



286887

286887

PATENTE DE INVENCION

por 20 años

por "Un procedimiento de obtención de poliamidas a partir de los lactamas, especialmente poliamidas lineales sintéticas" ..

a favor de: SOCIETE RHODIACETA, de nacionalidad francesa, domiciliada en rue Jean Goujon, nº 21, PARIS (Francia).

MEMORIA DESCRIPTIVA

La obtención de poliamidas lineales sintéticas por polimerización aniónica de los lactamas, provoca una serie de reacciones cuya velocidad es mayor cuando se opera por encima del punto de fusión de la poliamida considerada. En un tipo tal de polimerización, los catalizadores generalmente empleados son los metales alcalinos, alcalinotérreos o sus derivados tales como los óxidos, hidróxidos, carbonatos, así como los compuestos organomagnésicos mixtos.

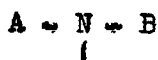
10 Cuando se opera por debajo del punto de fusión de la poliamida, la reacción es muy lenta, aún imposible. No obstante, es particularmente interesante poder efectuar la polimerización de los lactamas por debajo de los puntos de fusión de las poliamidas correspondientes. Esta técnica permite en



efecto efectuando la polimerización en moldes obtener directamente unos cuerpos conformados sin tener que recurrir a los métodos habituales, especialmente de inyección o de extrusión de las poliamidas al estado fundido.

5 Para acelerar esta reacción a temperatura relativamente baja, diferentes productos, denominados generalmente cocatalizadores o activadores, han sido propuestos los cuales permiten, cuando son añadidos a la mezcla reactiva en la polimerización aniónica de los lactamas, obtener unas poliamidas
10 en un tiempo relativamente corto, en todo caso, con una velocidad muy satisfactoria para una práctica industrial.

Entre los cocatalizadores propuestos hasta el presente, se hallan los productos que encierran el grupo activo:



A y B siendo: $\text{=O} = \text{O}$, $\text{- C} = \text{S}$, $\text{- S} \begin{matrix} \text{=} \text{O} \\ \text{=} \text{O} \end{matrix}$, $\text{N} = \text{O}$

15 o unos cuerpos susceptibles de formar tales derivados por reacción con las lactamas.

Como ejemplo de cuerpos de la primera categoría, se puede citar el N-acetilcaprolactama, y como ejemplo de cuerpos de la segunda categoría el cloruro de acetilo, el anhídrido acético,
20 tico, el gas carbónico y otros.

Asimismo se ha propuesto emplear como cocatalizadores los derivados de un ácido orgánico o mineral, talés como los ésteres, las amidas o los nitrilos, por ejemplo el fosfato de trifenilo • estearato de butilo.

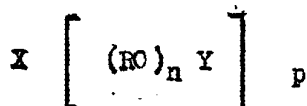
25 Se puede todavía citar el empleo, como cocatalizadores de derivados de la urea, de la tiourea y de la guanidina.



Ahora se ha descubierto otra clase de productos que pueden hacer la función de cocatalizadores en la preparación de las poliamidas por polimerización aniónica de los lactamas,

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de poliamidas lineales sintéticas por polimerización aniónica de los lactamas, a temperaturas inferiores al punto de fusión de la poliamida correspondiente caracterizado por el hecho de que se emplean como cocatalizadores unos poliésteres lineales.

Tales poliésteres pueden representarse por la fórmula general:



en la cual:

- X representa un radical cualquiera de valencia p, tal como HO-, un resto alcoxi AO-, ácido ACOO-, amida ACON, sulfamida ASO₂N ; indicando A un radical alcohilo;

-R, un radical hidrocarburado, de preferencia alifático, ramificado o no;

-Y, hidrógeno o un grupo terminal de naturaleza cualquiera no susceptible de perturbar la polimerización;

-n, un número entero igual o superior a 2;

-p, un número entero positivo.

El poliéster puede igualmente ser un copolímero en el cual los encadenamientos tales como RO están constituidos por unos grupos R₁O, R₂O, R₃O y sucesivos, distribuidos al azar o formando unos bloques polímeros.

Además, los p grupos $\left[(RO)_n Y \right]$ pueden igualmente ser diferentes para una misma molécula, sea (R_aO)_{n_a} Y, (R_bO)_{n_b} Y, (R_pO)_{n_p} Y, con R_a, R_b, R_p de una parte y n_a, n_b y n_p de otra



ción en la mezcla de reacción constituida por el lactama y el catalizador. Las cantidades empleadas varían generalmente de 0,1 a 5 por cien en peso en relación al lactama.

La reacción de preferencia se efectúa en atmósfera inerte para evitar toda oxidación superficial de la poliamida formada.

La temperatura de polimerización está generalmente comprendida entre 130-150 grados centígrados y el punto de fusión de la poliamida. Es evidente que la reacción se produce lo mismo a unas temperaturas superiores a este punto de fusión, pero el proceder no presenta más que un interés muy limitado puesto que a tales temperaturas no hay necesidad de cocatalizador y se obtiene entonces la poliamida al estado fundido y no directamente bajo forma de objeto conformado.

La duración de polimerización es variable según las condiciones operatorias y las características deseadas para la poliamida final, situándose de preferencia entre 4 y 12 horas pero una duración mayor es siempre recomendable particularmente para la obtención de piezas de grandes dimensiones.

La viscosidad de las poliamidas así obtenidas puede variarse a voluntad obrando sobre el valor de catalizador, la duración y la temperatura de polimerización. Se pueden así alcanzar unas viscosidades intrínsecas muy elevadas.

Cualquiera que sean las condiciones operatorias, el rendimiento de la polimerización es muy buena: con el caprolactama por ejemplo, pasa siempre el 90 por cien.

Las propiedades mecánicas de las piezas de poliamida así obtenidas, son análogas a las de las piezas fabricadas con los cocatalizadores ya conocidos, en particular en lo que se refiere a la resistencia a la rotura, al choque y a la abrasión.



Además, el procedimiento según la invención presenta una ventaja particularmente importante en relación a los procedimientos anteriores: los productos obtenidos son en efecto prácticamente incoloros, particularmente cuando se emplea el trietilenoglicol como cocatalizador, mientras que los procedimientos similares que existen proporcionan unos productos de coloración amarillenta.

Si se desea, se puede añadir a los productos reaccionantes todos los cuerpos auxiliares apropiados tales como cargas, pigmentos y plastificantes.

Los ejemplos que a continuación se dan son puramente ilustrativos y no tienen carácter limitativo alguno. En ellos las partes son expresadas en pesos.

Ejemplo 1

A 400 partes de ϵ -caprolactama se añaden 4 partes de trietilenoglicol. Esta mezcla es fundida y cuando la temperatura es aproximadamente 80 grados centígrados, se añade 1 parte de sodio. Se homogeniza por agitación y se lleva la temperatura a 180 grados centígrados. Se nota un aumento de la viscosidad aparente de la masa al cabo de 1 hora 20 minutos. Después de 2 horas 30 minutos de calentamiento, la masa es enteramente opaca. El producto obtenido al cabo de 4 horas a 180 grados centígrados tiene una viscosidad inherente en el m-cresol de 0,65.

Ejemplo 2

A 400 partes de ϵ -caprolactama, se añaden 4 partes de trietilenoglicol. Esta mezcla es fundida y mientras la temperatura es de aproximadamente 80 grados centígrados, se añade 1,7 parte de potasio (equivalente de 1 parte de sodio).

233887



Se homogeniza por agitación y se lleva la temperatura a 180 grados centígrados. Se nota un claro aumento de viscosidad al cabo de 50 minutos de calentamiento. En 2 horas 30 minutos se tiene una masa opaca. El producto obtenido al cabo de 4 horas a 180 grados centígrados tiene una viscosidad inherente en el m-cresol de 0,72.

Ejemplo 3

A 200 partes de ϵ -caprolactama se añaden 2 partes de polióxido de etileno (poliglicol 300 H de Naftaquinica). Esta mezcla es fundida y mientras la temperatura es aproximadamente de 80 grados centígrados, se añade 1 parte de sodio. Se homogeniza por agitación y se lleva la temperatura a 180 grados centígrados. Al cabo de 2 horas 30 minutos de calentamiento la masa es enteramente opaca. El producto obtenido al cabo de 4 horas a 180 grados centígrados tiene una viscosidad inherente en el m-cresol de 0,75 y un valor de lactama de 3,6 por cien.

A título comparativo, en las mismas condiciones, pero sin cocatalizador, se obtiene al cabo de 7 horas una poliamida de viscosidad inherente en el m-cresol de 0.46.

Ejemplo 4

A 200 partes de ϵ -caprolactama, se añaden 2 partes de polióxido de etileno (poliglicol 400 S de Naftaquinica). Esta mezcla es fundida y mientras la temperatura es aproximadamente 80 grados centígrados, se añade 1 parte de sodio. Se homogeniza por agitación y se lleva la temperatura a 180 grados. Al cabo de 3 horas 15 minutos de calentamiento, la masa es enteramente opaca. El producto obtenido al cabo de 4 horas tiene una viscosidad inherente en el m-cresol

233887



sol de 0,75 y un valor de lactama de 8,9 por cien.

Ejemplo 5

5 A 200 partes de ϵ -caprolactama, se añaden 2 partes de polióxido de propileno (propilenglicol 1025 Unión Carbide). Esta mezcla es fundida y mientras la temperatura es aproximadamente 80 grados centígrados, se añade 1 parte de sodio. Se homogeniza por agitación y se lleva la temperatura a 180 grados. Al cabo de 4 horas 25 minutos de calentamiento, la masa es enteramente opaca. El producto obtenido al cabo de 10 6 horas de calentamiento tiene una viscosidad inherente en el m-crésol de 0.71.

Ejemplo 6

15 A 400 partes de ϵ -caprolactama, se añaden 4 partes de trietilenoglicol. Esta mezcla es fundida y mientras la temperatura es aproximadamente 80 grados centígrados, se añade 1 parte de sodio metal. Se homogeniza por agitación y se lleva la temperatura a 160 grados centígrados. Al cabo de 10 horas de calentamiento a 160 grados centígrados el producto obtenido tiene una viscosidad inherente en el m-crésol de 20 0,95 y un valor de lactama de 6,3 por cien.

A título comparativo, en las mismas condiciones, pero sin cocatalizador, la polimerización no tiene lugar.

Ejemplo 7

25 A 200 partes de ϵ -caprolactama, se añaden 2 partes de trietilenoglicol. Esta mezcla es fundida y mientras la temperatura es aproximadamente 80 grados centígrados, se añade 1,7 partes de potasio (equivalente de 1 parte de sodio). Se homogeniza por agitación y se lleva la temperatura a 160 grados centígrados. Al cabo de 1 hora 15 minutos, se tiene

285887



una masa que se vuelve rápidamente opaca. Al cabo de 4 horas de calentamiento el producto obtenido tiene una viscosidad inherente en el m-crésol de 0,79.

Ejemplo 8

5 A 200 partes de ϵ -caprolactama, se añaden 2 partes de trietilenoglicol. Esta mezcla es fundida y mientras la temperatura es aproximadamente 80 grados centígrados, se añaden 1,7 partes de potasio (equivalente de 1 parte de sodio). La masa es homogenizada por agitación y se lleva la temperatura
10 a 150 grados centígrados. Se nota un aumento de la viscosidad de la masa al cabo de 1 hora: 15 minutos. Se obtiene al cabo de 4 horas de calentamiento un producto muy blanco de viscosidad inherente en el m-crésol de 1,18.

15 A título comparativo, en las mismas condiciones, pero sin cocatalizador, la polimerización no tuvo lugar.

Ejemplo 9

20 A 200 partes de ϵ -caprolactama, se añaden 2 partes de trietilenoglicol. Esta mezcla es fundida y mientras la temperatura es aproximadamente 80 grados centígrados, se añade 1 parte de potasio. Se homogeniza la mezcla por agitación y se lleva la temperatura a 150 grados centígrados durante 4 horas. La poliamida obtenida, muy blanca, tiene una viscosidad inherente en el m-crésol de 1,36.

Ejemplo 10

25 A 400 partes de ω -caprolactama, se añaden 4 partes de trietilenoglicol. Esta mezcla es fundida y cuando la temperatura alcanza aproximadamente 120 grados centígrados se añade 1 parte de sodio. Se homogeniza por agitación la mezcla y se lleva a la temperatura de 180 grados centígrados



que se mantiene durante 6 horas. El polímero obtenido tiene un punto de reblandecimiento a 198 grados centígrados y una viscosidad inherente en el m-crésol de 0,90.

NOTA

5 For la patente de invención a que se refiere la presente memoria descriptiva se REIVINDICA la propiedad y la explotación exclusiva de:

10 1.- Un procedimiento de obtención de poliamidas a partir de los lactamas, especialmente poliamidas lineales sintéticas, caracterizado por el hecho de que se obtienen a temperaturas inferiores al punto de fusión de la poliamida correspondiente formando una mezcla reactiva, por polimerización aniónica de las lactamas, en la que se emplean cocatalizadores constituidos por poliésteres lineales, lográndose el producto en tiempo relativamente corto y en todo caso
15 con una velocidad muy satisfactoria.

2.- Un procedimiento, tal como el especificado en 1, caracterizado por el hecho de que el lactama empleado es el
ε -caprolactama.

20 3.- Un procedimiento, tal como el especificado en 1, caracterizado por el hecho de que el lactama empleado es el (ω) -caprolactama.

4.- Un procedimiento, tal como el especificado en 1, 2 o 3, caracterizado por el hecho de que el catalizador empleado es el sodio.

25 5.- Un procedimiento, tal como el especificado en las reivindicaciones 1, 2 o 3, caracterizado por el hecho de que el catalizador empleado es el potasio.

6.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracteriza-

286887

29 M



do por el hecho de que el poliéter empleado es el trietileno-
glicol.

7.- "Un procedimiento de obtención de poliamidas a par-
tir de las lactamas, especialmente poliamidas lineales sinté-
ticas".

Consta la presente memoria de once hojas foliadas, escri-
tas por una sola cara.

Barcelona, 29 de Marzo de 1963.

P. p. de: SOCIETE RHODIACETA,

J. BONET DEL BIC
P. P.