

Ch/.



memoria descriptiva **3 006 09**

CLASE DE REGISTRO

Patente de invención por veinte años en España.

NOMBRE Y NACIONALIDAD DEL SOLICITANTE

INVENTA A.G. FÜR FORSCHUNG UND PATENTVERWERTUNG,
(sociedad suiza).

RESIDENCIA Y DOMICILIO

Stampfenbachstrasse 38
Zürich (Suiza).

OBJETO

"PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE
ε -LAURINLACTAMO".
=====

Inventores: Dr. W.J. Schulze, de nacionalidad alemana, y
Dr. Clau Berther, de nacionalidad suiza.

Prioridad: Solicitud patente suiza Nº 7408/63, del 14 de
junio de 1.963.

.....



300609

1

1

5

10

15

20

25

Al lado de la obtención de poli-
amidas a partir de lactamos por la así llamada policondensa-
ción hidrolítica, es conocido someter caprolactamo, lo mismo
que sus homólogos, a la así llamada polimerización rápida en
presencia de catalizadores, como metales de álcali, ciertos
compuestos de álcali o en presencia de compuestos de Grig-
nard en ausencia de agua, y ésto a temperaturas por encima
del punto de fusión del polímero producido. También es cono-
cido trabajar por debajo de éstas temperaturas, pero por en-
cima del punto de fusión del monómero, cuando se emplean al
mismo tiempo así llamados catalizadores -Co, que pueden ser
diaciliminas con nitrógeno terciario, isocianatos, compues-
tos con nitrógeno trivalente, que llevan por lo menos dos
grupos de carbonilo, tiocarbonilo, sulfonilo o nitroso, clo-
ruros de ácidos, halogenuros y ésteres de ácidos alifáticos
o aromáticos mono- o dicarboxílicos, ésteres de aminoácidos
acilados o en general compuestos con una agrupación
-CO-NH-CO.

Finalmente se describió en la patente polaca
Nº 41-536 la polimerización rápida de caprolactamo en disol-
ventes impolares en presencia de 1 a 10 % de peso de metal
de álcali haciendo pasar CO₂. Del mismo autor aparecieron



300609

2

1 varias publicaciones relativas a procedimientos análogos y que parcialmente también se refieren a la polimerización rápida de lactamo de cenanto y de caprilo.

5 Se ha hallado ahora que también es posible una polimerización rápida del lactamo del ácido ω -aminolaurínico empleando metales de álcali como catalizadores y CO_2 seco como Co-catalizador. Esto, a diferencia de la obtención de poliamidas a partir de lactamos más bajos, con seis a ocho átomos de carbono en el anillo, es de importancia decisiva especialmente porque la policondensación hidrolítica del ω -laurinlactamo requiere temperaturas de trabajo muy altas.

10 En contraposición a la elaboración de los mencionados lactamos bajos, en la policondensación hidrolítica del laurinlactamo se requieren temperaturas de por lo menos 315-320°C y tiempos de trabajo de 8-20 horas. Aún entónces los valores de la viscosidad relativa de ácido sulfúrico (medidas en soluciones al 1 % a 20°C) apenas sobrepasan de 1,8 a 2,0. Las razones de ello residen en la gran estabilidad del anillo con 13 eslabones.

20 Según el procedimiento de acuerdo con el invento ahora es posible polimerizar laurinlactamo ^{en solución} desde aproximadamente 100°C, preferentemente desde 125 a 150°C. En la fusión se trabaja por encima del punto de fusión del monómero, es decir de 155 a 250°C, preferentemente de 160 a 185°C. El tiempo de polimerización oscila entre 30 minutos y



300609

3

1 3 horas, según la fuerza de la corriente de CO₂ y su distribución en la mezcla de reacción.

5 Los valores alcanzados para η_{rel} están situados según la cantidad eficaz de CO₂, entre 2,5 y 5,5 y también pueden tener influencia los disolventes eventualmente existentes. Como tales "disolventes" sirven líquidos orgánicos impolares, que no tienen que disolver necesariamente el lactamo. También puede trabajarse en emulsión. Por razones técnicas es ventajoso que el polímero quede sin disolver. Da buenos resultados ante todo xilol, petróleo, ligroina; metilciclohexano y -pentano son menos adecuados a causa de sus puntos de ebullición bajos.

10 La cantidad racional de metal de álcali está situada por debajo de 1 % de peso calculado sobre el lactamo empleado. En contraposición a ello en los procedimientos arriba citados se emplea entre 1 y 10 % de peso de álcali. Si se aumenta la adición entónces queda generalmente álcali sin disolver, que dificulta el lavado de extracción del catalizador.

20 La extracción de lactamo sin reaccionar y catalizador se efectúa preferentemente en metanol en ebullición, ya que la solubilidad de lactamo en agua es muy reducida.

25 El polímero que resulta en forma de polvo, en el caso de que la solución del lactamo de partida era total o su emulsión era suficientemente fina, puede filtrarse, lavarse y secarse cómodamente. En el caso de la polimeriza-

300609



4

1 ción en ausencia de disolventes, se obtiene una fusión solidificada.

Los siguientes ejemplos sirven para una orientación y no deben significar ninguna limitación de los datos y cantidades indicados.

5 EJEMPLOS:

10 1.- 100 g de laurilactamo y 1 g de metal de sodio se mantienen en 250 ml de petróleo a una corriente medida de CO_2 durante 2 horas a 142°C . Ya después de 5 minutos se inicia una creciente turbiedad por partes polímeras. El polímero tiene un punto de fusión de 185°C y muestra una viscosidad relativa de 2,87. Rendimiento 15 % después de una pasada.

15 2.- La disposición del ensayo como arriba. Como disolvente sirve una mezcla de xilol. Después de 2 horas está presente un polímero con η_{rel} 4,55 y aproximadamente rendimiento de 30 %.

20 3.- Disposición de ensayo como en el ejemplo 2, pero por agitación se distribuye mejor la corriente de CO_2 . Después de 2 horas de duración de la reacción resulta, en rendimiento de 50 %, un polilaurilactamo con η_{rel} 5,10.

4.- Disposición de ensayo como en 3. Se obtiene un polímero con η_{rel} de 4,2. Rendimiento 32 %.

25 5.- 100 g de laurilactamo y 1 g de metal de sodio se mantienen a corriente medida de CO_2 durante 2 horas a 170°C . Ya después de 5-10 minutos después de la fusión

300609



5

1 del monómero se observa en la corriente de CO_2 que la fusión se hace más viscosa. Contenido de extracto del producto final 2 %, $\sqrt{\text{rel}}$ 4,30, punto de fusión 180°C .

5 6.- 100 g de laurilactamo y 0,5 g de metal de sodio se tratan con corriente medida de CO_2 como bajo el ejemplo 5. Contenido de extracto del producto final 2,4 %, $\sqrt{\text{rel}}$ 3,85, punto de fusión 182°C .

10 7.- 100 g de laurilactamo y 2,5 g de lactamo de sodio se tratan como en 5. Contenido de extracto del producto final 2,2 %, $\sqrt{\text{rel}}$ 4,65, punto de fusión 184°C .

15

N O T A

.....

20 La presente patente de invención comprende las siguientes reivindicaciones:

25 1.- Procedimiento para la polimerización de ω -laurilactamo en presencia de catalizadores alcalinos, especialmente metal de álcali, caracterizado porque la reacción se ejecuta a temperaturas preferentemente de 125 a 150°C haciendo pasar CO_2 desecado.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se ejecuta la polimerización de 160 a

300609



6

1 185°C en la fusión.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se ejecuta la polimerización en presencia de líquidos impolares orgánicos, indiferentes.

5 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado porque como líquidos se utilizan aquellos en los que es insoluble el polilaurinlactamo.

5.- Procedimiento para la polimerización de ω -laurinlactamo.

10 Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de seis hojas foliadas y escritas por una de sus caras solamente, a máquina.

Madrid, á

4 JUN. 1964

CARLOS ROEB
P. P.

15

20

-0-0-0-

25