

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 442 245**

(51) Int. Cl.:

C08G 69/04 (2006.01)
C08K 5/5313 (2006.01)
C08K 5/3435 (2006.01)
C07F 9/6571 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.01.2010 E 10701319 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2013 EP 2382258**

(54) Título: **Poliamidas fotoestabilizadas y termoestabilizadas y procedimiento de fabricación asociado**

(30) Prioridad:

23.01.2009 DE 102009005967

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

10.02.2014

(73) Titular/es:

DOMO CAPRO LEUNA GMBH (100.0%)
Bau 3321 Am Haupttor
06234 Leuna, DE

(72) Inventor/es:

**MAIWALD, STEFFEN y
VEEVAETE, MAARTEN, DR.**

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 442 245 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Poliamidas fotoestabilizadas y termoestabilizadas y procedimiento de fabricación asociado

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere a las poliamidas cuya estabilidad ha mejorado por la acción de la luz y del calor. Además la invención hace referencia a un método para la fabricación de estas poliamidas así como a su utilización.

10 Es bien sabido que las poliamidas se deben proteger en la mayoría de aplicaciones de la acción termooxidativa así como de la influencia de la radiación, en particular de los rayos UV. Para ello existen una serie de estabilizadores determinados. Las lesiones en las poliamidas aparecen en particular cuando el tratamiento de los materiales tiene lugar a temperaturas muy elevadas y períodos de tratamiento moderadamente largos como, por ejemplo, en una extrusiónadora para hilatura o bien cuando los productos fabricados son expuestos a unas condiciones ambientales

15 especiales como, por ejemplo, el oxígeno del aire y una intensa luz solar. Se trata en particular de productos con una superficie específica extremadamente grande como las fibras de tejidos y alfombras, pero también puede tratarse de piezas fundidas por inyección y láminas, que se pueden fabricar asimismo a partir de poliamidas.

20 Los estabilizadores eficaces para reducir el efecto oxidativo/térmico así como para mejorar la resistencia frente a influencias perjudiciales ocasionadas por la luz se conocen desde hace tiempo. Se trata principalmente de compuestos con una estructura fenólica impidiada estéricamente o bien de aminas impidiadas estéricamente, las llamadas HALS, que según el objetivo de la aplicación se encuentran disponibles en distintas configuraciones y se encuentran en el mercado.

25 La estabilización de las poliamidas con este tipo de estabilizadores puede realizarse de distintas formas. Por un lado se pueden mezclar las sustancias con el polímero por extrusión, de manera que se presenten disueltas en el polímero y no enlazadas a la cadena polimérica. Por tanto éstas pueden migrar más o menos fácilmente de la estructura polimérica durante el tratamiento y durante el consumo, por dilución y lixiviación. Todo ello conduce a una reducción no deseada de la efectividad por empobrecimiento. Además la migración de las sustancias químicas procedentes del polímero, que por ejemplo en las fibras de la alfombra en unas condiciones climáticas cargadas o en una zona textil podría conducir a irritaciones cutáneas o sensibilizaciones, limita intensamente el campo de aplicación de estos materiales.

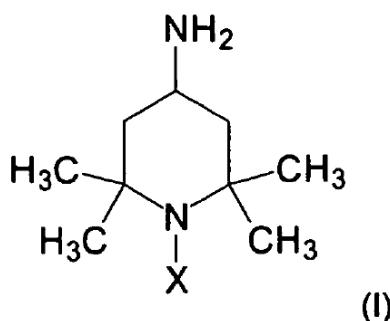
35 En otra configuración la termoestabilización y la fotoestabilización de las poliamidas se pueden realizar de manera que las sustancias estabilizadoras se añadan en forma de monómeros. Se prefiere en particular que la adición se lleve a cabo en una fase previa a la polimerización. Dependiendo del tipo de grupos terminales reactivos así como de la estabilidad térmica y de la hidrólisis de los compuestos empleados éstos pueden enlazarse a la cadena polimérica directamente y por tanto no migrar del polímero como las sustancias ahora disueltas. Sin embargo, el inconveniente de este modo de proceder es que en la fabricación de las poliamidas dominan unas condiciones de reacción muy drásticas como las temperaturas superiores a 250°C, normalmente en presencia de agua, y los tiempos de tratamiento relativamente largos delimitan considerablemente la gama de sustancias a emplear debido a su resistencia química.

45 Los derivados de 4-aminopiperidina han resultado ser especialmente adecuados. Estos se añaden a la mezcla de reacción durante la reacción de formación de las cadenas de poliamida en el reactor y conducen a poliamidas fotoestabilizados y termoestabilizados.

50 Así en el DE 197 45 099 A1 se ha descrito un procedimiento que utiliza la diamida del ácido bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperidilo)-4-isoftálico como fotoestabilizador y termoestabilizador. El compuesto es comercializado por Clariant bajo el nombre comercial de Nylostab S-EED. La buena estabilidad de la hidrólisis de ambos grupos de amidas existentes conduce, sin embargo, al inconveniente determinante de que el compuesto solamente se hidroliza parcialmente y en condiciones drásticas como largos períodos de tratamiento a presiones altas, en presencia de mucha agua, y por tanto solamente puede reaccionar en parte con la cadena polimérica. El empleo para la fabricación de poliamidas puede realizarse pues oportunamente en un procedimiento de dos etapas o bien en autoclave. El Nylostab S-EED no reaccionado se puede lixiviar incluso en la desmonomerización por extracción con agua caliente, lo que conduce a una carga del agua del extracto y a una disminución de la eficacia del estabilizador.

55 En la EP 07 599 53 se ha descrito un procedimiento para fabricar poliamidas estables a la luz y al calor, en el cual a la mezcla de polimerización se añaden compuestos de triacetonadiamina de fórmula general (I).

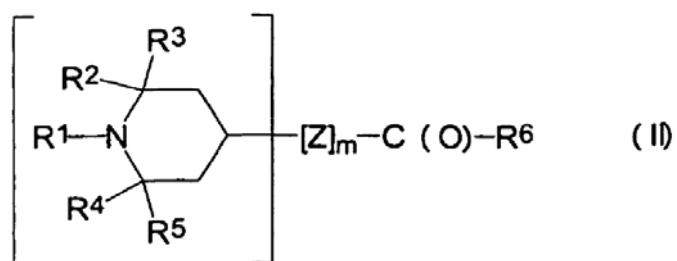
60



5 La triacetonadiamina se emplea preferiblemente junto con los ácidos dicarboxílicos. El grupo amino primario reacciona totalmente con los grupos carboxilo libres de la cadena polimérica formando amidas. La agrupación secundaria de aminas no es capaz de reaccionar en las circunstancias mencionadas con los grupos carboxilo para formar amidas, de manera que la triacetonadiamina además de la función de fotoestabilizador y termoestabilizador actúa como regulador de la cadena en la fabricación de las poliamidas.

10 10 La acción termoestabilizante y fotoestabilizante de los derivados de triacetonadiamina es algo limitada. Debido a sus longitudes de cadena el efecto regulador solamente se consigue en una ventana de concentraciones relativamente pequeña, puesto que para las concentraciones superiores los pesos relevantes técnicamente de las poliamidas resultantes ya no se pueden alcanzar. Para mejorar la fotoestabilización y la termoestabilización se tendrán que añadir otros compuestos que actúen sinergísticamente.

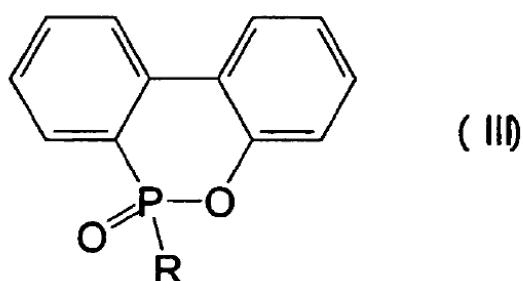
15 15 Así en la EP 1 053 272 B1 se ha descrito la utilización adicional de otro derivado de triacetonadiamina de fórmula general (II)



20 20 Al incrementar la concentración del grupo de triacetonadiamina al final de la cadena polimérica se ha podido detectar un incremento de la eficacia del estabilizador. Puesto que este tipo de compuesto posee también una acción estabilizante de la longitud de la cadena, el problema de la capacidad de empleo limitada no se resuelve.

25 25 Por ello el cometido de la invención consiste en hallar estabilizadores que en un procedimiento técnico de manejo simple den lugar a poliamidas, que presenten una fotoestabilidad y termoestabilidad claramente mejoradas. El procedimiento en marcha para fabricar dichas poliamidas debe superar los inconvenientes del modo de proceder actual y conducir a poliamidas con las propiedades deseadas.

30 30 Sorprendentemente se ha averiguado que la adición de pequeñas cantidades de una sustancia de fórmula general (III) puede mejorar considerablemente la fotoestabilidad y la termoestabilidad de las poliamidas obtenidas.



R puede tener el significado siguiente:

5 R = -COOH, -COOR¹, -NHR¹, -NCO, anhídrido,

R= C₃ hasta C₉ cicloalifático, que se sustituye opcionalmente por R² y/o R³

R= grupo bencilo, fenilo, naftenilo, que se sustituye opcionalmente por R² y/o R³

R= grupo alifático, R²-(CH₂)_n-CH-(CH₂)_m-R³, con n y m de 0 hasta 20, donde R² y R³ se pueden enlazar a cualquier átomo de carbono del hidrocarburo alifático sin que ello se limite a la posición terminal.

10 R¹= C₁ hasta C₂₀ alifático, C₄ hasta C₉ cicloalifático, bencilo, fenilo,

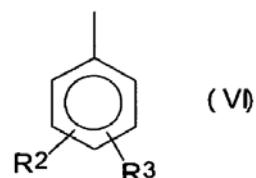
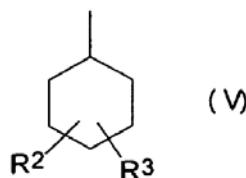
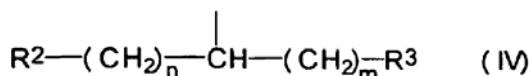
R² = -COOH, -COOR¹, -NHR¹, -NCO, anhídrido,

R³ = R²,

15 A excepción de los radicales del ácido butanodicarboxílico

El objeto de la invención son los procedimientos descritos en las reivindicaciones para la fabricación de poliamidas fotoestables y termoestables, la utilización de compuestos de fórmula general III, poliamidas termoestabilizadas y fotoestabilizadas, y las aplicaciones de las poliamidas termoestabilizadas y fotoestabilizadas.

20 En una configuración preferida R equivale a un radical hidrocarbonado alifático o cicloalifático con 3 -20 átomos de C o bien a un radical bencilo o fenilo, que contiene uno o varios grupos funcionales formado preferiblemente por dos amidas, como las descritas ates, enlazadas químicamente. A continuación algunos ejemplos de posibles configuraciones para R, aunque existen otras muchas posibilidades:



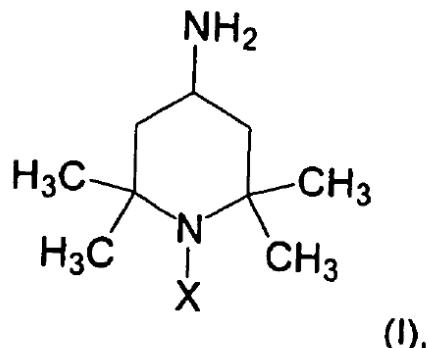
25 En la fórmula (IV) n y m pueden tener los valores entre 0 y 20, preferiblemente entre 1 y 9, de manera que la suma de los átomos de carbono en la cadena no ramificada se sitúe entre 1 y 15. La disposición representada en la fórmula (IV) de los grupos R² y R³ que forman la amida funcional no restringe sus posibilidades de colocación en la posición terminal sino que es solamente un ejemplo. Naturalmente los grupos funcionales R² y R³ que forman la amida, siempre que sea posible químicamente, pueden estar enlazados a cualquier otro átomo C de la cadena de carbonos.

30 30 Los grupos funcionales R² y R³ que forman la amida representados en las fórmulas (IV) hasta (VI) mostradas pueden ser iguales o diferentes. Los grupos funcionales R² y R³ que forman la amida que se van a emplear conforme a la invención son radicales de carboxilo -COOH, grupos éster -COOR¹, donde R¹ es un radical hidrocarbonado alifático con 1-20 átomos de C o bien un radical hidrocarbonado cicloalifático con 4 hasta 10 átomos de C, radicales bencilo o fenilo. Además R² y R³ pueden ser radicales amina -NHR¹, radicales anhídrido o isocianato -NCO.

35 35 El compuesto (III) añadido conforme a la invención se mezcla con los monómeros de partida o con la mezcla de reacción polimerizante. Dependiendo del número de grupos formadores de amidas funcionales, enlazadas químicamente este compuesto se enlazará químicamente a la cadena polimérica por su extremo o bien se distribuirá estadísticamente. Por lo tanto actuará como los aditivos convencionales que regulan el peso molecular en la fabricación de poliamidas, como los mono-y policarboxílicos o bien las aminas correspondientes como reguladores de la cadena.

40 45 De acuerdo con la invención se pueden añadir también combinaciones de dos o varios compuestos de la fórmula general (III) con grupos funcionales formadores de amidas, distintos o iguales, a los monómeros de partida o a la mezcla de reacción polimerizante. La elección de una combinación, por ejemplo de un compuesto de la estructura (III) con dos grupos carboxilo como grupos funcionales formadores de amidas ofrece al experto la posibilidad de una estabilización simple de los pesos moleculares medios deseados de la poliamida, independientes totalmente de la concentración requerida para la estabilización. El método conforme a la invención ofrece pues la ventaja de que la cantidad requerida de uno o varios compuestos del tipo estructural (III) para la estabilización se puede añadir a las sustancias de partida o a la mezcla de reacción polimerizante en una cantidad prácticamente ilimitada sin que se deba limitar a una cantidad máxima determinada debido a la acción reguladora de la longitud de la cadena.

Mediante el enlace químico de los compuestos del tipo estructural (III) a la cadena polimérica se obtienen poliamidas estabilizadas de forma inherente. En el método reivindicado se emplean uno o varios compuestos de la fórmula general (III) junto con uno o varios derivados de triacetonadiamina de fórmula general (I)



5

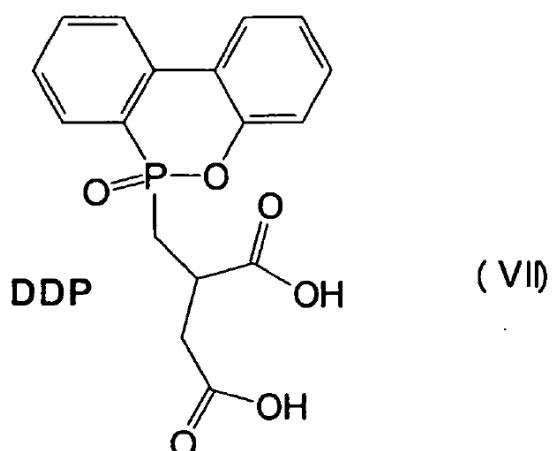
donde X corresponde a H, C₁ hasta C₂₀ desde el punto de vista alifático, y al grupo bencílo.

10 La utilización conforme a la invención de una combinación de ambos tipos de compuestos (I) y (III) para la estabilización conduce en comparación con el empleo único de uno o varios derivados de triacetonadiamina (I) como el fotoestabilizador y el termoestabilizador, a una mejoría clara de la fotoestabilidad y de la termoestabilidad de las poliamidas obtenidas, lo que se puede ver de forma espectacular en los ejemplos comparativos. La cantidad de estabilizador empleada puede ser elegida de forma aleatoria por el experto mediante la selección habilidosa de los grupos funcionales formadores de la amida del compuesto de fórmula general (III) o bien mediante el uso adicional de los comonómeros correspondientes, sin que se deba limitar a determinadas cantidades por la acción reguladora de los compuestos en la cadena. El grado de estabilización puede adaptarse por lo tanto directamente a los requisitos a menudo condicionados por el territorio y el empleo, en lo que se refiere a las influencias nocivas como el calor y la radiación rica en energía. Adicionalmente el procedimiento conforme a la invención tiene la ventaja de que todos los componentes del estabilizador empleados están enlazados químicamente al extremo de una cadena polimérica o bien se distribuyen estadísticamente por el interior de la cadena de poliamida, para que se reduzca el problema de la disminución de la calidad por la migración de los componentes del estabilizador del polímero y se protejan mejor las poliamidas frente a las influencias nocivas como el calor, el oxígeno y la luz.

15

20

25 La polimerización o policondensación de los monómeros de partida en presencia de compuestos del tipo estructural (III), por ejemplo, en presencia de ácido butanodicarboxílico (6-oxo-6H-dibenzo (1,2) oxa-fosforin-6-ilo) (VIII), conocido como DDP, se realiza preferiblemente según el método habitual para la fabricación de poliamidas.



30 La polimerización de la caprolactama a poliamida 6 en presencia de, por ejemplo, DDP o de otros compuestos del tipo estructural (III) se puede realizar según el procedimiento continuo descrito en DE 1495198 y DE 2558480 o bien de forma discontinua en un autoclave. La polimerización de mezclas de monómeros formadores de poliamidas o de sales preformadas en presencia de DDP o de otros compuestos del tipo estructural (III), por ejemplo, la sal AH en presencia de DDP, se puede describir o bien de forma discontinua como en los "procesos de polimerización págs..

424-467, Interscience, New York 1977" o bien de forma continua conforme a EP 129 196. Básicamente los monómeros de partida y los compuestos del tipo estructural (III) se pueden añadir al reactor por separado o bien como mezcla. Preferiblemente los compuestos del tipo estructural (III) se añaden al reactor disueltos en forma de mezcla con una parte de los monómeros de partida. Se prefiere especialmente el empleo de Caprolactama como disolvente para los compuestos del tipo estructural (III).

5 En una configuración preferida del procedimiento conforme a la invención se emplea la caprolactama como monómero, que tras la polimerización forma la poliamida 6.

10 En otra configuración preferida del método conforme a la invención se añade al monómero de partida en total un 0,02-1,5 % en moles de uno o varios compuestos del tipo estructural (III), preferiblemente el 0,03-0,4 % en moles DDP. Se ha constatado que los aditivos de DDP mejoran considerablemente la fotoestabilidad y la termoestabilidad de la poliamida obtenida incluso en concentraciones muy pequeñas. Estas cantidades se refieren al monómero de partida, preferiblemente a la caprolactama.

15 Si a la mezcla de reacción se añade uno o varios compuestos de triacetonadiamina del tipo estructural (I), se prefiere la triacetonadiamina (X=H). Las cantidades preferidas oscilan entre 0,03 y 0,8 % en moles, en particular entre 0,06 y 0,4 % en moles respecto al monómero de partida especialmente preferido, la Caprolactama. La adición al reactor puede realizarse por separado o como mezcla con los monómeros de partida y los compuestos del tipo estructural (III). De acuerdo con la invención es preferible la adición por separado según un programa cantidad /tiempo.

20 En otra configuración preferida del método conforme a la invención se añade a la mezcla de la polimerización al menos uno de los reguladores empleados habitualmente. Los reguladores de cadena adecuados son, por ejemplo, los ácidos monocarboxílicos como el ácido acético, ácido propiónico o ácido benzoico así como las aminas como, por ejemplo, la benzilamina. La elección de combinaciones de reguladores de la cadena y de las cantidades empleadas se rige por los requisitos establecidos de las propiedades del producto en lo que se refiere al número de grupos terminales amino y carboxilo y a la viscosidad deseada de la masa fundida de poliamida. El número de grupos terminales amino es por tanto decisivo para la capacidad de coloración de la poliamida, la viscosidad se ajusta conforme a las exigencias en la manipulación, por ejemplo en el hilado de fibras e hilos.

25

30

35

40

45

50

55

La mezcla de polimerización fabricada según el método conforme a la invención contiene preferiblemente además de los aditivos mencionados como los compuestos del tipo estructural (III) y del tipo estructural (I) así como uno o varios reguladores de la cadena, también ácidos dicarboxílicos o diaminas o mezclas o sales preformadas de ácidos dicarboxílicos y diaminas como, por ejemplo, la sal AH. Mediante la adición de ácidos dicarboxílicos o diaminas o de sus mezclas o sales se puede conseguir una mejoría de la resistencia de las fibras y de los hilos fabricados en la polimerización de la caprolactama a poliamida 6. Además puede mejorar de forma significativa la capacidad transformadora, en particular el rendimiento de la hilatura. Además de mejorar las propiedades del producto, las adiciones de ácidos dicarboxílicos y/o diaminas actúan como iniciadores para acelerar la velocidad de polimerización, lo que conduce a un acortamiento del tiempo de tratamiento en el reactor y con ello una reducción de las reacciones secundarias y de las lesiones resultantes en los productos en el proceso de fabricación.

Los ácidos dicarboxílicos que se añaden conforme a la invención se eligen preferiblemente entre: ácidos C₄-C₁₀ alcanodicarboxílicos como el ácido adipílico, ácido sebálico, ácido azelaínico o ácidos dodecadicarboxílicos o bien los ácidos C₅-C₈ cicloalcanodicarboxílicos como los ácidos dicarboxílicos de benzol y de naftalina, en particular el ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico, el ácido tereftálico e isoftálico. Estos se emplean preferiblemente en cantidades entre el 0,06 y el 0,6 % en moles, en especial del orden del 0,1-0,5 % en moles respecto al monómero de partida preferido, la caprolactama.

En otra configuración preferida del método conforme a la invención se lleva a cabo la polimerización o la policondensación en presencia de al menos un pigmento. Los pigmentos preferidos son el dióxido de titanio o los pigmentos orgánicos o inorgánicos que dan color. Los pigmentos se añaden al reactor en cantidades entre el 0 y el 5% en peso, preferiblemente entre el 0,02 y el 3% en peso. Se pueden introducir en el reactor por separado o junto con otras sustancias de partida.

La invención se aclara a través de los ejemplos siguientes

Ejemplo comparativo 1

En un autoclave de 30 litros inertizado con nitrógeno se calienta una mezcla de 16 kg de caprolactama fundida, 112 g de agua (0,7% en peso), 38,2 g (0,173 % en moles) de triacetonadiamina y 75,3 g (0,321 % en moles) de ácido tereftálico agitando durante 30 minutos a 265°C. La presión creada a consecuencia de la formación de vapor de agua va disminuyendo durante dos horas y la mezcla de polimerización se agita luego durante 5 horas a 265°C y a presión atmosférica. La masa fundida caliente del polímero se descarga en un baño de agua con ayuda de la

elevada presión del nitrógeno a través de una válvula de suelo. La poliamida obtenida es granulada, se extrae con agua caliente a 95°C y seguidamente se seca a 140°C en una corriente de nitrógeno. De la poliamida obtenida se averiguaron los valores característicos siguientes: LV rel. : 2,44; AEG: 43,2 mequ/kg; CEG:71,0 mequ/kg

5 **Ejemplo 1**

Realización de la polimerización, extracción y secado tal como se ha descrito en el ejemplo comparativo 1 utilizando la fórmula siguiente: 16 kg de caprolactama, 112 g de agua (0,7% en peso), 33,7 g (0,152% en moles) de triacetonadiamina, 38,5 g (0,164 % en moles) de ácido tereftálico y 74,8 g (0,152% en moles) de DDP.

10 De la poliamida obtenida se han averiguado los valores característicos siguientes: LV rel. 2,42; AEG:41,7 mequ/kg, CEG:70,5 mequ/kg

Ejemplo 2

15 Realización de la polimerización, extracción y secado tal como se ha descrito en el ejemplo comparativo 1 utilizando la fórmula siguiente: 16 kg de caprolactama, 112 g de agua (0,7% en peso), 33,7 g (0,152% en moles) de triacetonadiamina, 63,7 g (0,271 % en moles) de ácido tereftálico y 22,2 g (0,045% en moles) de DDP.

De la poliamida obtenida se han averiguado los valores característicos siguientes: LV rel. 2,44; AEG:44,5 mequ/kg, CEG:72,7 mequ/kg

20 **Ejemplo 3**

Realización de la polimerización, extracción y secado tal como se ha descrito en el ejemplo comparativo 1 utilizando la fórmula siguiente: 15 kg de caprolactama, 186 g de agua (1,24% en peso), 35,8 g (0,173% en moles) de triacetonadiamina, 38,5 g (0,175 % en moles) de ácido tereftálico, 25,7 g (0,117 % en moles) de ácido isoftálico, 20,8 g (0,045% en moles) de DDP y 40,5 g de dióxido de titanio.

25 De la poliamida obtenida se han averiguado los valores característicos siguientes: LV rel. 2,452; AEG:44,2 mequ/kg, CEG:70,8 mequ/kg

30 Los resultados de los ejemplos 1 hasta 3 demuestran la independencia de los valores característicos obtenidos de la concentración empleada en el componente estabilizador DDP. Aunque en el ejemplo 1 se ha empleado aproximadamente 3,4 veces la cantidad de componente estabilizador DDP en comparación con los ejemplos 2 y 3, los valores característicos obtenidos como LV rel., AEG y CEG son casi iguales en lo que se refiere a la desviación del error de medición. La ventaja decisiva se basa en que la cantidad de estabilizador a emplear se puede adaptar opcionalmente al grado requerido de estabilización, sin que tenga lugar una modificación de los parámetros decisivos para el empleo y el manejo. En los ejemplos siguientes se puede ver una mejoría muy clara de la fotoestabilidad y termoestabilidad de la poliamida mediante el empleo de una combinación de triacetonadiamina y DDP como estabilizadores en los ejemplos 1 y 2 en comparación con el ejemplo comparativo 1, en el cual se ha empleado únicamente la triacetonadiamina como componente estabilizador.

40 **Ejemplo 4**

45 Los granulados de poliamida obtenidos en el ejemplo comparativo 1, el ejemplo 1 y el ejemplo 2 se hilaban utilizando un equipo hilador del producto fundido de Fa. Fourné en unas condiciones únicas, indicadas a continuación: temperatura de fusión 275°C, rendimiento 22,4 g/min, velocidad de tracción 1000 m/min, hilera 12 orificios 300 µm, UD = 2, filtro 40-45 µm. La comparación de los parámetros de los materiales antes y después del hilado sirve como medida de la estabilización termooxidante de la poliamida. Los resultados se resumen en la tabla 1.

Tabla 1: Parámetros de los materiales de la poliamida antes y después del hilado en unas condiciones determinadas

Parámetro	Ejemplo comparativo 1		Ejemplo 1		Ejemplo 2	
	Granulado	Hilo	Granulado	Hilo	Granulado	Hilo
LV rel.	2,44	2,38	2,42	2,41	2,44	2,42
AEG (mequ/kg)	43,2	38,7	41,7	42,2	44,5	43,4
CEG (mequ/kg)	71,0	72,2	70,5	70,0	72,2	72,0

50 Los ejemplos en la tabla 1 prueban o documentan el comportamiento termooxidativo mejorado de las poliamidas fabricadas conforme a la invención en los ejemplos 1 y 2 en comparación con el material del ejemplo comparativo 1, en el cual se ha empleado solo triacetonadiamina como estabilizador. Mediante la disgregación termooxidativa claramente reducida de los polímeros en la extrusión para hilatura pueden mejorar las propiedades del tratamiento en el proceso de hilatura. Además las poliamidas conforme a la invención debido a la mayor constancia del número de grupos terminales amino durante el proceso de hilatura, ofrecen un comportamiento en la tinción muy mejorado si se compara con el de la tecnología actual.

Ejemplo 5

Las poliamidas del ejemplo comparativo 1 así como de los ejemplos 1 y 2 se hilaban tal como se describe en el ejemplo 3 y después de 48 horas de acondicionamiento en un dispositivo de estiramiento de Fa. Vlckers – Zimmer en unas condiciones de estiramiento distintas, se estiraban de tal manera que se obtenían hilos con unidades de hilo elemental de 7 y 10 dtex. Para averiguar la fotoestabilidad se irradiaban los hilos en un Xenotester durante 50 y 200 horas, de manera que tanto antes como también después de la irradiación se averiguaban las resistencias de los hilos. Los resultados obtenidos se recogen en las tablas 2 y 3.

10

Tabla 2: Determinación de la resistencia residual de los hilos tras un xenotest de 50 horas

Material	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo 1		Ejemplo 2	
Valor hilo elemental (dtex)	7	10	7	10	7
Resistencia residual (%)	79,9	84,6	87,3	88,1	84,1
					84,8

Tabla 3: Determinación de la resistencia residual de los hilos tras un xenotest de 200 horas

Material	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo 1		Ejemplo 2	
Valor hilo elemental (dtex)	7	10	7	10	7
Resistencia residual (%)	61,6	68,9	85,8	83,4	83,5
					76,9

15

Los ejemplos en las tablas 2 y 3 prueban o documentan claramente la mejora en la fotoestabilidad de las poliamidas conforme a la invención en comparación con la tecnología actual, gracias a la evidente elevada resistencia residual de los hilos irradiados en el xenotest. En particular con el material del ejemplo 2 resulta evidente que la combinación conforme a la invención de DDP y triacetonadiamina incluso si se utilizan cantidades muy reducidas de DDP ofrece una protección clara frente a los daños causados por la luz, y mejor que la de los estabilizadores de la tecnología actual.

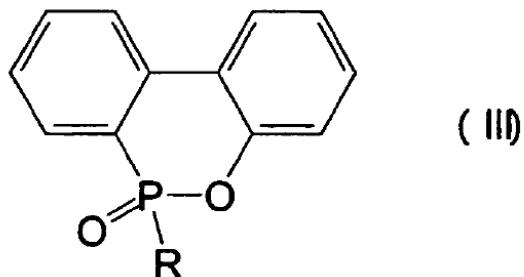
20

Las poliamidas que se fabrican conforme a la invención han resultado ser adecuadas para la fabricación de hilos, fibras o láminas. Se pueden emplear en los procedimientos para fabricar fibras e hilos a base de poliamida 6 mediante la hilatura de la masa fundida. Además la invención comprende la utilización de hilos fabricados a partir de la poliamida que se obtiene conforme a la invención, para la fabricación de tejidos y fibras así como las fibras y los tejidos que se obtienen mediante este uso.

25

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la fabricación de poliamidas fotoestabilizadas y termoestabilizadas mediante la polimerización o policondensación de monómeros, que se caracteriza por que una mezcla de uno o varios compuestos de fórmula general III



10 donde R tiene el significado siguiente:

R =

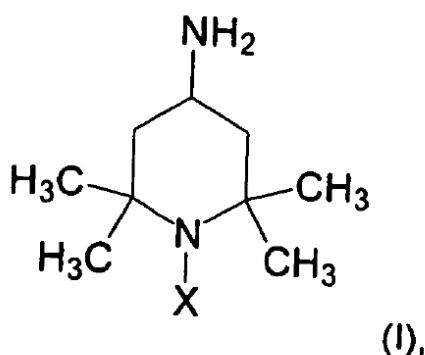
- COOH, -COOR¹, -NHR¹, -NCO, anhídrido,
- C₃ hasta C₉ cicloalifático, que se sustituye opcionalmente por R² y/o R³
- Grupo bencilo, fenilo, naftenilo, que se sustituye opcionalmente por R² y/o R³
- Grupo alifático, R²-(CH₂)_n-CH-(CH₂)_m-R³, con n y m de 0 hasta 20, donde R² y R³ se pueden enlazar a cualquier átomo de carbono del hidrocarburo alifático sin que ello se limite a la posición terminal

15 R¹ = C₁ hasta C₂₀ alifático, C₄ hasta C₉ cicloalifático, bencilo, fenilo,

20 R² = -COOH, -COOR¹, -NHR¹, -NCO, anhídrido,

R³ = R²,

a excepción de los radicales del ácido butanodicarboxílico,
y uno o varios compuestos de la fórmula general I



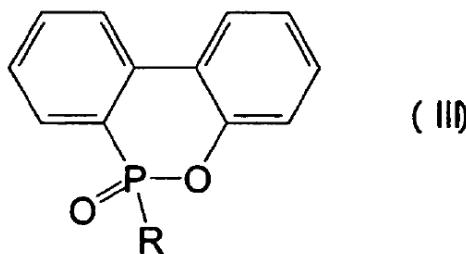
25

donde X equivale a H, C₁ hasta C₂₀ alifático o bencilo, se añade a la mezcla de reacción.

30 2. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, que se caracteriza por que una mezcla de compuestos de la fórmula general III se añade en un proceso de una o dos etapas, que transcurre de forma continua, en un reactor continuo con exclusión del oxígeno atmosférico a una temperatura de 240 hasta 300°C a la solución de reacción .

35 3. Procedimiento para la fabricación de poliamidas fotoestables y termoestables conforme a la reivindicación 1, que se caracteriza por que una mezcla de compuestos de fórmulas generales I y III se añade en un procedimiento discontinuo.

4. Utilización de compuestos de la fórmula general III



donde R tiene el significado siguiente:

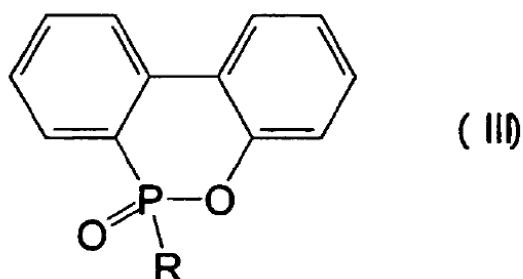
5 R =
 - COOH, -COOR¹, -NHR¹, -NCO, anhídrido,
 - C₃ hasta C₉ cicloalifático, que se sustituye opcionalmente por R² y/o R³
 - Grupo bencilo, fenilo, naftenilo, que se sustituye opcionalmente por R² y/o R³
 - Grupo alifático, R²-(CH₂)_n-CH-(CH₂)_m-R³, con n y m de 0 hasta 20, donde R² y R³ se pueden enlazar a
 10 cualquier átomo de carbono del hidrocarburo alifático sin que ello se limite a la posición terminal

R¹ = C₁ hasta C₂₀ alifático, C₄ hasta C₉ cicloalifático, bencilo, fenilo,
 R² = -COOH, -COOR¹, -NHR¹, -NCO, anhídrido,

R³ = R²,

15 a excepción de los radicales del ácido butanodicarboxílico,
 en cualquier mezcla como fotoestabilizadores y termoestabilizadores para poliamidas.

5. Utilización de compuestos de la fórmula general III



20

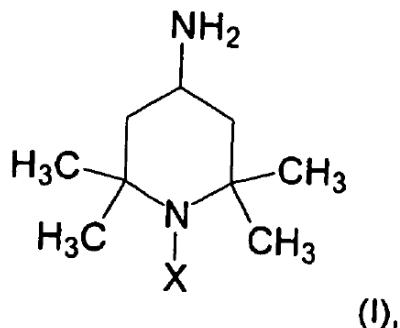
donde R tiene el significado siguiente:

25 R =
 - COOH, -COOR¹, -NHR¹, -NCO, anhídrido,
 - C₃ hasta C₉ cicloalifático, que se sustituye opcionalmente por R² y/o R³
 - Grupo bencilo, fenilo, naftenilo, que se sustituye opcionalmente por R² y/o R³
 - Grupo alifático, R²-(CH₂)_n-CH-(CH₂)_m-R³, con n y m de 0 hasta 20, donde R² y R³ se pueden enlazar a
 30 cualquier átomo de carbono del hidrocarburo alifático sin que ello se limite a la posición terminal

R¹ = C₁ hasta C₂₀ alifático, C₄ hasta C₉ cicloalifático, bencilo, fenilo,
 R² = -COOH, -COOR¹, -NHR¹, -NCO, anhídrido,

R³ = R²,

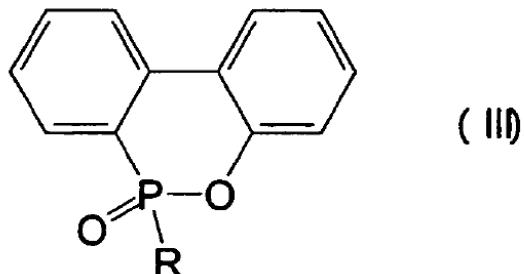
35 a excepción de los radicales del ácido butanodicarboxílico,
 en combinación con compuestos de la fórmula general I



donde X equivale a H, C₁ hasta C₂₀ (alifático) o bencilo, en un procedimiento para la fabricación de poliamidas fotoestabilizadas y termoestabilizadas.

5

6. Poliamidas fotoestabilizadas y termoestabilizadas, que se caracterizan por que se incorporan al proceso de fabricación como estabilizadores los compuestos de la fórmula general III



10 donde R tiene el significado siguiente:

R =

- COOH, -COOR¹, -NHR¹, -NCO, anhídrido,

- C₃ hasta C₉ cicloalifático, que se sustituye opcionalmente por R² y/o R³

15

- Grupo bencilo, fenilo, naftenilo, que se sustituye opcionalmente por R² y/o R³

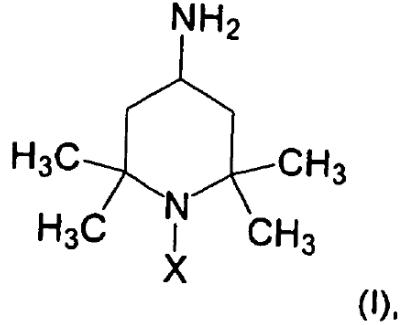
- Grupo alifático, R²-(CH₂)_n-CH-(CH₂)_m-R³, con n y m de 0 hasta 20, donde R² y R³ se pueden enlazar a cualquier átomo de carbono del hidrocarburo alifático sin que ello se limite a la posición terminal

20 R¹ = C₁ hasta C₂₀ alifático, C₄ hasta C₉ cicloalifático, bencilo, fenilo,

R² = -COOH, -COOR¹, -NHR¹, -NCO, anhídrido,

R³ = R²,

a excepción de los radicales del ácido butanodicarboxílico,
en combinación con los compuestos de la fórmula general I



25

donde X equivale a H, C₁ hasta C₂₀ (alifático) o bencilo, y se añaden ácidos monocarboxílicos y aminas al igual que ácidos dicarboxílicos y diaminas en una cantidad inferior.

7. Poliamidas fotoestabilizadas y termoestabilizadas conforme a la reivindicación 6, que se caracterizan por que se añaden pigmentos durante el proceso de fabricación.
- 5 8. Utilización de poliamidas fotoestabilizadas y termoestabilizadas conforme a la reivindicación 6 ó 7 como sustancias de partida para la fabricación de fibras, hilos, láminas mediante la hilatura de la masa fundida y su transformado en tejidos.