

P. 25.741

Case R.474

14 ENE 1964



295275

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de N.V. ONDERZOEKINGSINSTITUUT RESEARCH, entidad holandesa, establecida en Verperweg 76, Arnhem, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIAMIDAS POR POLIMERIZACION DE DODECANOLACTAMA"

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de poliamidas por polimerización de dodecanolactama, siendo calentada la dodecanolactama en presencia de al menos un catalizador ácido, al tiempo que se excluye el oxígeno.

Tal procedimiento es ya conocido por la Patente francesa No. 1.261.286. En este procedimiento ya conocido, la dodecanolactama, en presencia de una pequeña



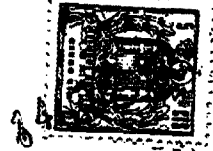
proporción de ácido mono- o dicarboxílico que contiene al menos 5 átomos de carbono por molécula, se calienta durante algún tiempo a una temperatura de por lo menos 300°C, hasta alcanzar el grado de polimerización conveniente.

Aun cuando con este procedimiento ya conocido se obtiene una poliamida de favorables propiedades, la elevadísima temperatura a la cual es preciso calentar la dodecanolactama (de preferencia, a 320°C) representa una desventaja para este procedimiento.

Por estas razones, se ha tratado de hallar catalizadores bajo cuya influencia la dodecanolactama llegue a polimerizar convirtiéndose en poliamida de peso molecular suficientemente elevado, a una temperatura inferior a la utilizada en el procedimiento ya conocido.

La presente invención proporciona un procedimiento en el cual la dodecanolactama puede convertirse por polimerización en una poliamida de elevado peso molecular, a una temperatura considerablemente inferior a las temperaturas aplicadas en el procedimiento ya conocido.

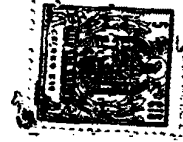
La invención consiste en llevar a cabo un procedimiento, del tipo indicado como ya conocido, de modo tal que como catalizador ácido se utiliza una solución acuosa de ácido fosfórico, y que la mezcla de dodecanolactama, agua y ácido fosfórico se mantiene a una temperatura de por lo menos 250°C hasta que de la dodecanolactama se forma un producto macromolecular con grupos extremos reactivos, después de lo cual se



extrae el agua de la mezcla por evaporación, y se hace que el producto macromolecular que contiene el ácido fosfórico siga polimerizando en una atmósfera inerte, manteniéndolo a una temperatura de por lo menos 260°C.

5 La primera etapa de la reacción, en la cual el agua permanece en la mezcla de reacción, se lleva a cabo, naturalmente, en un recipiente cerrado, ya que de otro modo el agua escaparía instantáneamente en forma de vapor. La transición desde dicha primera etapa de la
10 reacción, a la que en lo sucesivo se hará referencia como de prepolimerización, a la segunda etapa de la reacción, designada en lo que sigue como postpolimerización, puede efectuarse de sencilla manera abriendo el recipiente hasta aquí cerrado. El agua escapa entonces en forma
15 de vapor. Durante la postpolimerización, la atmósfera inerte necesaria se forma de preferencia por el hecho de que, a través de la mezcla de reacción, que es líquida a la temperatura de reacción, se hace borbotear un gas inerte como, por ejemplo, nitrógeno.

20 Es de notar que también la patente sueca No. 102.513 describe un procedimiento para la preparación de poliamidas, a base de lactamas entre otras sustancias, procedimiento en el cual una sustancia formante de poli-
25 amidas se polimeriza bajo la influencia de un catalizador tal como el ácido fosfórico. Ahora bien, en las condiciones descritas en dicha Patente, es difícil de reali-
30 zar la polimerización de la dodecanolactama. En todo caso, no conduce a resultados satisfactorios. Por consiguiente, puede considerarse que la mencionada Patente no se refiere a la polimerización de la dodecanolactama.



La proporción de ácido fosfórico aplicada en el presente procedimiento, naturalmente puede variar. Ahora bien, una proporción de ácido fosfórico demasiado grande conduce a la formación de un producto que tiene un grado de polimerización relativamente bajo, en tanto que una proporción de ácido fosfórico demasiado pequeña hace que la reacción prosiga con demasiada lentitud. Se obtienen resultados favorables utilizando 0,1% en peso de ácido fosfórico, calculado a base de la dodecanolactama.

La temperatura de reacción, tanto en la prepolimerización como la de postpolimerización, también puede variar. Por las razones arriba, no es conveniente, ni necesario, que la temperatura sea demasiado alta, aun cuando es lógico que las temperaturas demasiado bajas hagan progresar a la reacción con demasiada lentitud. De preferencia, tanto la reacción de la dodecanolactama en presencia de agua como la polimerización del producto macromolecular resultante se llevan a cabo a una temperatura de 270°C.

La invención se refiere asimismo a los artículos de forma manufacturados a base de la poliamida preparada por el procedimiento arriba descrito.

La invención se aclara aún más con el auxilio de los ejemplos que siguen, a los cuales, sin embargo, no se limita la invención.

EJEMPLO I

En un tubo de vidrio resistente al calor (un

29527^F



tubo de Carius), cerrado por un extremo, se echaron 112 g de dodecanolactama, 17 g de agua y 0,11 g de ácido fosfórico. Después de expulsado el aire del tubo con el auxilio de nitrógeno, se cerró por fusión el extremo abierto del tubo. El tubo, con su contenido, se calentó a continuación a una temperatura de 270°C y se mantuvo a esta temperatura durante 9 horas. Después se abrió el extremo cerrado del tubo, y se dejó escapar el agua como vapor. El tubo, con su contenido, se mantuvo a 270°C durante otras dos horas, haciendo pasar nitrógeno a través de la mezcla líquida en polimerización, para impedir la oxidación.

Después de lo indicado, se enfrió el tubo a la temperatura ambiente. La poliamida solidificada se retiró del tubo rompiendo éste. La poliamida obtenida era una masa dura, tenaz, de color crema.

Parte de la poliamida fué dividida finamente y sometida a un tratamiento de extracción con metanol. La proporción de materia extraíble, que en esencia consistía en dodecanolactama polimerizada muy poco o nada, se vió que era de 2,2% en peso de la poliamida. La viscosidad relativa de la polidodecanolactama, medida como solución al 1% en meta-cresol a 25°C, era de 7,71, y el punto de fusión fué de 178°C. La densidad fué de 1,08. La reincorporación de humedad fué solo de 2,2%.

La poliamida obtenida resultó muy adecuada para la mecanización, por ejemplo, a torno, en cepilladora o taladradora.

295276



EJEMPLO II

En un autoclave de 30 litros provisto de un agitador, se introdujeron las sustancias siguientes:

5

Dodecanolactama	10	kg
Acido fosfórico	0,01	kg
Acido acético	0,015	kg
Agua	1	kg

10

Excepto por lo que hace a la válvula fijada a la tapa, el autoclave fué cerrado, y a continuación calentado. Durante el caldeo, y también en las etapas siguientes, se mantuvo en movimiento el agitador.

15

Después de expulsado el aire del autoclave, con el auxilio de nitrógeno, se calentó el autoclave a una temperatura de 270°C, a la cual se mantuvo durante 9 horas, en las cuales se efectuó la prepolimerización.

20

Acto seguido se quitó la presión de vapor abriendo lentamente la válvula, después de lo cual se hizo pasar nitrógeno a través del autoclave. El autoclave se mantuvo a 270°C durante otras dos horas, en las cuales se efectuó la postpolimerización. Finalmente, se expulsó el contenido del autoclave con el auxilio de nitrógeno comprimido, y se enfrió rápidamente.

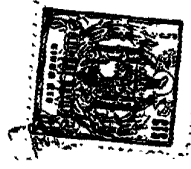
25

La poliamida resultante contenía 1,35% en peso de materia extraíble, y tenía una viscosidad relativa de 3,11. Estos valores fueron determinados de la manera indicada en el ejemplo I.

30

Como es sabido, el ácido acético se utiliza

29527



en la polimerización de lactamas como estabilizador, esto es, como medio para impedir que durante la postpolimerización se eleve demasiado el grado medio de polimerización y, por consiguiente, la viscosidad relativa.

5 El ácido acético tiene muy poco o nada de efecto catalítico, y ello se vió por un experimento realizado en las mismas condiciones arriba indicadas, excepto que no se utilizó nada de ácido fosfórico. El producto resultante contenía 52% de materia extraíble, y
 10 dió una viscosidad relativa de 1,8. Este producto era quebradizo y resultó inadecuado para la manufactura de artículos por el procedimiento de moldeo por inyección, en contraste con el producto primeramente mencionado en este ejemplo.

15 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda el 16 de Enero 1963 bajo el número 287843, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

N O T A

25 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:

30 1.- Un procedimiento para la preparación de poliamidas por polimerización de dodecanolactama, sien

295275



do calentada la dodecanolactama en presencia de al me-
nos un catalizador ácido al tiempo que se excluye el
oxígeno, caracterizado dicho procedimiento por el hecho
de que, como catalizador ácido, se utiliza una solución
acuosa de ácido fosfórico, y de que la mezcla de dodeca-
5 nolactama, agua y ácido fosfórico se mantiene a una tem-
peratura de por lo menos 250°C hasta que de la dodecano-
lactama se forma un producto macromolecular con grupos
extremos reactivos, después de lo cual se extrae el agua
10 de la mezcla por evaporación, y se hace que el producto
macromolecular que contiene el ácido fosfórico siga po-
limerizando en una atmósfera inerte, manteniéndolo a
una temperatura de por lo menos 260°C.

2.- El procedimiento del punto 1, caracteri-
15 zado por el hecho de que el ácido fosfórico se utiliza
en una proporción de 0,1% en peso, calculado a base de
la dodecanolactama.

3.- El procedimiento del punto 1 ó 2, carac-
terizado por el hecho de que, tanto la reacción de la
20 dodecanolactama en presencia de agua como la polimeriza-
ción del producto macromolecular resultante, se reali-
zan a una temperatura de 270°C.

4.- Un procedimiento para la preparación de
poliamidas por polimerización de dodecanolactama.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-
tecede, y para los fines que se han especificado.

295275



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

Madrid, 14 ENE 1964

P.A.

Albano de Elzaburu
Por Faltas

295275