

23 OCT. 1953

289538

P - 24.943

1532 S



289538

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de STAMICARBON N.V., entidad holandesa, establecida en 2 van der Haesenstrast, Heerlen, Holanda, por "PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE LACTAMAS"

=====

La presente invención se refiere a la preparación de productos de polimerización por medio de una polimerización catalítica ionógena de lactamas.

5 Es sabido que la polimerización ionógena, en que se utiliza comúnmente un compuesto de metal alcalino como catalizador, puede acelerarse considerablemente por adición de un promotor. Promotores adecuados son compuestos de nitrógeno, como isocianatos, carbodiimidas, cianamidas y, en general, compuestos con un átomo terciario de nitrógeno ligado a un grupo de carbonilo

10

tiocarbonilo, sulfonilo o nitroso. Por adición de estos promotores la polimerización puede llevarse a cabo rápidamente a temperaturas inferiores al punto de fusión del polímero, de modo que se puede obtener un producto sólido que ha tomado la forma de la cámara de reacción en que se ha realizado la polimerización.

Ahora se ha encontrado que la preparación de productos de polimerización por medio de una polimerización catalítica ionógena de lactamas puede acelerarse considerablemente si la polimerización es llevada a cabo en presencia de éter di--caprolactímico.

En la polimerización ionógena se usa el éter di-caprolactímico juntamente con un catalizador. Catalizadores conocidos adecuados para esta polimerización son por ejemplo: compuestos lactama-metal que contienen un átomo de metal ligado al átomo de nitrógeno, como caprolactama de sodio, y también sustancias a partir de las cuales, por reacción con una lactama, se forman tales compuestos lactama-metal por ejemplo, compuestos de metal alcohólicos, como hidruro de aluminio diisobutílico, aluminio trietilico, aluminio triisopropílico, zinc dietílico y alcohilos de metales alcalinos, además metales alcalinos, metales alcalino-térreos, y compuestos de estos metales con reacción alcalina, como hidruros, óxidos, hidróxidos y carbonatos, así como compuestos Grignard, como bromuro de magnesio arílico.

La cantidad de catalizador a utilizar puede ser variada dentro de amplios límites. En general se utiliza 0,1 - 2 % mol. respecto a la cantidad de monómero

289538



a polimerizar, pero se puede utilizar también cantidades más grandes, por ejemplo 5-10 % mol.

También se puede variar la cantidad de éter dicaprolactámico. Si se utilizan cantidades grandes, por ejemplo más de 10 % mol., se alcanza un grado de polimerización inferior al que se obtiene si se aplica cantidades pequeñas. En general se aplica 0,05 - 2 % mol. de éter de dicaprolactámico respecto a la lactama.

Se puede aplicar la presente invención no sólo en la homopolimerización de monómeros de lactama, no sustituidos o sustituidos, por ejemplo caprolactama, enantolactama, valerolactama, butirolactama, α -metilcaprolactama, caprilolactama y dodecil-lactama, sino también en la preparación de copolímeros, por ejemplo en la copolimerización de dos o más de los monómeros de lactama arriba mencionados.

Para realizar el procedimiento de acuerdo con la presente invención se puede mezclar la lactama de manera sencilla con el catalizador y el éter. Preferentemente se funde la lactama, se distribuye el catalizador en la fusión y se calienta la mezcla a la temperatura de polimerización, después de lo cual se añade el éter dicaprolactámico.

La temperatura a que se realiza la polimerización puede estar dentro de la zona de temperatura que se ha propuesto hasta ahora para la polimerización ionógena de lactamas, es decir entre 100 y 250°C. Preferentemente se aplica una temperatura inicial de 140 - 175°C, en cuyo caso la temperatura puede aumentar un poco durante la reacción, por ejemplo a 190-215°C, a causa

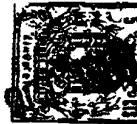


del carácter exotérmico de la reacción de polimerización. A estas temperaturas la polimerización generalmente es llevada a cabo en menos de una hora, obteniéndose productos finales sólidos de alto peso molecular, como productos moldados que tienen la forma de la cámara de reacción en que se ha realizado la polimerización.

Es posible hacer productos moldados de determinadas dimensiones, realizando la polimerización en una cámara que tenga las dimensiones deseadas, teniendo en cuenta que las dimensiones del producto de polimerización son algo más pequeñas que las de la cámara de reacción. La contracción del material en la cámara de polimerización tiene la ventaja de que el producto de polimerización moldado no se pega a las paredes de la cámara de polimerización.

El procedimiento según la presente invención se puede aplicar además para la preparación de productos de polimerización de color. Para este efecto se puede distribuir colorantes de manera sencilla en la mezcla a polimerizar o en la fusión de lactama antes de añadir el catalizador y el éter. En la fusión de lactama se puede distribuir también toda clase de sustancias de relleno, como harina de madera, carborundo, hollín, polvo de pizarra, carbón fino y polvo de coque. Tejidos de fibras o hilos, naturales y/o sintéticos, pueden ser incorporados también en la fusión de lactama.

A la fusión de lactama o a la mezcla a polimerizar se puede añadir además productos macromoleculares,



por ejemplo polistireno, poliformaldehído, polipropeno, polieteno y poliamidas, pudiéndose obtener de esta manera productos macromoleculares mezclados que tienen propiedades especiales.

Ejemplo 1

5

En un cilindro de vidrio (diámetro de 5,3 cm) vertical, eléctricamente calentado, e aislado contra enfriamiento, provisto de un agitador, se disuelven bajo nitrógeno 0,8 g de caprolactama de sodio en 200 g de caprolactama fundida. A continuación, 0,8 g de éter dicaprolactámico son mezclados con la fusión a una temperatura de 170°C, después de lo cual la temperatura aumenta en 25 minutos a 210°C. Entonces la polimerización está llevada a cabo y el polímero, en forma de una barra prácticamente blanca, (diámetro 5,2 cm) es sacado del cilindro (la barra está completamente libre de la pared del cilindro).

10

15

Ejemplo 2

Se prepara un catalizador mezclando una solución de 11 g de bromuro de fenilmagnesio en 20 cm³ de éter dietílico, a una temperatura de 80°C, con 50 g de ε-caprolactama fundida, evaporando el éter, así como el benceno que se ha producido. Después de un enfriamiento a la temperatura ambiente se pulveriza el producto sólido de reacción (56 g).

20

25

5 g de este catalizador son disueltos en 200 g de caprolactama fundida, en el dispositivo descrito en el ejemplo 1. Después se mezcla 1 g de éter dicaprolactámico con la fusión, a una temperatura de 160°C,

30

289538



después de lo cual la temperatura aumenta en 30 minutos a 210°C, obteniéndose un producto polimérico en forma de una barra prácticamente blanca.

Ejemplo 3

5

En el dispositivo descrito en el Ejemplo 1 se disuelven 0,3 g de caprolactama de sodio de 100 g de enantolactama fundida. Después se mezclan 0,5 g de éter dicaprolactámico con la fusión, a una temperatura de 160°C después de lo cual la temperatura aumenta en 50 minutos a 200°C, obteniéndose un producto polimérico en forma de una barra prácticamente blanca.

10

Ejemplo 4

De una manera análoga a la descrita en el Ejemplo 1, 1200 g de caprilolactama son polimerizados después de mezclarlos con 2,0 g de caprolactama de sodio. A una temperatura de 150°C, 0,8 g de éter dicaprolactámico son mezclados con la fusión, aumentándose la temperatura a 250°C en 60 minutos.

15

20

Igual que en el Ejemplo 1, se obtiene el polímero en forma de una barra.

Ejemplo 5

De una manera análoga a la descrita en el Ejemplo 1, 200 g de laurinolactama son polimerizados después de mezclarlos con 1,0 g de caprolactama de sodio. A una temperatura de 165°C, 0,8 g de éter dicaprolactámico son mezclados con la fusión, aumentándose la temperatura a 176°C en 50 minutos.

25

30



23

Igual que en el Ejemplo 1, se obtiene el polímero en forma de una barra.

Ejemplo 6

De una manera análoga a la descrita en el Ejemplo 1, 0,8 g de caprolactama de sodio son disueltos en una mezcla fundida de 120 g de caprolactama, 40g de caprilolactama, 20 g de enantolactama y 20 g de laurinolactama. A una temperatura de 160°C, 1,0 g de éter dicaprolactámico son mezclados con la fusión, aumentándose la temperatura a 208°C en 60 minutos.

Igual que en el Ejemplo 1, se obtiene el copolímero en forma de una barra.

Ejemplo 7

Como vaso de reacción para la polimerización se utiliza un globo hueco de cobre (diámetro 8 cm, espesor de la pared 0,3 cm), que puede ser desarmado en dos mitades y que está provisto de un agujero y un tubo de alimentación (diámetro 2 cm, altura 10 cm) conectado con dicho agujero.

En un vaso mezclador, 1,3 g de caprolactama de sodio son disueltos, bajo nitrógeno, en 300 g de caprolactama. Después, 1,5 g de éter dicaprolactámico son mezclados con la fusión a una temperatura de 170°C. Después de agitar la mezcla durante 10 minutos, 285 g de la misma son vertidos en el globo (estando el globo y el tubo de alimentación llenos), habiéndose colocado dicho globo en un horno (temperatura 185°C). Después de 1 hora se toma el globo del horno y se lo abre después de enfriarlo. El polímero se obtiene en forma de una

289538



bola (diámetro 7,7 cm) con una barra (diámetro 2 cm, longitud 3 cm) pegada a ella. Se quita la barra del globo serrando.

Ejemplo 8

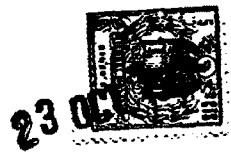
5 Como vaso de reacción para la polimerización se utiliza un molde hueco de hojalata (espesor de pared 0,5 mm) teniendo la forma de un animalito de juguete (altitud total 11 cm, espesor total 3 cm, anchura total 8 cm). El molde puede ser desarmado en dos partes simétricas y está abierto por la parte inferior.

10 Una mezcla de monómero, catalizador y éter dicaprolactámico, obtenida de la manera descrita en el ejemplo 4, es vertida en el molde que está colocado, con la parte inferior abierta hacia arriba, en un horno (temperatura 185°C). Después de una hora se saca el molde del horno y se lo abre después de enfriarlo. El polímero obtenido ha tomado la forma del molde y el animalito de juguete prácticamente blanco (altitud total 10,6 cm, anchura total 7,8 cm) no está pegado a las paredes del molde.

N O T A

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

30 1.- Procedimiento para la polimerización de lactamas, caracterizado por que se prepara material polimérico por polimerización catalítica ionógena de una lactama en presencia de éter di-ε-caprolac-



tímico.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, aplicado a la homopolimerización de ϵ -caprolactama.

5

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 aplicado a la homopolimerización de ζ -enanto-lactama.

10

4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación aplicado a la copolimerización de diferentes monómeros de lactama.

15

5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en que se utiliza como catalizador una substancia específicamente mencionada en esta especificación como un catalizador apropiado para uso en la polimerización catalítica ionógena de lactamas.

20

6. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en que la cantidad utilizada de éter di- ϵ -caprolactámico varía de 0,05 a 2 % mol., respecto a la cantidad de lactama.

25

7. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en que la lactama a polimerizar es fundida, el catalizador es distribuido a través de la fusión y el éter de dicaprolactámico es añadido después de calentar la mezcla de lactama y catalizador a la temperatura de polimerización.

30

8. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en que una o más substancias, por ejemplo las seleccionadas de colorantes, filtros y productos macromoleculares, son añadidas



durante el procedimiento para formar parte de la composición del producto final.

9. Procedimiento para la polimerización de lactamas.

5

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

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

Madrid, 23 OCT. 1963

P.A.

Alberto de Elzaburo
Por Poder

289538

DEF