticos y cuerpos moldeados que están expuestos a una solicitud térmica en presencia de
15. aire u oxígeno.
- 20.
- 25.
- 30.



338718

Ejemplo 1

- 1 Kg de una policaprolactama incolora, preparada según la forma usual, con una viscosidad relativa de 3,12 (medido en una solución al 1% en m-cresol) se funde mediante una prensa sin-fin usual y se mezclan con el mismo, homogeneamente, diferentes estabilizadores. La policaprolactama que contiene el estabilizador se hila a cerdas de unos 3 mm ϕ , se desmenuza a un granulado y se seca. El granulado se guarda entonces en un armario secaror a 150°C y en presencia de aire y la viscosidad relativa se mide después de 144, 500 y 1000 horas.

- Además se almacenan muestras del granulado durante 8 horas a 80-90°C en agua y después se determina analíticamente el contenido del yodo que quedó en la poliamida.

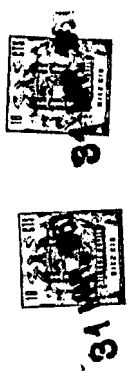
Los resultados de los ensayos están indicados en la tabla I. Los ensayos nº 7 - 9 son ensayos testigo.

T a b l a I

Nº	Compuesto de cobre.	g	% de Cu en la poliamida	I o d u	Viscosidad relativa				% de Iodo en la poliamida después de almacenar en agua encon- trado de partida.			
					después de mez-clar	después de 144 horas	después de 500 horas	después de 1000 horas				
1	CuI	0,36	0,012	AsI ₃	1,34	0,136	3,14	4,47	3,53	3,21	0,073	54
2	K ₃ Cu(CN) ₄	0,50	0,012	SbI ₃	1,48	0,112	3,16	4,29	3,69	3,31	0,068	61
3	CuI. 2-Trifenil-fosfina	1,26	0,011	ZnI ₂	2,60	0,229	3,15	4,06	3,56	3,20	0,123	54
4	"	1,26	0,011	CdI ₂	1,62	0,134	3,17	3,91	3,30	3,08	0,068	51
5	Acetato de Cu H ₂ O	0,34	0,012	BiI ₃	1,40	0,090	3,15	4,02	3,46	3,11	0,054	60
6	"	0,34	0,012	KI	1,60	0,122	3,13	4,04	3,46	3,28	< 0,005	< 4
7	K ₃ Cu(CN) ₄	0,50	0,012	NH ₄ I	1,39	0,122	3,18	3,95	3,57	3,34	< 0,005	< 4
8	"	0,50	0,012	CaI ₂	1,41	0,122	3,12	3,97	3,55	3,32	< 0,005	< 4
9	"	0,50	0,012	-	-	-	3,12	3,12	2,78	2,58	-	-

338718

338718



T a b l a I

Nº	Compuesto de cobre.	g	% de Cu en la poliamida		I o d u	r o % de I o la polia
1	CuI	0,36	0,012	AsI ₃	1,34	0,136
2	K ₃ Cu(CN) ₄	0,50	0,012	SbI ₃	1,48	0,112
3	CuI. 2-Trifenilfosfina	1,26	0,011	ZnI ₂	2,60	0,229
4	"	1,26	0,011	CdI ₂	1,62	0,134
5	Acetato de Cu H ₂ O	0,34	0,012	BiI ₃	1,40	0,090
6	"	0,34	0,012	KI	1,60	0,122
7	K ₃ Cu(CN) ₄	0,50	0,012	NH ₄ I	1,39	0,122
8	"	0,50	0,012	CaI ₂	1,41	0,122
9	"	0,50	0,012	-	-	-

338718

I



r o % de Iodo en la poliamida.	Viscosidad relativa				% de Iodo en la poliamida después de almacenar en agua Referido al conteni- do de partida.	
	después de mez- clar	despues de 144 horas	despues de 500 horas	después de 1000 horas	encon- trado	
0,136	3,14	4,47	3,53	3,21	0,073	54
0,112	3,16	4,29	3,69	3,31	0,068	61
0,229	3,15	4,06	3,56	3,20	0,123	54
0,134	3,17	3,91	3,30	3,08	0,068	51
0,090	3,15	4,02	3,46	3,11	0,054	60
0,122	3,13	4,04	3,46	3,28	< 0,005	< 4
0,122	3,18	3,95	3,57	3,34	< 0,005	< 4
0,122	3,12	3,97	3,55	3,32	< 0,005	< 4
-	3,12	3,12	2,78	2,58		

338718

NOTA



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

5. cuanto no alteren su principio fundamental. También ha de señalarse que la presente invención corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania con fecha y número siguiente: 2 de abril de 1.966, nº F 48.847 IVc/39b,

10. acogiéndose por lo tanto a los beneficios establecidos en los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: Procedimiento para estabilizar poliamidas frente

15. a la oxidación térmica, caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para estabilizar poliamidas frente a la oxidación térmica, caracterizado porque comprende adicionar a las poliamidas, junto con estabilizadores de cobre y estabilizadores de fósforo, yoduros de

20. los metales del grupo IIb ó Va del sistema periódico, tal como el yoduro de cinc, ó el yoduro de antimonio, en una cantidad tal que el compuesto de yodo contenga de un 0,001 a un 5,0% en peso, basado en el peso de las poliamidas, de yodo elemental.

25. 2.- Procedimiento para estabilizar poliamidas frente a la oxidación térmica, tal y como quedan sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 7 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
 J. GÓMEZ ACEBO Y MODET
 Firmador: E. Hernández Ruiz

31 MAR 1967
 332718