

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
P 25 16 565.5	16 de abril de 1.975	REP. FEDERAL ALEMANA
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08L, C08K	
(54) TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR POLIAMIDAS TERMOPLASTICAS		
(71) SOLICITANTE (S)		
BASF AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.		
(72) INVENTOR (ES)		
Dr. PETER HORN., Dr. HELMUT DOERFEL., Dr. KARL HEINZ ILLERS., Dr. JOHANNES SCHLAG., Dr. CLAUD CORDES., Dr. HANS-PETER WEISS.		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO		

0. 31 278

Es conocido que las poliamidas se pueden estabilizar mediante compuestos de cobre sólo o en combinación con otros compuestos contra la acción de luz y calor. Según la memoria de patente belga 605 102 se emplean mezclas de yoduro cúprico y un yoduro alcalino como estabilizadores para poliamidas.

5 Según la publicación de solicitud de patente alemana DAS 1 060 135 se utilizan mezclas a partir de una sal cúprica y una sal de hidrácido halogenado de una base orgánica, poco volátil como estabilizadores.

10 Los estabilizadores mencionados se pueden incorporar de diferente forma en las poliamidas, por ejemplo introducirlos en el monómero antes de la polimerización, añadirlos a la fusión durante la polimerización, pulverizarlos encima durante el secado o difundirlos a partir de una solución de estabilizador.

15 La estabilización de compuestos de moldeo o bien láminas de poliamida 6 o bien de poliamida 6,6 presenta considerables dificultades en la técnica. En el caso de compuestos de moldeo o láminas de poliamida 6 por ej. no se puede adicionar el sistema de estabilizador a la poliamida 6 antes de la polimerización ya que en la extracción a continuación que es necesaria para eliminar la caprolactama monómera se extrae también la mayor cantidad del sistema de estabilizador. Si bien no se presenta este problema de la 20 extraibilidad del sistema de estabilizador en el caso de los compuestos de moldeo de poliamida 6,6, pero la adición de éste antes de la policondensación puede causar depósitos de cobre indeseables en los reactores. El método preferido de introducir el sistema de estabilizador para la ob-

tención de compuestos de moldeo de poliamida 6,6 y poliamida 6 estabilizados consiste en aplicar el sistema de estabilizador en un mezclador de tambor sobre el granulado de poliamida completamente polimerizado que se confecciona, a continuación, tal y como se describe, por ejemplo, en Kunststoff-Handbuch, tomo VI, Polyamide, editorial Hauser, Munich, 1966. Una variante de dicho método de aplicación consiste en incorporar el sistema de estabilizador en la fusión de poliamida mediante una balanza de cinta dosificadora.

Resulta desventajoso en este procedimiento el que no está asegurada una distribución uniforme y reproduciblemente óptima del sistema de estabilizador en la poliamida 6 o bien poliamida 6,6.

Esto lleva consigo un deterioro de la estabilidad de los materiales de poliamida 6 o bien poliamida 6,6. Además influye desfavorablemente sobre la rigidez dieléctrica. También pueden presentarse notables variaciones de color en los materiales estabilizados.

La invención tuvo por cometido allanar las desventajas del estado de la técnica.

El objeto de la invención consiste en un procedimiento para estabilizar poliamidas termoplásticas con un valor K según Fikentscher, medido al 1% en ácido sulfúrico al 96 % de 67 a 97, que contienen, en caso dado, hasta 80 partes en peso de cargas de efecto reforzador y que pueden estar modificados con hasta 15 partes en peso de copolimerizados a partir de etileno/éster acrílico o politetrafluoroetileno, con yoduro de cobre(I) y haluro de álcali, que está caracterizado porque se adiciona el yoduro de cobre(I) y

5 el haluro alcalino en forma de una solución sólida, homogénea en una poli-
amida con un valor K según Fikentscher (al 1 % en ácido sulfúrico al 96 %) de 68 a 85, habiéndose obtenido esta solución a partir de 79 a 95 por ciento en peso de poli-
amida y 21 a 5 por ciento en peso de una mezcla de yoduro de cobre(I) y yoduro alcalino fundiendo la poliamida y mezclando los compo-
nentes a 200 a 300°C, y estando la concentración en cobre de la solución
sólida, homogénea comprendida entre 0,3 y 1,2, especialmente entre 0,5 y 0,9 por ciento en peso, referido al peso total de la solución, y la propor-
ción molar de yoduro de cobre(I) a yoduro alcalino entre 1 y 11,5, prefe-
rentemente entre 1 y 4,2, especialmente entre 1 y 2,6.

10 Poliamidas apropiadas para la obtención de la solución conforme a la inven-
ción son homopoliamidas y copoliamidas, especialmente poliamida 6 y poli-
amida 6,6. Empleando poliamida 6 se elegirá una proporción de yoduro de
cobre(I) a yoduro alcalino tal que la solución sólida posea en la cristali-
zación dinámica un comienzo de cristalización por debajo de 175°C y un
15 máximo de cristalización a entre 167°C y 135°C (medido en un colorímetro
DSC de la casa Perkin Elmer, muestra a ensayar 1 mg, tiempo de fusión de la
prueba 0,5 minutos a 250°C, velocidad de enfriamiento 32°C por minuto).

20 Empleando la mezcla conforme a la invención se obtienen compuestos de moldeo
de poliamida, así como láminas que presentan un color invariable así como
una estabilidad térmica buena y reproducible.

25 Otra ventaja esencial de la mezcla a adicionar según la invención consiste
en que el sistema es ilimitadamente estable al almacenamiento y transpor-
table. Por esta razón resulta ser universalmente apropiado para la estabili-
zación de poliamidas. Se puede adicionar a los compuestos de moldeo de poli-

amida antes de la confección en caso dado conjuntamente con los aditivos coloríficos, cargas etc. También se puede adicionarlos en la elaboración ulterior directamente a las poliamidas antes de la obtención de artículos inyectados y láminas. Las láminas estabilizadas así obtenidas no muestran puntitos.

5

La obtención de las mezclas conformes a la invención se realiza convenientemente de tal forma que la mezcla de sal se mezcla con el granulado de poliamida que posee un valor K de 68 a 85 en un mezclador, se funde, a continuación en un amasador de doble eje, se granula y se seca. La mezcla según la invención se obtiene usualmente en forma de granulado.

10

Ejemplo 1

Preparación del concentrado de estabilizador I:

27 kg de una poliamida 6 con un valor K de 71 (H. Fikentscher, Cellulosechemie 13, 58 (1932)) se mezclan con 0,671 kg de yoduro de cobre(I) y 2,329 kg de yoduro de potasio a temperatura ambiente en un mezclador de fluidos. A continuación, se funde la mezcla en un amasador de eje doble calentado a 250°C (tipo ZSK 53, de la casa Werner u. Pfleiderer), (150 revoluciones por minuto; descarga 30 kg por hora) y se extruye. La mezcla extruida se granula y se seca por 48 horas a 50°C al vacío de chorro de agua.

15

20

Los resultados analíticos se indican en la tabla 1.

Tabla 1

5	contenido en cobre [%]	0,77
	contenido en yodo [%]	7,7
	máximo de cristalización T_K [°C]	156
	punto de fusión T_M [°C]	203
	comienzo de cristalización T_{KB} [°C]	162

10 Los valores correspondientes para poliamida 6 sin confeccionar con un valor K de 71 ascienden para $T_K = 159^{\circ}\text{C}$, $T_M = 217^{\circ}\text{C}$ y $T_{KB} = 185^{\circ}\text{C}$. Con una poliamida 6 confeccionada como en el ejemplo 1 sin aditivos se obtienen los valores para $T_K = 179,5^{\circ}\text{C}$, $T_M = 219^{\circ}\text{C}$ y $T_{KB} = 185^{\circ}\text{C}$.

A partir del granulado de estabilizador I caracterizado en el ejemplo 1 se moldean en una máquina de inyección (tipo: Arburg) discos 1 mm de gruesos (diámetro 5 cm) (temperatura de plástico: 240°C , temperatura de moldeo: 39°C). Los discos son transparentes.

15

Ejemplo 2

Obtención del concentrado de estabilizador II:

20 35,47 kg de una poliamida 6 con un valor K de 71 (al 1 % en ácido sulfúrico concentrado) se mezclan con 0,9 kg de yoduro de cobre(I), 0,54 kg de $\text{MnCl}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ y 3,091 kg de yoduro de potasio en un mezclador de fluidos a temperatura ambiente. A continuación, se funde la mezcla en un amasador de doble calentado a 210°C eje/(tipo ZSK 53 de la casa Werner und Pfleiderer, Stuttgart, 150 revoluciones por minuto, descarga 20 kg por hora) y se extruye. La mezcla extruída se granula y se seca por 48 horas a 50°C a vacío de chorro de agua.

Los resultados analíticos figuran en la tabla 2.

Tabla 2

contenido en cobre	[%]	0,77
contenido en manganeso	[%]	0,39
5 contenido en yodo	[%]	8,1
contenido en cloro	[%]	0,48
máximo de cristalización T_K	[°C]	152,5
punto de fusión T_M	[°C]	203
comienzo de cristalización T_{KB}	[°C]	162

10

A partir del granulado de estabilizador II caracterizado en el ejemplo 2 se moldean en una máquina de inyección (tipo: Arburg) discos 1 mm de gruesos (diámetro 5 cm) (temperatura de plástico: 240°C, temperatura de moldeo: 38°C). Los discos son monofásicamente homogéneos y completamente transparentes.

15

Los ejemplos 3 y 4 siguientes ilustrarán el efecto del concentrado de estabilizador en poliamida 6.

Ejemplo 3

20

100 kg de una poliamida 6,6 con un valor K de 71 (al 1 % en ácido sulfúrico concentrado) se mezclan a temperatura ambiente en un mezclador de fluidos con 1,350 kg de granulado del concentrado de estabilizador I del ejemplo 1. A continuación, se funde y se extruye la mezcla de granulado en un amasador de doble eje (tipo ZSK 53 de la casa Werner und Pfleiderer, Stuttgart) calentado a 270°C. El número de revoluciones ascendió a 150 por minuto, la descarga a 20 kg por hora. La mezcla extruida se granula, se seca y se elabora en probetas pequeñas normalizadas según DIN 53 453. El granulado

25

contiene 99 ppm de cobre y un 0,093 por ciento de yodo. Como propiedad mecánica característica para ensayar el comportamiento de envejecimiento (estabilidad dimensional bajo carga) se midió la resistencia al choque con taladro en probetas normalizadas, entalladas según DIN 53 453. Las probetas con las dimensiones 4 x 6 x 50 mm se proveen en el centro con un taladro de un diámetro de 3 mm y se almacenan al aire a 140°C así como a 170°C. Después de algunos días se toman por prueba de material 10 especímen y se determina la resistencia al choque con taladro tal y como se describe en "Kunststoffe" 57 (1967), pág. 825 - 828. Además se realizó una evaluación de color en las probetas recién moldeadas. Los resultados están resumidos en las tablas 3 y 4.

5

10

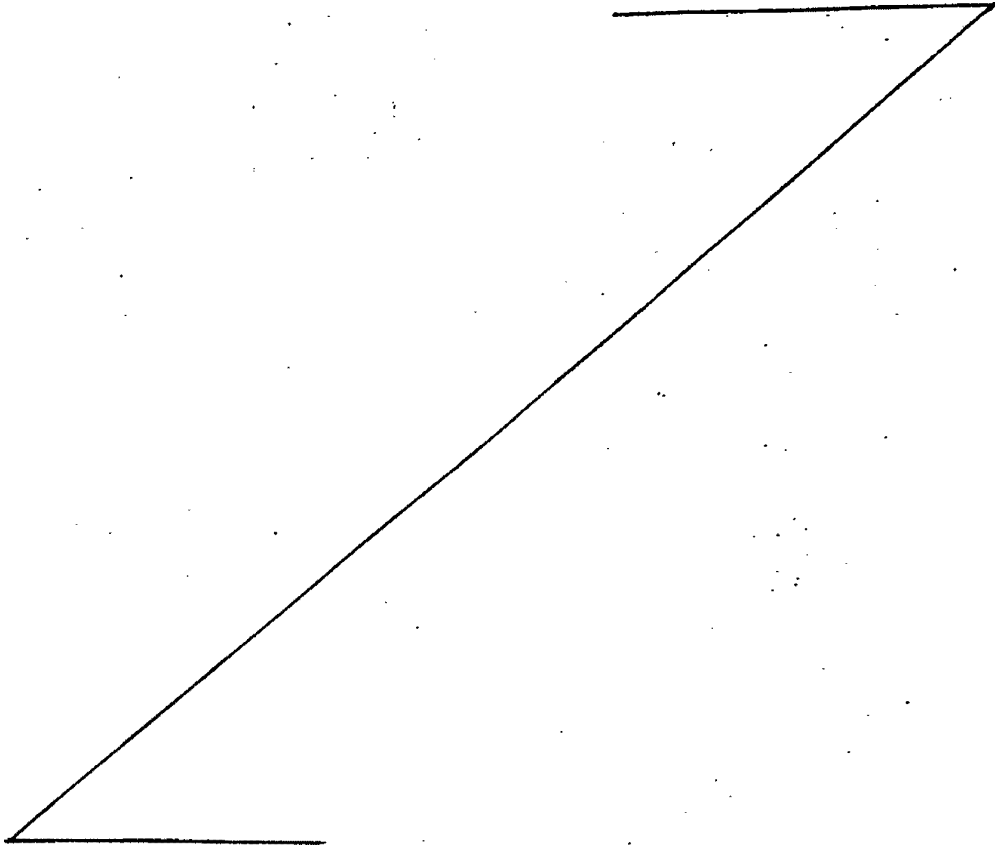


Tabla 3: compuestos de moldeo de poliamida 6,6 estabilizados según el ejemplo 3

estabilización	color propio de las probetas pequeñas normalizadas	resistencia al choque con taladro cm kp/cm ² después de almacenamiento a 170 ^o C al aire						
		0	1	6	9	13	17	20 días
ninguno	claro	66	2	1,1	-	-	-	-
según el ejemplo 3	casi como poliamida de partida	65	49	49	40	29	12	8

Tabla 4: compuestos de moldeo de poliamida 6,6 estabilizados según el ejemplo 3

estabilización	resistencia al choque con taladro cm kp/cm ² después de almacenamiento a 140 ^o C al aire						
	0	3	10	21	30	50	70 días
ninguno	66	2,4	1,1	-	-	-	-
según el ejemplo 3	65	58	63	48	47	35	23

Ejemplo 4

5 En una extrusora Reifenhäuser de 60 cm de diámetro (husillo de 3 zonas, 20 D, cabeza de pirola con ranura de 1 mm, 120 mm diámetro para poliamida 6 (valor K = 88) o bién distribuidor de espiral ER-W/E-PA con ranura de 1 mm, 120 mm diámetro para poliamida 6,6 (valor K = 90,4), se confeccionan a partir de diferentes mezclas unas láminas sopladas 18 - 20 μ m de gruesas. Las láminas se ensayan en cuanto a su resistencia térmica mediante templado y se someten, a continuación, al ensayo de tracción según la norma DIN 53 455 (alargamiento a la rotura a 200°C después de 1 hora no deajo del 100 %).

10 Además se evaluó la calidad de lámina. Los resultados se aprecian en la tabla 5 que sigue.

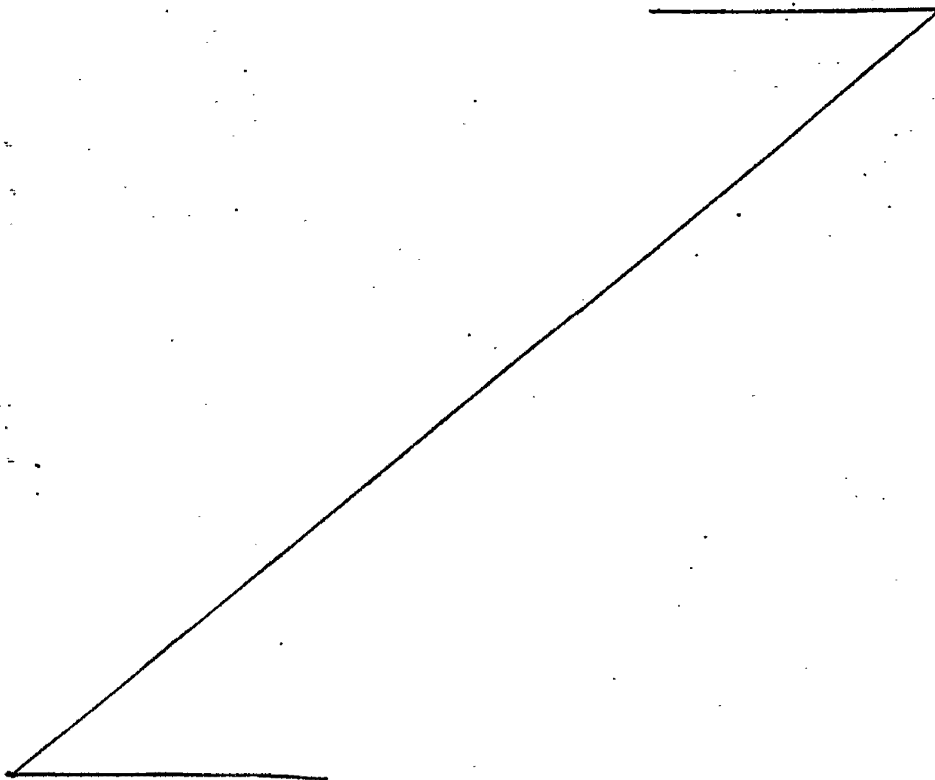


Tabla 5

denomina- ción	mezcla	valor K granulado (al 1% en ácido sul- fúrico conc.)	lámina	ensayo de trac- ción según DIN 53 455 (alargamiento a la rotura %)	almacenamiento de las pruebas de lámina a 200°C 0 h 1 h 2 h	evaluación visual (calificación para punti- tos de color)
I	poliamida 6	88,2	85,2	388	no puede medirse muy rígido	2
II	30 kg poli- amida 6 + 468 g con- centrado	-	85,7	374	291 304	2
III	30 kg poli- amida 6 + 936 g con- centrado	-	-	290	228 230	2
IV	poliamida 6,6	90,4	87	296	no puede medirse muy rígido	2

denomina- ción	mezcla	valor K granulado (al 1% en ácido sul- fúrico conc.)	lámina	ensayo de trac- ción según DIN 53 455 (alargamiento a la rotura %)			evaluación visual (califica- ción para puntitos de color)
				almacenamiento de las pruebas de lámina a 200 °C			
				0 h	1 h	2 h	
V	30 kg poli- amida 6,6 + 468 g con- centrado I	-	87,8	290	251	181	2
VI	30 kg poli- amida 6,6 + 936 g con- centrado I	-	-	247	185	184	3

Descrita suficientemente la naturaleza del inven-
to, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacer-
se constar que las disposiciones anteriormente indicadas son
susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren
su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para estabilizar poliamidas termoplás-
ticas con un valor K según Fikentscher, medido al 1% en ácido sulfú-
rico al 96%, de 67 a 95, que contiene en caso dado hasta 80 partes en
10 peso de cargas de efecto reformador y que pueden estar modificados
con hasta 15 partes en peso de copolimerizados a partir de etileno/
ácido acrílico o etileno/éster metílico del ácido acrílico o polite-
trafluoretileno, con yoduro de cobre (I) y haluro de alcalí, caracte-
rizado por las siguientes etapas: a) fundir granulado de poliamida con
15 un valor K según Fikentscher (1% en ácido sulfúrico) de 68 hasta 85,
b) agregar a 79 hasta 95% en peso de dicha fusión, 91 hasta 5% en peso
de una mezcla formada por yoduro de cobre (I) y yoduro de alcalí,
c) mezclar los componentes a 200°C hasta 300°C y después refrigerar,
con lo que se forma una disolución sólida homogénea, en la que la con-
centración de cobre está comprendida entre 0,3 y 1,2, en particular
20 0,5 y 0,9% en peso, referido al peso total de la disolución y la rela-
ción molar entre yoduro de cobre (I) y yoduro de alcalí está compendi-
da entre 1 y 11,5, preferentemente entre 1 y 4,2, y d) agregar a 100
partes en peso de la poliamida a estabilizar 0,3 hasta 7,1 en particu-
lar 1,1 hasta 1,7 partes en peso de la disolución homogénea sólida.

25 2.- Procedimiento para estabilizar poliamidas termoplás-
ticas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memo-
ria.

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

Madrid, 15 JUN 1977

BASF AKTIENGESELLSCHAFT.

