

28 FEB 1963

N.449 HT/LI "Method for
the preparation of alkali
salts of lactams"



284 939

MEMORIA DESCRIPTIVA

284 939

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de : N.V. ONDERZOEKINGSINSTITUUT RESEARCH, entidad
holandesa, establecida en Velperweg 76, Arnhem, Holanda, por:
"UN METODO PARA LA PREPARACION DE SALES ALCALINAS DE LACTAMAS"

La presente invención se refiere a un método para la pre-
paración de sales alcalinas de lactamas que contienen al menos
cuatro átomos de carbono en sus anillos, o de mezclas de estos
compuestos y una lactama, haciendo reaccionar un hidróxido al-
5 calino con un exceso de lactama en fusión, y eliminando el agua
formada durante la reacción.

Este método es ya conocido. En este método conocido,
una mezcla de pirrolidona e hidróxido potásico es caldesada a
90a-120aC a presión reducida, a consecuencia de lo cual el agua
10 formada se separa por destilación, en unión de parte de la pi-
rrolidona. La mezcla restantes se utiliza como catalizador en
la "polimerización alcalina" de las lactamas.

284939



En la polimerización alcalina de lactamas, se pone en contacto una lactama exenta de agua, tal como la caprolactama, con una sal de lactama, de preferencia en presencia de un iniciador tal como la lactama N-acilica. La sal de la lactama, muchas veces, se forma "in situ" añadiendo a la lactama a polimerizar un metal o un compuesto metálico, tal como un hidróxido metálico. El metal, la mayor parte de las veces, será un metal alcalino. En la práctica no es recomendable utilizar metales libres, y el uso de los hidróxidos de metales alcalinos tiene la desventaja de que, para eliminar el agua formada en la reacción, es preciso aplicar por algún tiempo un caldeo al vacío. Por estas razones se prefiere añadir el catalizador como tal. Para que la reacción pueda controlarse con exactitud es esencial que el catalizador sea añadido en una proporción y un estado de división prefijados, y en forma exenta de agua. Por consiguiente, hay necesidad de catalizadores finamente divididos y exentos de agua, para la polimerización alcalina de lactamas cíclicas.

Utilizando el método que arriba se indica como conocido, se obtiene el catalizador en forma de masa sólida, que es preciso moler antes de usar. Ahora bien, durante la molidura penetra fácilmente la humedad en el material, a consecuencia de lo cual éste resulta inadecuado para su uso como catalizador.

Este inconveniente se soslaya, conforme a la invención, poniendo en práctica un método del tipo indicado como conocido, pero de manera tal que, después de eliminada de la mezcla fundida de reacción el agua formada durante la reacción, aquella se echa en un líquido orgánico seco, inerte para con las lactamas y álcali-lactamas y de un punto de ebullición supe-

284939



rrior a 30°C y un punto de fusión inferior a 15°C, después de lo cual se separa por filtración el precipitado formado.

De esta manera se obtiene un precipitado pulverulento, del cual puede extraerse fácilmente el líquido orgánico mediante lavado, por ejemplo, con éter seco. El polvo seco así obtenido es de un blanco puro, y particularmente adecuado para su empleo como catalizador en la polimerización alcalina de lactamas, en la cual es posible obtener excelentes polímeros, por lo que concierne a su cualidad de incoloros.

Los hidróxidos alcalinos adecuados para su aplicación en el método conforme a la invención son los hidróxidos de los metales litio, sodio y potasio.

La temperatura a la cual el hidróxido alcalino es puesto en reacción con la lactama fundida puede variar entre amplios límites. El límite inferior es el punto de fusión de la lactama. El límite superior viene determinado por la temperatura a la cual se produce, en grado no deseable, la descomposición de la álcali-lactama formada, o la polimerización de la lactama.

Se preferirá emplear una temperatura comprendida entre los límites de 95°C a 160°C y una presión que corresponda a la presión de vapor de la lactama, predominante a la temperatura aplicada, puesto que a esta temperatura y esta presión la reacción progresa rápidamente y sin reacciones secundarias.

A la temperatura y presión predominantes, el agua formada durante la reacción se separa por destilación juntamente con parte de la lactama.

El producto de reacción que queda contiene lactama en proporción que depende del exceso de lactama utilizado.

El líquido orgánico en el cual se echa la mezcla de -

284939



reacción puede ser cualquier líquido inerte para con las lactamas y álcali-lactamas, siempre que tenga un punto de ebullición superior a 30°C y un punto de fusión inferior a 15°C. Son adecuados como líquidos, por ejemplo, el benceno, xileno, tolueno, hexano, heptano, octano, éter, tetrahidrofureno y mezclas de tales compuestos. Los líquidos utilizados han de estar secos. Pueden secarse, por ejemplo, por destilación azeotrópica, o por tratamiento con un agente desecador o deshidratante, tal como sodio metálico.

10 Las mezclas de reacción, de preferencia, se echan en el líquido seco con agitación vigorosa, ya que de esta manera se obtiene un producto final dividido de modo muy favorable.

El precipitado que se forma al echar la mezcla de reacción en el líquido arriba citado es preferiblemente separado por filtración en atmósfera de nitrógeno seco. El hidrocarburo adherido puede quitarse por destilación al vacío, pero de preferencia se elimina por lavado. Es preferible realizar el tratamiento de lavado en atmósfera de nitrógeno seco, utilizando para el líquido empleado un disolvente exento de agua, disolvente que tenga un punto de ebullición reducido y sea - inerte para con las lactamas y álcali-lactamas. Un líquido muy adecuado para el lavado es el éter seco.

25 Del precipitado lavado se eliminan los últimos indicios del líquido de lavado, por ejemplo, en el vacío a la temperatura ambiente, después de lo cual se obtiene un polvo blanco muy adecuado para su uso como catalizador.

Hay que añadir que para la preparación de sales alcalinas de lactamas ha sido ya propuesto un método según el cual se combinan una solución metanólica de metanolato sódico y - una solución metanólica de caprolactama, después de lo cual

30

284939



se separa el metanol por destilación en atmósfera de nitrógeno seco. Como el metanol se adhiere fortísimamente a la sal formada, es preciso someter esta última a destilación al vacío durante 5 ó 10 minutos, a unos 120°C, para eliminar los últimos indicios de metanol. Este método conocido tiene las desventajas de que es necesario moler todavía el producto obtenido, a lo que hay que oponer la objeción de que ello debe hacerse excluyendo la humedad, y de que, preparado en cantidades relativamente grandes, el material, a causa de su escasa conductividad térmica, puede fácilmente recalentarse en la destilación al vacío, a consecuencia de lo cual se puede descomponer la caprolactama sódica. Otro inconveniente adicional consiste en que si de este modo se preparan cantidades relativamente grandes de caprolactama sódica, es extremadamente difícil eliminar por completo el metanol.

Los ejemplos I a III que siguen ilustran el método conforme a la invención, y en los ejemplos IV y V se muestra la aplicación de los catalizadores preparadores conforme al invento, en la polimerización alcalina de las lactamas.

Ejemplo I

Caprolactama sódica

Se ponen en un frasco de destilación 226 gramos (2 moles) de ϵ -caprolactama y 40 gramos (1 mol) de hidróxido sódico. Después de eliminado del frasco todo el oxígeno, por repetida extracción de vacío, y rellanado de nitrógeno seco, se funde la caprolactama en la atmósfera de nitrógeno seco.

Esto es inmediatamente seguido de extracción de vacío, después de lo cual el agua formada se separa por destilación junto con unos 50 gramos de caprolactama, subiendo la temperatura gradualmente a 120°C. Cuando el hidróxido sódico se ha

284939



disuelto por completo, la mezcla de reacción se echa, con agi-
tación, en 5 litros de tolueno secado sobre sodio.

Después de una filtración, el precipitado es lavado un-
cuantas veces con éter secado sobre sodio. Durante el lavado,
5 el precipitado ligeramente amarillo se vuelve incoloro por com-
pleto. La filtración y el lavado se realizan en atmósfera de
nitrógeno seco. Los últimos indicios de éter son evaporados a
presión reducida, a una temperatura de 25°C.

Al análisis, el producto obtenido resulta contener 95%
10 en peso de caprolactama sódica.

Ejemplo II

Pirrolidona potásica

De la manera indicada en el ejemplo I, se ponen en reac-
ción 40 gramos de pirrolidona con 10 gramos de hidróxido potá-
sico. Al separar por destilación el agua formada, la presión
15 final es de 1 mm Hg y la temperatura de 95°C. Manteniendo una
atmósfera de nitrógeno, la mezcla de reacción se echa en 500ml
de benceno secado sobre sodio.

Después de la filtración, el precipitado se lava un-
20 cuantas veces en atmósfera de nitrógeno, utilizando éter de
petróleo seco, de un punto de ebullición de 40°C. A continua-
ción, el éter de petróleo adherente es evaporado a presión re-
ducida, después de lo cual se obtiene un polvo blanco finamen-
te dividido, muy adecuado como catalizador en la polimeriza-
25 ción alcalina de lactamas.

Ejemplo III

Dodecanolactama lítica

De la manera descrita en el ejemplo I, se ponen en reac-
ción mutua 6 gramos de hidróxido lítico y 100 gramos de dode-
30 canolactama. Al separar por destilación el agua formada, la



284939

presión final es de 1 mm Hg, y la temperatura de 160°C. La mezcla de reacción se echa en 1 litro de tolueno secado sobre sodio. La suspensión obtenida se trata ulteriormente del modo descrito en el ejemplo I.

5 Ejemplo IV

Polimerización de -caprolactama

Se pone en un molde, y caldea a 160°C, una mezcla de 250 partes en peso de -caprolactama y 2,2 partes en peso de caprolactama sódica preparada del modo indicado en el ejemplo I. A esta mezcla se le añade luego otra mezcla, caldeada a 160°C, de 250 partes en peso de caprolactama y 2,2 partes en peso de acetil-caprolactama.

La temperatura del molde se mantiene a 160°C, a consecuencia de lo cual la masa líquida se solidifica al cabo de 3 minutos. Después de 30 minutos se termina la polimerización, y se abre el molde. El artículo moldeado así obtenido contiene 2,3 % de componentes que pueden ser extraídos con metanol, y la viscosidad relativa de una solución al 1 % del polímero en ácido fórmico de 90 % es de 4,07 a 25°C. El color del material es de un blanco casi puro.

20 Ejemplo V

Polimerización de dodecanolactama

A 50 gramos de dodecanolactama se añade 0,7 gramos de caprolactama sódica preparada del modo indicado en el ejemplo I. A otra porción de 50 gramos de dodecanolactama se le añade 0,7 gramos de N-acetilcaprolactama. Las dos porciones se funden por separado en atmósfera de nitrógeno seco, y se calientan a 250°C. Después de disuelta la caprolactama sódica, se combinan las porciones obteniéndose una masa en fusión viscosa. La temperatura de esta masa en fusión viscosa se man-



284939

5 tiene a 250°C durante 30 minutos. De esta manera se obtiene un polímero (nylon 12) que contiene 2,21 % en peso de compo-
nentes que pueden ser extraídos con metanol. La viscosidad
relativa de una solución al 1 % del polímero en m-cresol a
25°C es de 2,93.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holan-
da el 27 de Febrero de 1962, bajo el núm. 275.346, se acoge a
los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Pro-
piedad Industrial.

10

NOTA

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

15 1.- Un método para la preparación de sales alcalinas de
lactamas que contienen al menos 4 átomos de carbono en sus ani-
llos, o de mezclas de estos compuestos y una lactama, haciendo
reaccionar un hidróxido alcalino con un exceso de lactama en
fusión y eliminando el agua formada durante la reacción; caracte-
20 rizado dicho método por el hecho de que, después de elimina-
da de la mezcla fundida de reacción el agua formada durante la
reacción, la mezcla se echa en un líquido orgánico seco, inerte
para con las lactamas y las sales alcalinas de éstas y de
un punto de ebullición superior a 30°C y un punto de fusión in-
ferior a 15°C, después de lo cual se separa por filtración el
25 precipitado formado.

2.- Un método conforme a la reivindicación 1, caracteri-
zado por el hecho de que el hidróxido alcalino es puesto en re-

284 939 78



acción con la lactama a una temperatura comprendida entre los límites de 95°C a 160°C y a una presión que corresponde a la presión de vapor de la lactama, predominante a la temperatura aplicada.

5 3ª. - Un método conforme a la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que el precipitado separado por filtración es lavado con éter seco.

10 4ª. - Un método para la polimerización alcalina de lactama, caracterizado por el hecho de hacerse uso de un catalizador preparado conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

5ª. - Un método para la preparación de sales alcalinas de lactamas.

15 Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

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

Madrid,

8 FEB. 1963

P.A.

20 Alfonso de Elizalde
 Por Madrid