

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	10	AT
		21	<b>445154</b>		
		22	FECHA DE PRESENTACION		

PATENTE DE INVENCION



30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		75 04639	14-2-75		Francia

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08L		

64	TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES A BASE DE POLIAMIDA CON ESTABILIDAD TERMICA MEJORADA"	

71	SOLICITANTE (S)
RHONE-POULENC INDUSTRIE	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE	
22, Avenue Montaigne 75 PARIS (8eme) Francia.	

72	INVENTOR (ES)
Jacqueline CERNY	

73	TITULAR (ES)
RHONE-POULENC INDUSTRIE	

74	REPRESENTANTE
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.	



MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención a cuya realización ha contribuido la Señora Jacqueline CERHY, tiene por objeto los compuestos poliamídicos con estabilidad térmica mejorada.

5.

Se conocen numerosísimos compuestos poliamídicos estables al calor. Entre los estabilizadores utilizados, se pueden citar mezclas de yoduro potásico y complejos de cobre; patente rusa 352.917, patente belga 703.500 o bien mezclas de halogenuros alcalinos o alcalino-térreos y sales orgánicas de cobre; patente holandesa 7201249.

10.

Sin embargo, los estabilizadores conocidos presentan ciertos inconvenientes como, por ejemplo, el color intenso de los compuestos poliamídicos o una actividad estabilizadora insuficiente.

15.

Es preciso encontrar un sistema estabilizador que presentara una actividad muy intensa y que no comunicara coloración a los compuestos a los que se incorporase. En efecto, es importante disponer de compuestos no coloreados o muy poco coloreados que permitan obtener objetos incoloros o de color blanco o bien objetos que presenten colores íntegros, mediante la adición de colorantes o pigmentos elegidos de modo que la tinta básica no esté alterada o modificada por coloraciones inoportunas agregadas a la misma.

20.

Se han encontrado compuestos poliamídicos con estabilidad térmica mejorada y que presentan poco color, caracterizados por contener en relación con la poliamida:

25.

a) del 0,04 al 3% y con preferencia del 0,08 al 2% en peso de un halogenuro alcalino o alcalino-térreo,



b) una sal orgánica o mineral, compleja o no, de cobre en una cantidad tal que contenga del 0,001 al 2% y preferiblemente, un 0,005 al 0,5% de cobre,

5. c) del 0,1 al 5% y preferiblemente del 0,2 al 1,5% en peso de un glicol que posea 3 a 20 átomos de carbono y cuyos grupos hidroxilos estén situados en posición alfa-gamma en la cadena hidrocarbonada.

10. Se entiende por poliamidas a los compuestos que se han obtenido mediante policondensación de diamidas con ácidos dicarboxílicos o por polimerización de aminoácidos. Las poliamidas más corrientes son polihexametileno-adipamidas, polihexametileno-cebaceoamidas, polihexametileno-azclamidas, polihexametileno-dodecanodiamidas, polidodecametileno-oxamidas, poliaminocaprolactamas, poliundecanamidas, polilauril-lactamas, así como sus copolímeros.

15. Se comprende que los compuestos de conformidad con la invención, destinados especialmente a obtener objetos configurados, pueden contener cargas reforzadas o no, particularmente fibras minerales que pueden ser de vidrio o de asianto, bolitas de vidrio, talco, sílice y micas.

20. También se pueden incorporar otros agentes coadyuvantes : lubricantes destinados a facilitar el uso, estabilizadores destinados a combatir las causas y efectos de las degradaciones de origen vario, agentes reforzadores de choque, plastificantes, pigmentos o colorantes, agentes antiestáticos y agentes de cristalización.

25. Entre los halogenuros alcalinos o alcalino-térreos se emplean preferiblemente las sales obtenidas a partir de los ácidos yodhídrico y bromhídrico de metales



alcalinos o alcalino-térreos, siendo los que se utilizan con mayor frecuencia el sodio, potasio, calcio y magnesio. Se escoge con preferencia el yoduro potásico.

5. Se eligen corrientemente las sales de cobre entre las sales derivadas de ácidos minerales y, más concretamente, ácidos halogenados u orgánicos que contengan de 1 a 24 átomos de carbono preferentemente, así como las formas complejas de una cualquiera de estas sales.

10. Se pueden citar, entre las sales que se ajustan a los compuestos de la invención : los halogenuros cuprosos y cúpricos, acetato cúprico, estearato y acrilato cúpricos. Es muy ventajoso el empleo del estearato de cobre y yoduro cuproso.

15. Se citan especialmente el dimetil-2,2-propanodiol-1,3 y el etil-2-hexanodiol-1,3, como glicoles que se pueden utilizar de conformidad con la invención.

20. Los tres compuestos estabilizadores de la invención pueden ser añadidos antes o después de polimerizarse la poliamida. Si los estabilizadores se incorporan antes de la polimerización, ésta se puede efectuar en continuo o bien mediante distintas operaciones de la forma conocida, sin que se observe ningún cambio en las coloraciones de la poliamida fundida.

25. También se pueden incorporar los estabilizadores a la poliamida o al compuesto, separadamente o bien conjuntamente por cualquier medio conocido : en tal caso se emplean, por ejemplo, mezcladoras, amasadoras o extrusoras.

Es posible preparar una mezcla de tres com-



ponentes y después incorporarla al compuesto en estado sólido o fundida. También se pueden añadir los estabilizadores por ejemplo, a la tolva de alimentación de una extrusora. El modo de incorporación de los mismos no da lugar a ninguna variación de los resultados, siempre que se cumpla la condición de que se hayan homogeneizado bien los diversos elementos del compuesto.

Los ejemplos siguientes, dados a título no limitativo, ilustran la invención.

10. EJEMPLO 1

Se introducen 480,6 g de dimetil-2,2-propanodiol-1,3 en un recipiente de dos litros con tapa y colocado en un baño termostato a 150°C provisto de un agitador tipo turbina que gira a 400 rev./min. Se deja fundir durante 45 min. aproximadamente y después se añaden, agitando, 125 g de estearato de cobre. Transcurridos 2 min. se introducen 235,5 g de yoduro potásico de granulometría inferior a las 100 micras. Se sigue agitando durante unos 15 min. y se observa que la coloración de la mezcla que al principio era pardo-rosada, pasa a castaño muy claro, casi blanco. Se vierte entonces la mezcla de estabilizadores sobre una película de polietileno-tereftalato, se deja enfriar y se tritura posteriormente la masa obtenida en escamas de granulometría inferior a 6 mm.

25. El estabilizador obtenido previamente, se mezcla y homogeneiza con 60 kg de polihexametileno-adipamida que tiene un índice de viscosidad de 135 cm<sup>3</sup>/g, medido en solución al 0,5% en ácido fórmico del 90%, según la norma NF T 51 019.



5. Se coloca este compuesto estabilizado en la tolva de un molino extrusionador que tiene un diámetro D de 63,5 mm y una longitud de 24 D con un rendimiento de 45 kg/h, estando la temperatura del cuerpo del molino comprendida entre 260 y 280°C. Se extrusiona una porción que, después de enfriar, es cortada en un granulador.

Se moldean unas plaquetas de 70 x 70 x 2 mm mediante inyección en una prensa de tornillo calentada entre 280<sup>o</sup> y 285<sup>o</sup>C.

10. Se examinan las plaquetas así obtenidas, comparando con otras plaquetas preparadas en las mismas condiciones con un compuesto que no contenga glicol, según las normas ASTM E 308-66 (Standard Recommended Practice for Spectrophotometry and Description of Colour on CIE 1931 System).

15. De esta manera, se determina una luminosidad Y, un índice de pureza P y una desviación colorimétrica E entre las dos fórmulas, indicadas en unidades FMC II, Mac Adam.

20. Se obtienen los siguientes resultados:

	Testigo	Fórmula con glicol
Y	48,5 %	53,5 %
P	78,8 %	85,0 %
E		21,9

25. Por otra parte, se valora la estabilidad térmica del compuesto. Para ello se preparan plaquetas moldeadas por inyección en prensa de tornillo calentada entre 270 y 280°C, estando el molde calentado a 80°C. Estas piezas de 6,35 x 3,17 mm, estén de acuerdo con el tipo



11 ASTM.

Se colocan dichas plaquetas en estufa con ventilación calentada a 180°C durante tiempos variables.

5. La estabilidad térmica está medida por un tiempo de vida que corresponde a la pérdida del 50% del valor de la incitación de ruptura inicial. Este ensayo es idéntico al que practican los "Underwriters Laboratories" para la determinación del índice de temperatura.

10. Se ha encontrado un tiempo de vida de 40 días mediante el ensayo de envejecimiento a 180°C, para el compuesto que contiene glicol.

Un testigo sin glicol tiene un tiempo de vida de 34 días en las mismas condiciones.

EJEMPLO 2.

15. Se opera como se ha indicado en el ejemplo 1, empleando como estabilizadores los productos y cantidades siguientes:

- 240,3 g de dimetil-2,2-propandiol-1,3
- 37,8 g de yoduro cuproso
- 202,8 g de yoduro potásico.

20.

Las propiedades colorimétricas están medidas según los ensayos descritos en el ejemplo 1.

Se obtienen los siguientes resultados:

	Testigo	Fórmula con glicol
25.	Y 58,8 %	63 %
	P 85,8 %	87,4 %
	E	7,3

EJEMPLO 3

Se opera como se ha indicado en el ejemplo 1, empleando como estabilizadores los productos y cantidades siguientes:

5.                   - 360 g de etil-2-hexanodiol-1,3  
                       - 125 g de estearato de cobre  
                       - 235,5 g de yoduro potásico.

10.                   La estabilidad térmica está medida según los ensayos UI descritos en el ejemplo 1. Se ha encontrado un tiempo de vida de 42 días mediante el ensayo de envejecimiento a 180°C. Un testido sin glicol tiene un tiempo de vida de 34 días en las mismas condiciones.

= . =

REIVINDICACIONES

15.                   Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente francesa nº 75 04 639 del 14 de Febrero de 1975.

20.                   1. Procedimiento para la preparación de composiciones a base de poliamida con estabilidad térmica mejorada que presentan una débil coloración caracterizado porque, en una primera fase del proceso de prepara una composición sólida estabilizadora, por fusión de una composición que comprende en peso de 0,1 a 5 % de un glicol, que posea 3 a 20 átomos de carbono y cuyos hidroxilos estén situados en posición alfa-gamma en la cadena hidrocarbonada, una sal orgánica o mineral, compleja o no, de cobre, en cantidad tal que se tenga de 0,001 a 2 % de cobre en peso, y 0,04 al 3% en peso de halogenuro alcalino o alcalino-térreo; siendo

25.

~~25~~

vertida esta composición fundida sobre una película de polietileno-tereftalato y después de su enfriamiento rota en escamas de granulometría inferior a 6 mm; en una segunda fase del proceso la composición sólida estabilizadora formada en dicha primera fase, se combina con la poliamida, antes o después de su polimerización y, el conjunto perfectamente homogéneo puede ser extrusionado a temperatura comprendida de preferencia entre 260° C a 280° C, constituyéndose un producto final sólido que comprende en su composición los porcentajes de compuestos estabilizadores antes citados.

2. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1 caracterizado porque en una forma preferente de su realización, la composición estabilizadora formada en la primera fase comprende en relación con la poliamida del 0,08 al 2% en peso del halogenuro alcalino o alcalino-térreo, la sal orgánica o mineral, compleja o no, de cobre en cantidad tal que contenga del 0,005 al 0,5% en peso de cobre, y del 0,2 al 1,5% en peso del glicol indicado en la reivindicación 1.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque en calidad de glicol se selecciona el dimetil-2,2-propandiol-1,3.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque en calidad de glicol se selecciona, así mismo el etil-2-hexandiol-1,3.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el halogenuro alcalino es el yoduro potásico.



6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la sal de cobre es el estearato de cobre.

5. 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque así mismo la sal de cobre es el yoduro cuproso.

10. 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque opcionalmente, en la formación de las composiciones de poliamida estabilizadas se comprende además la presencia de cargas reforzadoras o no, particularmente fibras minerales, que pueden ser de vidrio o amianto, bolitas de vidrio, talco, sílice y micas.

15. 9. Procedimiento para la preparación de composiciones a base de poliamida con estabilidad térmica mejorada.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 10 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a

P. a.

J A I M E I S E R N  
P. P.

Firmado: JOSE F. NIETO

*(Handwritten mark)*