

AÑO 1.959

Expediente núm.



246398

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

246398

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INVENCIÓN** por 20 años, en España

a favor de

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionalidad

Alemana domiciliado en **LEVERKUSEN (Alemania)**

calle de núm.

por:

Procedimiento para la obtención de poliamidas, partiendo de lactamos cíclicos, en forma de perlas"

Nº 11945

Agente Sr. Fernandez Candelas.



38 Enc

246398

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de:
FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
de nacionalidad alemana, domiciliada en
LEVERKUSEN (Alemania); por: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIAMIDAS, PARTIENDO DE LACTAMOS CICLICOS, EN FORMA DE PERLAS".

— oo0000oo —

Para convertir en cuerpos moldeados las poliamidas obtenidas de lactamos cíclicos, no se elaboran en la mayoría de los casos directamente las masas viscosas fundidas poliamídicas obtenidas en la preparación, sino que éstas desde el
5 autoclave de polimerización se hilan en forma de una banda o de un pincel y la banda o el pincel se convierte luego en un granulado mediante despedazamiento o división. El granulado se puede lavar con agua para eliminar el lactamo monómero



10 todavía existente, y después secarlo. El granulado puede ya almacenarse y trasportarse y, según convenga para su ulterior elaboración, trabajarse en cuerpos moldeados mediante fusión con la máquina de fundición inyectada o trabajarse en fibras, cerdas, películas, cuerpos u hojas sopladas con el extrusor.

15 El presente invento permite realizar la obtención de poliamidas partiendo de lactamos cíclicos de tal modo que se obtenga directamente en la forma de perlas, adecuada para conservarlas, transportarlas y elaborarlas ulteriormente, de tal suerte que se suprima todo hilado especial en cordones
20 o alambres y el corte o despedazamiento de los alambres o cordones.

El procedimiento según el invento consiste en suspender los lactamos cíclicos polimerizables en líquidos o masas fundidas inertes, en los que los lactamos a la temperatura de polimerización situada por encima del punto de
25 fusión de los mismos, pero inferior al punto de reblandecimiento de las poliamidas, no son solubles o solo poco; en agregar los catalizadores conocidos y dado el caso aceleradores y medios auxiliares dispersores; en poner la mezcla a
30 temperaturas de polimerización dentro del campo señalado y en separar el polimerizado después de terminada la polimerización y dado el caso lavarlo y secarlo del modo conocido.

De esta forma la mayor parte del lactamo polimerizado se obtiene en forma de bolas uniformes, más o menos bien
35 conformadas, que, por ejemplo mediante decantación o filtración, pueden separarse fácilmente del medio de suspensión. Las perlas así obtenidas, dado el caso después de lavadas con



246398

8 ENE

40 agua y de secadas, se prestan sin más para elaborarse con los medios auxiliares ordinarios, como prensas helicoidales, máquinas para fundición inyectada, extrusores, etc.

45 Como ya se ha indicado, la polimerización de los lactamos tiene lugar en el nuevo procedimiento a una temperatura superior al punto en fusión de los lactantes, pero inferior al punto de reblandecimiento de las poliamidas de ellos originadas. El que la polimerización de estos lactamos pueda realizarse a tales temperaturas es ciertamente ya conocido, pero esta condición de la reacción solo se ha aplicado hasta ahora en la polimerización en bloque. En el presente procedimiento la polimerización comienza preferentemente a temperaturas solo un poco superiores al punto de fusión del lactamo, y se elevan al progresar la polimerización, así por ejemplo en el decurso de unas 1-5 horas, por ejemplo a 100-150°. Las temperaturas mantenidas al comienzo y en el desarrollo de la polimerización influyen sobre el tamaño de las perlas obtenidas. Cuanto mayor es la temperatura elegida 55 tanto más fino es el grano del polimerizado.

60 Para dividir bien los lactamos fundidos en el medio de suspensión conviene en general agitar bien la mezcla. También la velocidad de agitación influye en el tamaño de las perlas. Cuanto más lentamente se agita tanto mayores resultan las perlas. Por el contrario la velocidad de agitación solo influye un poco en el rendimiento de perlas poliamídicas.

65 Como lactamos para el presente procedimiento pueden emplearse todos los conocidos para la producción de poliamidas, particularmente el ϵ -caprolactamo, los ϵ -metilcaprolactamos, el lactamo del ácido ω -aminoenántico y el del ácido ω -aminoun



246398

decanoico.

70 Como líquidos o masas fundidas orgánicos inertes, que no disuelven o solo poco en caliente a los lactamos, se emplean preferentemente hidrocarburos alifáticos saturados de cadena larga o sus mezclas industriales o tambien sus mezclas con disolventes. Citaremos especialmente por ejemplo los aceites de parafina y las parafinas de punto de solidificación medio y algo elevado. Tambien el aceite de silicona es muy adecuado. Estas sustancias disuelven por ejemplo el ϵ -caprolactamo todavía suficientemente poco a temperaturas de unos 100° y por eso se prestan para nuestro procedimiento.

80 La concentración de los lactamos que se han de polimerizar en tales medios de suspensión, puede variar dentro de amplios límites. Son por ejemplo buenas concentraciones las situadas entre unos 15 y unos 60%.

85 Como catalizadores se emplean particularmente sustancias alcalinas, como metales alcalinos, hidruros alcalinos y alcalinotérreos, carbonatos alcalinos y sales alcalinas de fenoles o ácidos carboxílicos.

90 Entre los aceleradores que dado el caso habría tambien que emplear, señalaremos a título de ejemplo los isocianatos, carbodiimidas y cianimidias. Sin embargo, se prestan también para el presente procedimiento otras muchas combinaciones adecuadas de catalizadores y aceleradores.

95 Para impedir que la poliamina originada en la polimerización se reuna en pelotones algo grandes o se adhiera firmemente a la pared del recipiente de reacción, se puede,

2 4 6 3 9 8



como ya se ha indicado, agregar convenientemente medios auxiliares dispersores. Como tales actúan particularmente sustancias orgánicas sólidas finamente diluidas e indiferentes a los catalizadores y aceleradores, y que no se disuelvan en el medio de suspensión. Lo mejor para esto son los polvos de poliamidas de la misma clase que la poliamida que se ha de obtener en forma de perlas. De esta manera se llega al fin perseguido sin emplear sustancias extrañas que después de terminada la polimerización se hayan de eliminar dado el caso nuevamente de la poliamida. Como en el presente procedimiento se obtiene por regla general cierta porción de las poliamidas en forma de un polvo más o menos fino, es lo más conveniente incorporar de antemano a toda nueva carga cierta cantidad del polvo de poliamida obtenido como producto secundario en una carga u operación precedente.

Al agregar pigmentos a la mezcla de partida, por ejemplo hollín o bióxido de titanio, los pigmentos quedan embutidos en las perlas originadas de poliamida.

Para la elaboración de la mezcla de reacción se recomienda por regla general filtrar la mezcla. Después de secar las perlas poliamidicas así separadas, el polvo poliamidico que generalmente se obtiene al mismo tiempo en pequeñas cantidades, se separa por tamizado. El filtrado contiene todavía por regla general algo de lactamo monómero, el cual puede introducirse nuevamente en la siguiente polimerización.

EJEMPLO 1

100 g de caprolactamo, 200 g. de mezcla hidrogenada de kogasina de Kp. 10 = 70-105² y 5 g de polvo de ácido

246398



125 poliaminocaprónico (tamaño de los granos $< 300 \mu$) se ca-
lienta en un matraz de tres bocas de 500 cm^3 , bien limpio,
con termómetro, agitador y refrigerante descendente. Con el
vacío de la trompa se destilan 54 g de mezcla hidrogenada
de kogasina para eliminar los restos de humedad todavía
130 existentes. Después de agregar 300 mg de sodio y 2 cm^3 de
isocianato de fenilo, se mantiene la mezcla durante una ho-
ra a 80° , luego en el decurso de media hora a 100° , después
en el decurso de otra media hora se pone a 110° y se mantie-
ne durante 45 minutos a esta temperatura. La mezcla se fil-
tra caliente. El precipitado, 62 g de poliamida humedecida,
se seca al vacío a 130° . Los 54 g obtenidos de polvo seco
135 se componen de 45 g de perlas de poliamida con un diámetro
de prxte. 1 mm, y de 9 g de polvo de poliamida con un ta-
maño de los granos de $< 300 \mu$. De las perlas de poliami-
da pueden obtenerse hilos estirables después de fundidos.

EJEMPLO 2

140 50 g de caprolactamo, 200 g de una mezcla de ko-
gasina hidrogenada, 5 g de polvo de ácido poliaminocapróni-
co (tamaño de los granos $< 300 \mu$) y 0,5 g de hollín se po-
limerizan del modo descrito en el ejemplo 1 agregando 150 mg
de sodio y $0,5 \text{ cm}^3$ de isocianato de n-butilo. Se obtienen
20 g de poliamida seca pigmentada de negro, de ellos 16 g
145 como perlas con un diámetro de prxte. 1 mm y 4 g como pol-
vo con un tamaño en los granos $< 300 \mu$.

EJEMPLO 3

70 g de caprolactamo, 150 g de parafina con 42°
de punto de solidificación y 5 g de polvo del ácido

2 4 6 3 9 8



3 8 ENE

150 poliaminocaprónico (tamaño de los granos $< 300 \mu$) se calientan en el aparato descrito en el ejemplo 1. Al vacío de la trompa hidráulica se destilan 22 g de caprolactamo para eliminar los residuos de humedad todavía existentes. Después de agregar 150 mg de sodio, se mantiene la temperatura durante una hora a 130° , se enfría luego a 80° y a
155 esta temperatura se agrega 1 cm^3 de isocianato de fenilo, se mantiene a 80° la temperatura durante 2 horas y luego se eleva a 130° en el decurso de hora y media. La mezcla de reacción se separa en caliente por aspiración, se lava con
160 ciclohexano el precipitado, una mezcla de poliamida en forma de perlas y de polvo. Después de lavar con agua y secar, se obtienen 16 g de perlas con un diámetro de unos 2 mm y 2,5 g de polvo con un tamaño de los granos $< 300 \mu$.

EJEMPLO 4

165 120 g de caprolactamo y 1 g de talco con medio auxiliar de dispersión, se calientan en un matraz de 500 cm^3 de 3 bocas con termómetro, agitador, tubo para la introducción de nitrógeno y refrigerante descendente y de ellos se separan por destilación unos 20 g de lactamo al vacío (20 mm Hg) para eliminar las cantidades residuales de humedad. Después de enfriar a 80° en corriente de nitrógeno, se
170 agregan 2,09 mol % de potasio. Después de breve tiempo, unos 10 a 15 minutos, se termina la formación de la combinación del lactamo y potasio. Luego, como medio de suspensión, se agregan 200 g de aceite de silicona manteniendo la temperatura a 80° . Después se efectúa la adición de 0,25
175 ml de diisocianato de hexametileno como acelerador. La temperatura se eleva a 110° . Después de unos 5 minutos se



3 B ENC

inicia la reacción y conduce a la formación de perlas. Después de 3 horas se interrumpe el ensayo. El rendimiento en poliamida, referido al lactamo puesto de antemano, es de 180 99%, y de este el 90% de perlas. La viscosidad relativa de las perlas en disolución al 1% en cresol es de 4,52 a 25°.

EJEMPLO 5

Se trabaja como en el ejemplo 4, pero sin medio auxiliar de dispersión. Además solo se emplea 1,78 mol % de 185 potasio, y 0,25 ml de isocianato de fenilo y 0,25 ml de diisocianato de hexametileno como acelerador. El rendimiento en poliamida es de 97% y de éste, el 60% en perlas. La viscosidad relativa en disolución al 1% de cresol es de 3,33 a 25°.

----- N O T A -----

190 Se reivindica como nuevo y de propia invención.
1.- Procedimiento para la obtención de poliamidas
partiendo de lactamos cíclicos, en forma de perlas, caracterizado porque lactamos cíclicos monómeros polimerizables se suspenden en líquidos o masas fundidas inertes en los
195 que los lactamos no son solubles o solo poco a la temperatura de polimerización, superior al punto de fusión de los lactantes pero inferior al punto de reblandecimiento de las poliamidas; se agregan catalizadores conocidos de la polimerización y dado el caso aceleradores y medios dispersores
200 auxiliares; se pone la mezcla a temperaturas de polimeriza-

246398



8 ENE

ción dentro del campo antes citado y después de terminada la polimerización, se separa la poliamida y dado el caso se lava y se seca.

205 2.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque como medios de suspensión se emplean hidrocarburos alifáticos saturados de cadena larga o sus mezclas industriales.

210 3.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque como medio de suspensión se emplea aceite de silicona.

4.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1 ó 2, caracterizado porque como medio auxiliar de dispersión se emplean poliamidas en forma de polvo, preferentemente las mismas poliamidas que se han de producir.

215 5.- PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIAMIDAS, PARTIENDO DE LACTAMOS CICLICOS, EN FORMA DE PERLAS.

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva que consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 8 ENE 1959

Caro Juan