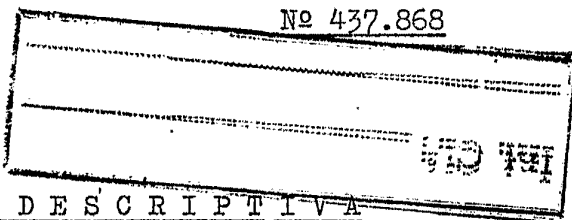
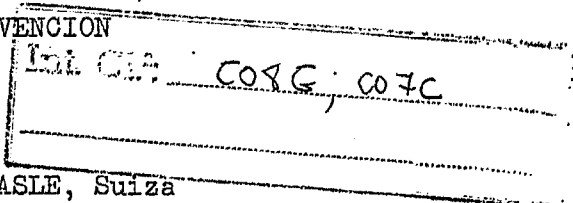


Nº 437.868



MEMORIA DESCRIPTIVA
correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

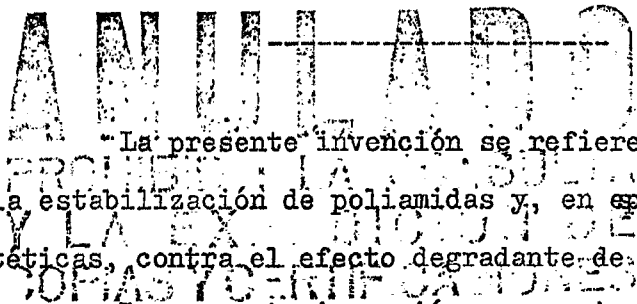


Solicitante: SANDOZ AG

Domicilio: CH-4002 BASLE, Suiza

Enunciado: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA POLIAMINA SINTETICA ESTABILIZADA CONTRA EL EFECTO DEGRADANTE DE LA OXIDACION.

Prioridad: de la solicitud de patente suiza 7116/74 del 24-5-74.

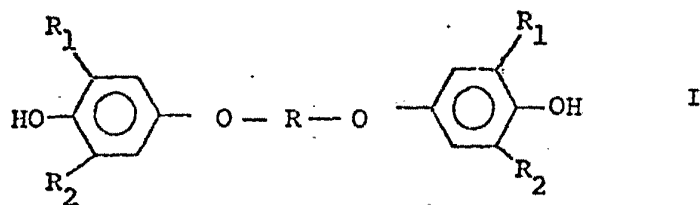


La presente invención se refiere a un procedimiento para la estabilización de poliamidas y, en especial, de poliamidas sintéticas, contra el efecto degradante de la oxidación.

La presente invención proporciona, por lo tanto, un procedimiento para la estabilización de una poliamida sintética contra el efecto de la oxidación, caracterizándose dicho procedimiento porque se incorpora a la citada poliamida sintética, como producto antioxidante, una cantidad eficaz de un compuesto de fórmula I,

**POOR
QUALITY**

22 M

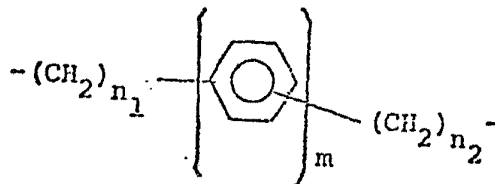


en la que cada R_1 significa, independientemente la una de la otra, alquilo (C_4-C_8) terciario,

cada R_2 significa, independientemente la una de la otra, alquilo (C_1-C_8), y

5

R significa un grupo ciclohexileno o un radical



en donde m es cero o 1,

n_1 y n_2 son, cada una independientemente la una de la otra, un número entero de 1 a 6, y los sustituyentes alquileo en el ciclo fenileno ocupan las posiciones orto o para,

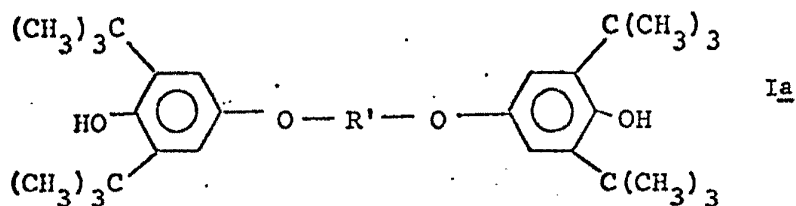
10



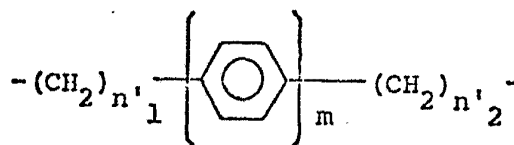
1975

con el requisito de que cuando m es cero, la suma de $n_1 + n_2$ sea un número entero de 4 a 12.

A la poliamida se incorpora preferiblemente un compuesto de fórmula Ia,



5 en la que R' significa un radical



en donde m es cero o 1, y

n_1' y n_2' son, cada una independientemente la una de la otra, un número entero de 1 a 6, con el requisito de que cuando m es cero, la suma de $n_1' + n_2'$ sea 4 a 12, y cuando m es 1, cada una de n_1' y n_2' sea, independientemente la una de la otra, 1 o 2.



ejemplo etanol absoluto, convenientemente a la temperatura de reflujo. Como atmósfera inerte se emplea preferiblemente nitrógeno. De preferencia se efectúa la reacción en presencia de un agente aceptor de ácidos, por ejemplo un álcali.

5 Los demás compuestos de fórmula I pueden producirse de manera análoga.

El sustituyente R_2 presente en la fórmula I puede ser un radical alquilo primario, secundario o terciario, lineal o ramificado, preferiblemente, sin embargo, un radical alquilo terciario.

10 Cada una de R_1 y R_2 significa preferiblemente butilo terciario.

Cuando m es cero, en tal caso la suma de $n_1 + n_2$ es preferiblemente de 5 a 12, en particular de 6 a 12, por ejemplo 6, 8, 10, 12 y en especial de 6 a 10.

15 Cuando m es 1, en tal caso cada una de n_1 y n_2 es, de preferencia e independientemente la una de la otra, 1 o 2, de mayor preferencia 1. Además, los dos radicales alquilenos ocupan preferiblemente la posición para en el ciclo fenileno.

m es preferiblemente cero.

20 Los compuestos de fórmula I pueden incorporarse a la poliamida sintética de acuerdo con métodos conocidos. Así, por ejemplo, los compuestos pueden mezclarse homogéneamente con la poliamida en forma granulada y a continuación se transforma la poliamida en la forma deseada, por ejemplo mediante molturación y subsiguiente extrusión. Alternativamente, los compuestos pueden mezclarse íntimamente

25



con un precursor químico de la poliamida sintética, por ejemplo el monómero o el prepolímero, después de lo cual se procede a la formación del polímero de manera usual.

5 El procedimiento de incorporación del compuesto de fórmula I a la amida sintética también forma parte de la presente invención.

La cantidad del compuesto de fórmula I empleada variará, naturalmente, dependiendo, por ejemplo, del grado de la estabilidad antioxidante requerido, de la poliamida a tratar y del modo de aplicación. Sin embargo, se logran generalmente resultados satisfactorios empleando el compuesto en una cantidad comprendida entre un 0,005% y un 5%, preferiblemente entre un 0,01% y un 5%; y en especial entre un 0,05% y un 1%, calculado sobre el peso de la poliamida sintética final, tratada.

15 Aparte de los compuestos de fórmula I también pueden utilizarse otros estabilizadores, por ejemplo fenoles de diferente sustitución, pirofosfatos, ésteres de fosfito, sales de metales alcalinos o alcalino-térreos o de un metal de transición, o sales de aminas de fosfitos o de hidrofosfitos, sales de aminas de los ácidos fosfónico o fosfínico, triarilfosfinas, triaril-estilbenos, sales de manganeso, sales de cobre y yoduros de metales alcalinos. En adición, se pueden utilizar los aditivos normalmente empleados, tales como dióxido de titanio y pigmentos de color.

25 Resultados particularmente buenos se consiguen con emplear el compuesto junto con un ácido de fenil fosfónico ($C_6H_5-\overset{O}{\underset{||}{P}}H-OH$), par-



1978

ticularmente en una relación en peso de 10:1 a 1:1, de preferencia de 5:1 a 1:1, respectivamente.

Los compuestos de fórmula I se emplean preferiblemente para la estabilización de poliamidas sintéticas de elevado peso molecular. Como poliamidas entran en consideración las poliamidas alifáticas y aromáticas derivadas del ácido dicarboxílico y de diaminas, por ejemplo polihexametileno-adipamida, tal como nylon 66, nylon 610, poliamidas derivados de amino ácidos y de lactamas, por ejemplo policaprolactama, poliamidas mixtas y copoliamidas.

La poliamida estabilizada puede emplearse en cualquier forma usual, por ejemplo como láminas, filamentos o textiles.

Los compuestos de fórmula I son particularmente apropiados para la estabilización de poliamida contra los efectos de la degradación termo-oxidativa; así, por ejemplo, tienden a disminuir diversos efectos, tales como pérdida de la fuerza de tensión, el amarilleo u otra discoloración y/o el perjuicio de las propiedades tintóreas, durante el calentamiento en la atmósfera.

En los Ejemplos siguientes, que tienen el objeto de ilustrar más detalladamente la invención, las partes y los porcentajes se entienden en peso y las temperaturas se dan en grados centígrados.



E J E M P L O 1

Se prepara una poliamida 66 a partir de 13,9 kg de adipato de hexametileno-diamina en forma de una solución acuosa al 50% con adición de un 0,8% de moléculas de ácido acético, 232 g de dióxido de titanio, 0,98 g de dihidrato de oxalato de manganeso y 3,41 g de ácido fenil-fosfínico (0,03% basado sobre el peso del polímero final). La sal de manganeso y la sal de hexametileno-diamina del ácido fenil-fosfínico se mezclan con la solución acuosa al 50% de adipato de hexametileno-diamina y, a los 30 minutos de alcanzar la presión 18 atmósferas, se añade el dióxido de titanio en dispersión acuosa al 25%. Antes de que la presión inicie el aumento, se añaden 14,4 g de 1,6-bis-(3,5-dibutil terc.-4-hidroxi-fenoxi)-hexano, o sea un 0,12%, calculado sobre el peso de la poliamida resultante. A partir de la poliamida preparada de acuerdo con la invención, se obtiene mediante hilado por fusión, filamentos de un título de 44 dtex que constan de 13 fibras individuales.

De los filamentos se preparan géneros de punto tubulares. La blancura de los géneros de punto, expresada en porcentos de remisión a 440 nm (basado sobre el valor de remisión del óxido de magnesio recientemente vaporizado cuya remisión es del 100%), se mide, al aire, a 215°C durante 30 segundos, tanto en estado bruto, como después de la fijación de los géneros de punto.

Debido al cambio del grado de blancura bajo las condiciones de fijación térmica se observa que la decoloración del género de punto con el 1,6-bis-(3,5-dibutil terc.-4-hidroxi-fenoxi)-hexano es menos



intensa que la de la materia comparativa sin tratar. Es significativo que, después de la fijación con aire recalentado arriba descrito, y contrariamente a todas las demás muestras de control ensayadas, el poder de absorción para los colorantes ácidos de la materia estabilizada de acuerdo con la invención no cambie más que insignificativamente.

E J E M P L O 2

Se preparan 12 kg de poliamida 66 sin matear. Mediante la adición de un 0,15% de moléculas de ácido acético, se consigue en las poliamidas una viscosidad relativa de 45 ± 1 . Durante la polimerización y antes de que la presión comience a subir, se añaden 24,0 g (0,20%) de 1,6-bis-(3,5-dibutil terc.-4-hidroxi-fenoxi)-hexano. A partir de la poliamida se preparan, mediante hilatura por fusión, filamentos con un título de 78 dtex que constan de 13 fibras individuales. La resistencia a la rotura por tracción es de $8,5 \pm 0,3$ g/den y la dilatación por rotura es de $15 \pm 1\%$. De dichos filamentos se preparan géneros de punto cuya presión de reventón se ensaya, tanto en estado bruto, como después del envejecimiento en estufa, al aire a 150°C durante 2 y durante 16 horas, respectivamente. Además se mide la pérdida del poder de rotura de los filamentos después de un envejecimiento en estufa durante 4 y 8 horas, al aire y a una temperatura de 177°C . En todos los ensayos de envejecimiento en estufa, los filamentos y géneros tejidos pudieron encoger libremente. Se consiguieron resultados excelentes.



1974
118-3622/F/C

E J E M P L O 3

Se procede según los procedimientos descritos en los Ejemplos 1 y 2, pero en lugar del 1,6-bis-(3,5-dibutil terc.-hidroxi-fenoxi)-hexano se utiliza una cantidad análoga de

- 5 a) 1,10-bis-(3,5-dibutil terc.-4-hidroxi-fenoxi)-decano, y
 b) éter p-xileno-bis-(3,5-dibutil terc.-4-hidroxi-fenílico).

En cada caso se consiguió un efecto de estabilización anti-oxidante.

E J E M P L O 4

10 Producción de 1,6-bis-(3,5-dibutil terc.-4-hidroxi-fenoxi)-hexano

En un matraz de vidrio esmerilado de tres cuellos, provisto de embudo de gotas, condensador de reflujo, tubo de introducción de nitrógeno y agitador magnético, se disuelven, con agitación al reflujo, 11,26 g de hidróxido de sodio en 150 cc de alcohol etílico absoluto. Después de desplazar el aire por nitrógeno, a través del embudo se añade, gota por gota, una solución de 62,6 g de 15 2,6-dibutil terc.-hidroquinona en 200 cc de alcohol etílico absoluto con agitación constante e introducción simultánea de una moderada corriente de nitrógeno en la capa alcohólica. Agitando la mezcla
20 y manteniéndola bajo nitrógeno, se añaden, por goteo y siendo la temperatura del baño maria de 65° - 70°C, 47 g de 1,6-diyodo-hexano. Seguidamente se deja subir la temperatura del baño maria hasta obtener un reflujo moderado. Siempre agitando e introduciendo nitrógeno,



MAY 1974

118-3622/F/C

se hierve el conjunto durante 2 horas bajo reflujo. En las 3 a 6 horas siguientes, un total de 150 cc de alcohol destila en el condensador descendiente. La reacción dura de 5 a 8 horas en total. Con el fin de completar la separación del producto, que comienza normalmente hacia el final de la primera hora de reacción, se enfría la mezcla de reacción a 5° - 10°C. El producto precipitado se filtra por succión, se lava dos o tres veces con alcohol metílico enfriado a -10°C, seguidamente se lava con agua desionizada hasta que el producto esté completamente exento de alcohol, y luego se exprime a fondo. El producto se lava nuevamente con alcohol metílico a -10°C, luego se filtra por succión y se seca. El 1,6-bis-(3,5-dibutil terc.-4-hidroxi-fenoxi)-hexano, de un blanco puro cuya estructura fue comprobada mediante determinación del hidrógeno activo según Zerewitinoff, funde, después del secado en vacío sobre pentóxido de fósforo hasta que se obtiene una constancia a 146°C. Después de la recristalización del etanol, el punto de fusión permanece invariado.

E J E M P L O 5

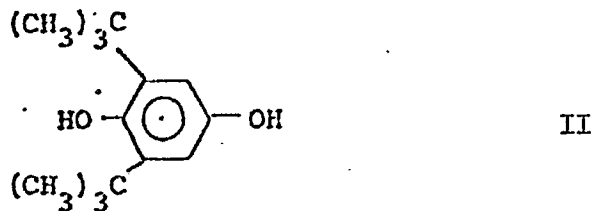
Procediendo de manera análoga a la descrita en el Ejemplo 4, se obtiene 1,10-bis-(3,5-dibutil terc.-4-hidroxi-fenoxi)-decano con un punto de fusión de 87° a 90°C.

En resumen la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

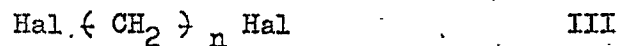
REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para la preparación de una poliamida sintética estabilizada contra el efecto degradante de la oxidación caracterizado porque consiste en:

a). condensar un compuesto de fórmula II,



con un compuesto de fórmula III,



en la que Hal significa cloro, bromo o yodo, y

n es un número entero de 5 a 12.

b). incorporar el compuesto así obtenido, en cantidad eficaz, a la poliamida durante o después de su síntesis.

20

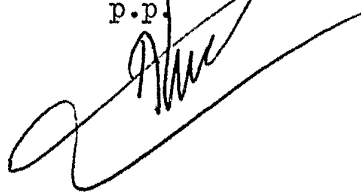
2.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:

UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA POLIAMIDA SINTETICA ESTABILIZADA CONTRA EL EFECTO DEGRADANTE DE LA OXIDACION.

25

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de trece páginas mecanografiadas.

Madrid, 22 de Mayo de 1975
BERNARDO UNGRIA
P.P.



5

