

252477

P.- 10.784

CE 165

- 6 NOV. 1959

- 6 NOV



252477

DECLARACION DESCRIPTIVA  
 para solicitar  
 LA FERIA DE INVENCIÓN  
 en  
 SUÍZA  
 por VEINTE años

nombre de HEVLENA A.G. FÜR FORSCHUNG UND FABRIKATION, entidad suiza, establecida en Welscher 16, Zurich, Suiza, por: "UN PROCESAMIENTO PARA LA FAMILIARIZACIÓN DE POLIAMIDAS"

La fabricación de poliamidas de alto peso molecular a partir de lactamas, tales como por ejemplo, la  $\epsilon$ -caprolactama, etc., se realiza técnicamente, como es sabido, calentando las lactamas en presencia de agua o de iones disociados de agua, a temperaturas superiores a las del punto de fusión de la poliamida deseada. Este proceso dura generalmente 5 10 - 20 horas. Es bien conocido, el que pueden conseguirse productos de elevado peso molecular ya en el caso de pocos minutos, si se calientan las lactamas correspondientes, deshidratadas y en presencia de compuestos de reacción química, tales como el hidróxido sódico, el carbonato sódico, el carbonato potásico, el hidruro de litio, etc., así como, especial-

252477

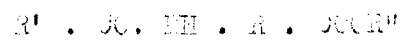
6 NO



lento, de la sal sódica de la lactato a otras lactamas.  
 También los compuestos organosilícicos son apropiados para  
 este fin. Los polisilidos formados de acuerdo con este procedi-  
 miento, empero, son poco apropiados para fabricar a partir  
 5 de ellas materias sintéticas, fibras, láninas, etc., ya que no  
 son estables en cuanto a viscosidad, es decir, que su viscosi-  
 dad de fusión, y con ello su peso molecular, se van sometidos  
 en breve tiempo a grandes oscilaciones. Así por ejemplo el  
 generalmente muy elevado peso molecular conseguido al cabo de  
 10 10 - 15 minutos, disminuye en el transcurso de media hora bas-  
 tante aproximadamente la mitad, y sigue decreciendo todavía cons-  
 tantemente a partir de dicho momento, de modo que si siguiera  
 el cabo de 50 a 100 horas, se obtiene una viscosidad de fusión  
 constante.

15 Se ha descubierto ahora, que puede evitarse este in-  
 conversión de la polimerización rápida, al mismo tiempo que  
 se conserven las ventajas de la misma, si para la polimerización  
 rápida de lactamas anhídridas, se emplea además del iniciador de  
 la polimerización, un éster del ácido monocarboxílico  
 20 en calidad de co-catalizador.

Estos tienen la fórmula general



25 En esta fórmula general significa R un radical diva-  
 lente alifático, aromático o hidroaromático, mientras que R'  
 y R'' son radicales alifáticos, aromáticos y heterocíclicos;  
 así como en general pueden ser componentes de ácidos carboní-  
 licos o alternativamente de alcoholes.

30 Según se elija la temperatura de la reacción y el con-  
 tenido de iniciador y co-catalizador, se obtiene en pocos mi-  
 nutos un polimerizado, cuya viscosidad, alcanzada al cabo de

252477

- 6 N



este tiempo, permanece invariable prácticamente, incluso después de haber ocurrido muchas horas. A este particular, un aumento de la temperatura hace que se llegue más rápidamente a la viscosidad de fusión deseada, mientras que la cantidad de iniciador y co-catalizadores influyen, principalmente, sobre la viscosidad final.

La adición de los co-catalizadores puede realizarse poco después de agregarse el iniciador o al mismo tiempo que éste, si bien es conveniente hacerlo por etapas, es decir, que se puede por ejemplo agregar el éster del ácido succínico y de antelación a la reacción que se va a emplear. El co-catalizador se emplea ventajosamente en cantidades equivale a las del iniciador.

Los ésteres de ácido monocarboxílico empleados, pueden tener carácter no polar, contener puentes de oxígeno e hidrógeno, así como enlaces terciarios, ester sustituidos, etc. Como ejemplos de compuestos efectivos, citaremos los siguientes: el éster benzílico del ácido succinil- $\epsilon$ -vinilpróico, el éster etílico del ácido succinil- $\omega$ -alílico, el éster etílico del ácido propionil- $\alpha$ -vinilbutárico, el éster metílico del ácido *p*-hexilrotoluil- $\epsilon$ -vino- $\alpha$ -metilpróico, el éster metílico del ácido succinil- $\rho$ -vinobenzóico, etc.

El efecto sorprendente de los ésteres del ácido monocarboxílico se desprende el resultado de la tabla siguiente, en la que se han enfrentado entre sí los curtos de la polimerización de diversas polimerizaciones rápidas de  $\epsilon$ -caprolactona, las cuales son completamente idénticas.

252477



- 6 NOV

Grado de polimerización (P<sub>w</sub>)

Temperatura (minutos)	1/200 de l de lactosa soluble por l de lactosa (sin coagular)	1/200 de l de lactosa soluble 1/200 de l de éster estérico del ácido benzil láctico por l de lactosa	1/300 de l de lactosa soluble 1/300 de l de éster estérico del ácido benzil láctico por l de lactosa
10	237	150	275
30	406	162	274
60	385	160	290
10	180	237	270
300	214	155	272

Valores absolutos de P<sub>w</sub> no obtenidos al emplear ω -ácido-ε- lactato. Si se emplea por ejemplo, compuestos de Grignard, tales como CH<sub>3</sub>MgI<sub>3</sub>, en calidad de iniciador para la polimerización rápida, entonces el curso del grado de polimerización, una vez alcanzada la transformación más posible, es todavía más uniforme, ya que los compuestos de Grignard por sí solos provocan oscilaciones menos fuertes.

El curso de la inversión será ilustrado a continuación en base de algunos ejemplos:

Ejemplo 1.

Un mescla de 113 g de ε -caprolactona absolutamente seca y 0,6 g de éster estérico del ácido benzil-ε -ácido-ε- láctico, fué calentada a 25<sup>o</sup>C. Se agregaron entonces, a continuación, 0,45 g de ε -caprolactona sódica. Inmediatamente después de haberse la 2 l, se inició la polimerización y ya al cabo de 3 minutos se había producido una solución muy viscosa, que en el momento contaba el 12% usual de caprolactona condensada. En grado de polimerización (peso relativo) ascendió a P<sub>w</sub> = 200 y no varió prácticamente en el curso de 6 horas.



- 6 N

Ejemplo 2

5        A un bencilo de 113 g de  $\epsilon$ -caprolactona absolutamente  
 seca y 1,43 g de éster cetílico del ácido benzil- $\epsilon$ -aminopropéico,  
 se le calentó a 170°C. En ella se disolvieron, durante  
 10        5 minutos, 0,6 g de  $\epsilon$ -caprolactona sólida. Al cabo de aproximada-  
 mente 10 minutos cesó la fusión e incesó viscoso, mientras  
 que el tiempo se cubió la temperatura a más de 200°C. Se  
 elevó la temperatura a 230°C y se obtuvo un polímero con un  
 índice de polimerización (PI) de 170. Este ascendió des-  
 pués de 3 horas de calentamiento a 230°C, todavía a 160, o sea,  
 10        que prácticamente había permanecido invariable.

Ejemplo 3

15        A un bencilo calentado a 250°C de 120 g de w-oxánto-  
 lactona absolutamente seca y 2,63 g de éster cetílico del ácido  
 de bencilo-w- $\epsilon$ -amino éntico, se disolvieron 1,19 g de éster acetil-  
 propéico, mientras se agitaba bien. Al cabo de 5 minutos  
 había tenido la necesidad de la polimerización y el polímero  
 obtenido tenía una viscosidad intrínseca (medida en  $\eta$ -spocel a  
 20°C), de 1,15. Transcurrida media hora se midió una viscosidad  
 20        de 1,10 y después de otras 5 1/2 horas, una de 1,15. Por lo  
 tanto, se puede formar un producto prácticamente estable en  
 cuanto a su viscosidad, que a todo momento después de la poli-  
 merización, puede ser transformado en fibras, láminas, etc.

Ejemplo 4

25        A un bencilo de 113 g de  $\epsilon$ -caprolactona absolutamente  
 seca y 0,33 g de éster cetílico del ácido bencil- $\epsilon$ -aminopropéico  
 se calentó a 250°C, 0,169 g de  $\epsilon$ -caprolactona sólida pura,  
 mientras se agitaba bien. Ya al cabo de seis minutos se había  
 dado la fusión entera y se espesó, cuya viscosidad re-  
 30        lativa aumentó a 2,03, medida en forma de solución al 0,5%

2324



de alcohol a 20°. La fusión se realiza durante 8 horas a 250° y todo entonces todavía una viscosidad de solución relativa de 2,30.

Ejemplo 5

5            Se toma como materia prima 100 g de  $\epsilon$ -caprolactona con, resina fosforada, disolviéndose en esta fusión, a una temperatura de 100°, por lo pronto 300 g de caprolactona líquida resina preparada. A continuación se mezclan con la  
10            fusión 585 g de éster estílico del ácido benzóico- $\epsilon$ -aminocaproico y se deja solidificar la mezcla, transfiriéndola en un  
              granulado, que es apropiado para seguir siendo tratado en una  
              prensa de hélice.

              Con el granulado así fabricado se carga entonces una  
              prensa de hélice, cuyo tiempo de paso ascende a alrededor de  
15            10 a 30 minutos. En la abertura de carga se mantiene convenientemente a temperatura ambiente, mientras que en la zona central  
              de salida a 250°. En su extremo de salida debe adaptarse la calefacción a la viscosidad de la polimerizada formada en cada caso,  
              y los cuerpos perfilados descalos, etc. Si por ejemplo, se desean  
20            formar hilos con la polimerizada producida de ejemplo con este  
              Ejemplo, entonces se cambia la salida de la prensa de hélice y un  
              posible dispositivo desfilador y enrollador siguiente (morsa de hilado y bobina) a 250 - 260°. Se obtienen hilos  
              estirables en frío, con contenido de monómero residual y buenas  
25            cualidades para su terminado.

              Esta solicitud que corresponde a la presentada en Suiza el 20 de noviembre de 1950, bajo el número 65.433 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- 6 N



NOFA 252477

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de invención en España, por virtud de los, son los siguientes:

- 1.º.- Un procedimiento para la fabricación de poliamidas, caracterizado por emplearse lactonas anhidras junto con agentes provocadores de una polimerización rápida y ésteres de ácido monocilaminocarbónico.
  - 2.º.- Un procedimiento para la fabricación de poliamidas, caracterizado por que los agentes provocadores de una polimerización rápida y los ésteres de ácido monocilaminocarbónico, son empleados en cantidades aproximadamente equidistantes.
  - 3.º.- Un procedimiento para la fabricación de poliamidas, caracterizado por agregarse agentes provocadores de una polimerización rápida a ésteres del ácido monocilaminocarbónico con lactona.
  - 4.º.- Un procedimiento para la fabricación de poliamidas, caracterizado por emplearse alcalis en calidad de agentes provocadores de una polimerización rápida.
  - 5.º.- Un procedimiento para la fabricación de poliamidas, caracterizado por emplearse compuestos de Grignar en calidad de agentes provocadores de una polimerización rápida.
  - 6.º.- Un procedimiento para la fabricación de poliamidas, caracterizado por emplearse ésteres de ácido monocilaminocarbónico y agentes provocadores de una polimerización rápida, en cantidades de 1/100 - 1/300 de mol de cada uno de ellos, por mol de lactona.
  - 7.º.- Un procedimiento para la fabricación de poliamidas.
- El y como se ha descrito en la memoria que antecede, y con los fines que se han expuesto.

252477



La memoria consta de ocho hojas escritas a máquina  
por una sola de sus partes.

Madrid, - 6 NOV. 1959

P. M.

Alberto de Cárdenas  
Director

ME /.