

22 OCT. 1957

289539

P.- 24.944

1535 S



289539

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

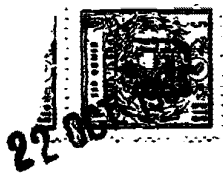
por VEINTE años

a nombre de STAMICARBON N.V., entidad holandesa, establecida en 2 van der Maesenstraat, Heerlen, Holanda, por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE LACTAMAS"

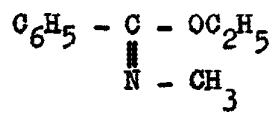
La presente invención se refiere a la preparación de productos de polimerización por medio de una polimerización catalítica ionógena de lactamas.

Es sabido que la polimerización ionógena, que se realiza comúnmente con un compuesto de metal alcalino como catalizador, puede acelerarse considerablemente por adición de un promotor. Como promotores pueden servir al efecto compuestos de nitrógeno, como isocianatos, carbodiimidas, cianamidas y, en general, compuestos con un átomo terciario de nitrógeno ligado a un grupo de carboni



lo, tiocarbonilo, sulfonilo o nitroso. Por adición de estos promotores la polimerización puede llevarse a cabo en poco tiempo 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 fenil-etoxi-metilimino-metano.



En la polimerización ionógena se utiliza este éter - juntamente con un catalizador. Catalizadores conocidos para esta polimerización son por ejemplo compuestos lactama-metal que contienen un átomo de metal ligado al átomo de nitrógeno, como caprolactama de sodio, así como las 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 alcoholos de metales alcalinos, además metales alcalinos, metales alcalinotérreos, y compuestos de estos metales con reacción alcalina, como hidruros, óxidos, hidróxidos y carbonatos, así como compuestos Grignard, como bromuro de magnesio alcohólico y bromuro de magnesio arílico.

La cantidad de catalizador que se aplica puede ser variada dentro de amplios límites. Generalmente se utiliza -

280539



0,1 - 2 % mol. respecto a la cantidad de monómero a poli-  
merizar pero se puede utilizar también cantidades más -  
grandes, por ejemplo 5 - 10 % mol.

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

Se puede aplicar la presente invención no sólo pa-  
ra la homopolimerización de monómeros de lactama no subs-  
tituidos o substituidos, por ejemplo caprolactama, enanto  
lactama, valerolactama, butirolactama,  $\alpha$ -metil-caprolacta  
ma, caprilolactama y laurinolactama, sino también para la  
preparación de copolímeros, por ejemplo para la copolime-  
rización de dos o más de los monómeros de lactama arriba  
mencionados.

Para llevar a cabo el procedimiento según la presen-  
te invención se puede mezclar la lactama de manera sencil-  
la con el catalizador y el éter. Preferentemente se fun-  
de la lactama, se distribuye el catalizador en la fusión  
y se calienta la mezcla a la temperatura de polimeriza-  
ción, después de lo cual se añade el éter.

La temperatura a que se realiza la polimerización -  
puede estar dentro de la zona de temperatura de 100-250 °C,  
que se ha propuesto al efecto para la polimerización ionó-  
gena de lactamas. Preferentemente se aplica una temperatu-  
ra inicial de 140 - 175 °C, en cuanto la reacción de poli-  
merización sea exotérmica, y la temperatura puede aumentar  
un poco, durante la reacción, por ejemplo a 190 - 215 °C.

280539



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, teniéndose en cuenta que las dimensiones del producto de polimerización son algo más pequeñas que las de la cámara de reacción. El encogimiento 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 de acuerdo con la presente invención se puede aplicar además para la obtención 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. 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.

289539



Contrariamente al fenil-etoxi-metilimino-metano utilizado de acuerdo con la invención, los éteres alcoholiminoaril-alcohólicos y los éteres alcoholimino-alcoholalcohólicos, homólogos no sirven para acelerar la polimerización ionógena de lactamas.

#### Ejemplo 1

En un cilindro vertical de vidrio (diámetro 5,3 cm), eléctricamente calentado e aislado contra enfriamiento, provisto de un agitador, se disuelven bajo nitrógeno 0,7 g de caprolactama de sodio en 200 g de  $\epsilon$ -caprolactama fundida. A continuación a una temperatura de 170 °C, 0,9 g de éter de fenil-etoxi-metilimino-metano son mezclados con la fusión, después de lo cual la temperatura aumenta en 50 minutos a 218 °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).

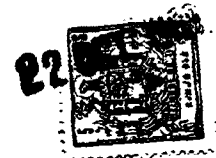
#### Ejemplo 2

De una manera análoga a la descrita en el Ejemplo 1, 200 g. de enantolactama son polimerizados después de mezclarlos con 1,2 g de caprolactama de sodio. A una temperatura de 160 °C, 0,8 g de fenil-etoxi-metilimino-metano son mezclados con la fusión, aumentándose la temperatura a 230 °C en 40 minutos.

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

#### Ejemplo 3

289539



5 De una manera análoga a la descrita en el Ejemplo 1, 200 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 fenil-etoxi-metilimino-metano son mezclados con la fusión, aumentándose la temperatura a - 250 °C en 60 minutos.

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

10 Ejemplo 4

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 fenil-etoxi-metilimino-metano son mezclados con la fusión, aumentándose la temperatura a - 176 °C en 50 minutos.

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

20 Ejemplo 5

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 capro-lactama, 40 g de caprilolactama, 20 g de enantolactama y 20 g de laurinolactama. A una temperatura de 160 °C, 1,0 g de fenil-etoxi-metilimino-metano es mezclado 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.

30 Ejemplo 6

289539



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 fundida. Después, 1,6 g de éter de fenil-etoxi-metilimino-metano 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 saca el globo del horno y se lo abre después de enfriarlo. El - polímero se obtiene en forma de una 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 7

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 (altura 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.

Una mezcla de monómero, catalizador y fenil-etoxi-metilimino-metano obtenida de la manera descrita en el Ejemplo 2, 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 -



22 OCT 1953

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.

5

N O T A

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:

12. - Procedimiento para la polimerización de lactamas, caracterizado porque se prepara material polimérico por polimerización catalítica ionógena de una lactama en presencia de fenil-etoxi-metilimino-metano.

22. - Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, aplicado a la polimerización de material inicial monomérico seleccionado del grupo, componiéndose de  $\epsilon$ -caprolactama,  $\omega$ -enantolactama,  $\delta$ -valerolactama,  $\gamma$ -butirolactama,  $\alpha$ -metil- $\epsilon$ -caprolactama,  $\omega$ -caprilolactama,  $\omega$ -laurinolactama y una mezcla de por lo menos dos de las lactamas mencionadas.

32. - Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en que se utiliza como catalizador una substancia que en esta memoria se ha mencionado específicamente como catalizador apropiado al uso para la polimerización catalítica ionógena de lactamas.

42. - Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en que la cantidad de

289539

22 OCT



dicho éter utilizado varía de 0,05 a 2 % mol., respecto a la cantidad de lactama.

5 5º. - Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en que se funde la lactama a polimerizar, se distribuye el catalizador a través de la fusión y se añade el éter después de calentar la mezcla de lactama y catalizador a la temperatura de polimerización

10 6º. - Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en que se añaden durante el procedimiento una o más sustancias, por ejemplo las seleccionadas de colorantes, material de relleno y productos macromoleculares, para que éstas formen parte de la composición del producto final.

15 7º. - Procedimiento para la polimerización de lactamas.

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

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

22 OCT 1963

Madrid,

F. A.  
Alberto de Elizaburzi  
Por Poder

289539