

339859

PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 10 023-Sp.

339859



*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento para preparar poliamidas  
térmicamente estables".

=====

*Solicitante:* FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad ale-  
mana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

=====

El objeto de la presente invención es un pro-  
cedimiento para la obtención de poliamidas estabili-  
zadas empleando como estabilizadores una combinación  
de compuestos de cobre y haluros de fosfonilo susti-  
tuidos.

5.



339859

Los compuestos de poliamidas que se obtienen por polimerización, tanto de diaminas y ácidos dicarboxílicos, como también de ácidos aminocarboxílicos o sus lactamas, por ejemplo hilos, cerdas, láminas, etc. son dañados por los efectos del aire y del oxígeno, especialmente a temperaturas elevadas, de manera que se reduce su viscosidad relativa y las propiedades de resistencia y de dilatación. Simultáneamente la poliamida adquiere una tonalidad cada vez más parda.

5. Es conocido el proteger las poliamidas contra las influencias perjudiciales del aire y del oxígeno a temperaturas elevadas, mediante la adición de estabilizadores.

10. Como estabilizadores se han propuesto ya los siguientes compuestos:

15. Las sales de 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 han empleado también combinaciones de éstos grupos de compuestos entre sí o de compuestos que de por sí solos no tienen efectos estabilizadores, tales como los haluros alcalinoterreos, yodo, ácidos arilsulfónicos, mercaptobencimidazol, etc. Los estabilizadores empleados hasta

20. ahora tienen la desventaja de que, o bien no es suficiente su efecto estabilizador, por ejemplo en las sales de Mn, los compuestos de fósforo y los fenoles, o bien son sensibles a la luz y en el transcurso del tiempo, por ésta razón, conducen a decoloraciones de la poliamida, por ejemplo las aminas aromáticas y los fenoles.

25.

30.

339859

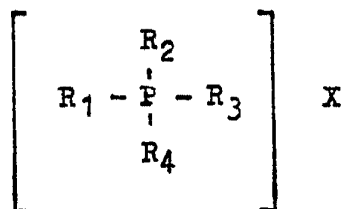


les. También la adición de sales de cobre, que en si representan, ante todo en combinación con los yoduros alcalinoterreos, estabilizadores muy eficaces, conducen por lo general a una decoloración de la poliamida.

5. Además los yoduros alcalinoterreos se pueden extraer por el agua, de manera que la adición a las poliamidas, que se han de liberar por extracción con agua caliente de las partes monómeras, por ejemplo la policaprolactama o las copoliamidas de la caprolactama, no es posible antes de haber efectuado esta extracción. La capacidad de extracción de los yoduros alcalinoterreos es también perjudicial en aquellos casos en que la poliamida se ha de emplear en campos de aplicación en los que sea necesario ponerla en contacto con agua o con soluciones acuosas.
- 10.
- 15.

Se ha descubierto ahora que las poliamidas se pueden estabilizar evitando los inconvenientes mencionados, en forma excelente, contra la disociación oxidativa a temperaturas elevadas, si como estabilizador se emplea una combinación de un compuesto de cobre y de un haluro de fosfonilo terciario o cuaternario sustituido de fórmula general

20.



en la que R<sub>1</sub> significa hidrógeno o un resto de alquilo,

339859



cicloalquilo, arilo o aralquilo, en caso dado sustituido,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  significan restos de alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo iguales o distintos, en caso dado sustituidos, y X es un átomo de cloro, bromo o yodo.

5.

Ejemplos de tales haluros de fosfonilo son:

- Hidrocloruro de tributilfosfonilo, hidrobromuro de tributilfosfonilo, hidrocloruro de triciclohexilfosfonilo, hidrobromuro de triciclohexilfosfonilo, hidroxloruro de trifenilfosfonilo, hidrobromuro de trifenilfosfonilo, hidrocloruro de tris-( $\beta$ -cianetil-)fosfonilo, hidrobromuro de tris-( $\beta$ -cianetil-)fosfonilo, hidroyoduro de tris-( $\beta$ -cianetil-)fosfonilo, cloruro de tetrabutilfosfonilo, bromuro de tetrabutilfosfonilo, cloruro de tetrafenilfosfonilo, bromuro de tetrafenilfosfonilo, cloruro de trimetilbencilfosfonilo, bromuro de trimetilbencilfosfonilo, cloruro de triciclohexilmetilfosfonilo, bromuro de triciclohexilmetilfosfonilo, cloruro de trifenilmetilfosfonilo, bromuro de trifenilmetilfosfonilo, cloruro de tris-( $\beta$ -cianetil-)metilfosfonilo, bromuro de tris-( $\beta$ -cianetil-)metilfosfonilo, cloruro de tris-( $\beta$ -cianetil-)alilfosfonilo, bromuro de tris-( $\beta$ -cianetil-)alilfosfonilo, cloruro de trietil-( $\beta$ -hidroxietil-)fosfonilo, bromuro de trietil-( $\beta$ -hidroxietil-)fosfonilo, cloruro de dietilmetil-p-clorofenilfosfonilo, bromuro de dietilmetil-p-clorofenilfosfonilo, cloruro de trietilyodometilfosfonilo, bromuro de trietilyodometilfosfonilo, hidroyoduro de tributilfosfonilo, hidroyoduro de triciclohexilfosfonilo, hidroyoduro de trifenilfosfonilo, yoduro de tributilmetilfosfonilo, yoduro de tetrabutilfosfonilo,

30.

339859



yoduro de triciclohexilmetilfosfonilo, yoduro de tri-  
fenilmetilfosfonilo, yoduro de tetrametilfosfonilo,  
yoduro de tetraetilfosfonilo, yoduro de tributilbencil  
fosfonilo, yoduro de triisopropilmetilfosfonilo.

5. Otros numerosos ejemplos están descritos entre otros en el libro "Organophosphorous Compounds" de Kosolapoff 1950 páginas 86 hasta 94.

- Los haluros de fosfonilo se agregan convenientemente en cantidades comprendidas entre 0,001 y 5,0 preferentemente entre 0,01 y 0,5 % en peso, referido a la poliamida. Como compuestos de cobre se pueden emplear las sales de ácidos inorgánicos, por ejemplo  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuBr}_2$ ,  $\text{CuBr}$ ,  $\text{CuI}$ ,  $\text{CuCN}$ ,  $\text{CuSO}_4$  etc., las sales de 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 polivalentes, además los compuestos complejos de aquellas sales de cobre con amoníaco, amina, amidas, lactamas, fosfitos, fosfinos etc. Los compuestos de cobre se agregan convenientemente en una cantidad tal, de manera que la poliamida contenga entre 0,001 y 5,0 %, preferentemente entre 0,01 y 0,5 % en peso del compuesto. Los estabilizadores se pueden agregar a la mezcla de partida formadora de la poliamida antes de la polimerización y efectuar la polimerización a continuación en forma conocida, continua o discontinuamente. Sin embargo, también es posible mezclar la combinación de estabilizador junto o por separado, en caso dado también en forma de un concentrado en la poliamida, durante o después de la polimerización con la fusión de poliamida, pudiéndose emplear
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

330059



dispositivos mezcladores conocidos tales como extrusio-  
nadores, amasadoras, agitadores, etc.

5. Además de los estabilizadores, pueden contener las poliamidas los aditivos usuales tales como pigmen-  
tos, colorantes, estabilizadores de la luz, blanqueado-  
res ópticos, materiales de carga tales como fibras de  
cristal o amianto, agentes lubricantes y desmoldeado-  
res, reblandecedores, iniciadores de la cristalización,  
etc.

10. Las poliamidas estabilizadas según la presente  
invención, que especialmente están estabilizadas con-  
tra los daños oxidativos a temperaturas elevadas, son  
excelentemente adecuados para la fabricación de seda  
técnica para redes de pescar, correas de transmisión,  
15. cintas de transporte, etc., cordones para neumáticos  
y cuerpos moldeados que están expuestos a un tratamien-  
to térmico en presencia de aire u oxígeno.

Regumiendo se pudieron comprobar las siguientes  
ventajas al emplear compuestos de cobre en combinación  
20. con cloruros de fosfonilo o bién bromuros de fosfonilo:  
no se forman productos decolorados al agregar antes o  
durante la polimerización o al elaborarlos en prensas  
sinfin. No se presenta ningún aumento de la viscosidad  
de fusión debido a una reticulación parcial o ramifica-  
25. ción (tal como por ejemplo al emplear el ácido fosforo-  
so o fosfórico y sus ésteres y haluros) que pudiera con-  
ducir a dificultades en la elaboración, especialmente  
en la fabricación de fibras. No se precisan medidas de  
precaución especiales respecto a la corrosión y el ma-  
30. nejo (tal como por ejemplo al emplear los haluros del

339859



ácido fosforoso y fosfórico).

El efecto estabilizador se mantiene también después del tratamiento de la poliamida con agua, ya que los haluros de fosfonilo no se pueden extraer.

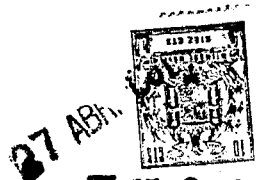
5. Ejemplo 1

- 1 kg de una policaprolactama incolora obtenida en la forma usual con una viscosidad relativa de 3,12 (medido en la solución al 1% en m-cresol a 25°C en un viscosímetro de Ubbelohde) se funde mediante una prensa sinfin usual y al mismo tiempo se mezcla homogéneamente con distintos estabilizadores. La policaprolactama que contiene estabilizador se hila en cerdas de aproximadamente 3 mm  $\phi$ , se granula y se seca. El granulado se guarda entonces en un armario secador a 150°C en presencia de aire y después de 144, 500 y 1000 horas se mide la viscosidad relativa.

Los resultados de los ensayos están indicados en la tabla 1.

- Los ensayos 8 - 10 son ensayos comparativos (sin la adición de un haluro de fosfonilo).

20.



339859

Nº	Compues to de Cu	g	% de Cu en la poliamida	Cloruro o bromuro de fosfolilo	g	%	Velocidad relativa			
							des-pués de mez clar	des-pués de 144 horas	des-pués de 500 horas	des-pués de 1000 horas
1	CuI	0,36	0,012	Cloruro de tributilmetilfosfolilo	1,5	0,15	3,17	3,92	3,40	3,06
2	CuI	0,36	0,012	Bromuro de tributilmetilfosfolilo	3,0	0,3	3,16	3,96	3,51	3,19
3	CuI	0,36	0,012	Cloruro de tris-( $\beta$ -cianetil-)metilfosfolilo	2,1	0,21	3,18	4,00	3,62	3,10
4	CuI	0,36	0,012	Bromuro de tris-( $\beta$ -cianetil-)metilfosfolilo	2,5	0,25	3,16	3,95	3,59	3,11
5	CuI	0,36	0,012	Bromuro de tris-( $\beta$ -cianetil-)alilfosfolilo	2,8	0,28	3,18	3,98	3,58	3,08
6	CuI	0,36	0,012	Cloruro de tris-( $\beta$ -cianetil-)bencilfosfolilo	2,8	0,28	3,19	3,96	3,63	3,12
7	Acetato cúprico H <sub>2</sub> O	0,34	0,012	Hidrobromuro de tributilfosfolilo	2,0	0,20	3,17	4,02	3,65	3,14
8	CuI	0,36	0,012	-	-	-	3,21	3,91	3,26	2,78
9	Acetato cúprico H <sub>2</sub> O	0,34	0,012	-	-	-	3,16	3,18	2,82	2,46
10	K <sub>3</sub> Cu(CN) <sub>4</sub>	0,50	0,012	-	-	-	3,12	3,12	2,78	2,58

339859



Ejemplo 2

Una mezcla de 1,0 kg de caprolactama, 35 g de ácido  $\epsilon$ -aminocaproico y distintos estabilizadores se policondensan en un autoclave en la forma usual a una temperatura de 270°C. El color de las poliamidas obtenidas está indicado en la tabla II. Los ensayos 3 - 9 son ensayos comparativos.

T A B L A II

Nº	Compuesto de Cu	g	% de Cu en la poliamida	Cloruro o bromuro de fosfolilo	g	%	Color de la poliamida
1	CuI	0,34	0,012	Hidrobromuro de tributilfosfolilo	2,0	0,2	incoloro
2	Acetato cúprico H <sub>2</sub> O	0,34	0,012	Hidrocloruro de trifenilfosfolilo	2,0	0,2	incoloro
				Otros aditivos			
3	CuBr	0,27	0,012	-	-	-	gris verdoso
4	CuBr	0,27	0,012	Tridecilsfosfito	1,0	0,1	marrón rojizo
5	CuBr	0,27	0,012	Acido fosforoso	0,3	0,03	marrón rojizo
6	Acetato cúprico H <sub>2</sub> O	0,34	0,012	-	-	-	gris rojizo
7	Acetato cúprico H <sub>2</sub> O	0,34	0,012	Tridecilsfosfito	1,0	0,1	rojo azulado
8	Acetato cúprico H <sub>2</sub> O	0,34	0,012	Acido fosforoso	0,3	0,03	negro grisáceo
9	CuCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	0,32	0,012	Yoduro potásico	5,0	0,5	verde



339859

Ejemplo 3

5. 1 kg de una policaprolactama incolora obtenida en la forma usual con una viscosidad relativa de 3,12 (medida en una solución al 1% en m-cresol) se funden mediante la prensa sinfin usual y al mismo tiempo se mezcla homogéneamente con distintos estabilizadores. La policaprolactama que contiene estabilizador se hila en cerdas de aproximadamente 3 mm  $\phi$ , se granula y se seca. El granulado se guarda entonces en un armario
10. secador a 150°C en presencia de aire y la viscosidad relativa se mide después de 144, 500 y 1000 horas.

Los resultados de los ensayos están mencionados en la tabla III.

Los ensayos 10 - 12 son ensayos comparativos.



T A B L A III

339859

Nº	Compues- to de Cu	g	% de Cu en la po- liami- da	Yoduro de fosfolilo	g	%	Viscosidad relativa			
							des- pués de mez- clar	des- pués de 144 horas	des- pués de 500 horas	des- pués de 1000 horas
1	CuI	0,36	0,012	Hidroyoduro de trifenil- fosfolilo	1,7	0,17	3,15	3,98	3,40	3,12
2	"	"	"	"	3,5	0,35	3,17	4,11	3,59	3,31
3	Acetato cúprico H <sub>2</sub> O	0,34	"	"	3,5	0,35	3,13	4,06	3,61	3,29
4	K <sub>3</sub> Cu(CN) <sub>4</sub>	0,50	"	"	1,0	0,1	3,14	3,96	3,55	3,14
5	CuI	0,36	"	Yoduro de trifenilme- tilfosfolilo	1,8	0,18	3,13	3,99	3,42	3,15
6	"	"	"	"	3,6	0,36	3,16	4,14	3,63	3,32
7	Acetato cúprico H <sub>2</sub> O	0,34	"	"	3,6	0,36	3,14	4,18	3,65	3,32
8	CuI	0,36	"	Yoduro de tributilme- tilfosfolilo	1,5	0,15	3,19	3,98	3,45	3,19
9	"	"	"	"	3,0	0,3	3,15	4,08	3,57	3,24
10	"	"	"	-	-	-	3,21	3,91	3,26	2,78
11	Acetato cúprico H <sub>2</sub> O	0,34	"	-	-	-	3,16	3,18	2,82	2,46
12	K <sub>3</sub> Cu(CN) <sub>4</sub>	0,50	"	-	-	-	3,12	3,12	2,78	2,58



339859

Ejemplo 4

Una mezcla de 1,0 kg de caprolactama, 35 g de ácido  $\zeta$ -aminocaproico y distintos estabilizadores se policondensan en un autoclave en la forma usual a una temperatura de 270°C. El color de las poliamidas obtenidas se menciona en la tabla IV.

Los ensayos 8 - 14 son ensayos comparativos.

T A B L A IV

Nº	Compuesto de Cu	g	% de Cu en la poliamida	Yoduro de fosfolilo	g	%	Color de la poliamida
1	CuBr	0,27	0,012	Hidroyoduro de trifenilfosfolilo	2,0	0,2	incolore
2	Acetato cúprico.H <sub>2</sub> O	0,34	"	"	4,0	0,4	"
3	CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,32	"	"	4,0	0,4	"
4	CuI	0,34	"	Yoduro de trifenilmetilfosfolilo	1,0	0,1	"
5	Acetato cúprico.H <sub>2</sub> O	0,34	"	"	2,0	0,2	"
6	CuI	0,34	"	Yoduro de tributilmetilfosfolilo	1,5	0,15	"
7	Acetato cúprico.H <sub>2</sub> O	0,34	"	"	2,5	0,25	"
				Otros aditivos			
8	CuBr	0,27	0,012	-	-	-	gris verdoso
9	"	"	"	Tridecilsfosfito	1,0	0,1	marrón rojizo
10	"	"	"	Acido fosforoso	0,3	0,03	"
11	Acetato cúprico.H <sub>2</sub> O	0,34	"	-	-	-	gris rojizo
12	"	"	"	Tridecilsfosfito	1,0	0,1	rojo azulado
13	"	"	"	Acido fosforoso	0,3	0,03	negro grisáceo
14	CuCl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	0,32	"	KJ Yoduro potásico	5,0	0,5	verde



NOTA

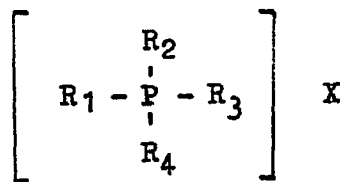
339859

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 fecha 28 de abril de 1966, nº F 49 037 IVc/39b, y otra con fecha 21 de julio de 1966, nº 49 749 IVc/39b; 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 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLIAMIDAS TERMICAMENTE ESTABLES"; caracterizándose por lo siguiente:

- 5.
- 10.
- 15.

1s.- "Procedimiento para preparar poliamidas termicamente estables", mediante la adición de compuestos de cobre, fósforo y halógeno, caracterizado porque a la poliamida, antes, durante o después de la polimerización o bien policondensación, se le agrega de un 0,001 hasta un 5 % en peso de un compuesto de cobre y de un 0,001 hasta un 5 % en peso de un haluro de fosforo terciario o cuaternario, de fórmula general

- 20.
- 25.





339859

en la que R<sub>1</sub> significa hidrógeno o un resto de alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, en caso dado sustituido, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> restos de alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo iguales o distintos, en caso dado sustituidos, y X un átomo de cloro, bromo o yodo.

5.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como haluro de fosfonilo se emplea el hidrobromuro de trifenilfosfonilo.

10.

3ª.- "Procedimiento para preparar poliamidas térmicamente estables", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

27 ABR. 1957

15.

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

E. GOMEZ ACEBO Y MODEY  
p. p. Firmados F. Hernández Ruiz