

301860



7001

301860

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de:
DR. PLATE G.m.b.H. Chemische Fabrik, de
nacionalidad alemana, domiciliada en BONN,
Dransdorfer Weg, 21 (Alemania); por: "PRO-
CEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE POLIAMI-
DAS A BASE DE LAURINLACTAMA".-

.....

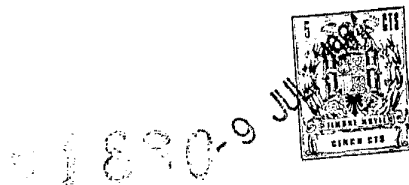
La fabricación de poliamidas a base de laurilactama es ya conocida. Sin embargo, en la laurilactama tiene lugar de forma solo muy retardada la polimerización de la misma en presencia de agua por calentamiento a presión, eventualmente
5 en presencia de sales de diaminas y ácidos dicarboxílicos o ácidos aminocarboxílicos, como sucede corrientemente, por ejemplo, en la polimerización de caprolactama o de caprillactama. Mientras que, por ejemplo, en la polimerización de caprolactama añadiendo un 10% de agua y calentando hasta 260°C bajo presión se obtiene
10 en el transcurso de tres horas un polimerizado del peso molecular 15.000 (medido y calculado según Staudinger y Schnell, Makromolekulare Chemie, volumen 1, 44-60, (1947)) y un rendimiento en polímeros del 92% que para la temperatura de 260°C representa el equilibrio de polimerización, para la polimerización de



301800

laurinlactama se requiere, bajo idénticas condiciones, un tiempo de más de 36 horas, en donde solo se consigue así un rendimiento en polímeros como del 94%, aun cuando el equilibrio de polímeros para esta temperatura asciende a más del 99%. Otro aumento más de sales de diaminas y ácidos dicarboxílicos, o bien de ácidos aminocarboxílicos o de ácidos dicarboxílicos solos, no proporciona ningún aumento sensible de la velocidad de polimerización. Para la polimerización de caprolactama también se ha sugerido ya emplear ácido ortofosfórico como catalizadores (The Mechanism of Polymerisation of ϵ -amino-caprolactam Catalyzed by Phosphoric Acid, Journal of Polymer Science, volúmen 52, páginas 295 a 302, (1961)). Con esto se consigue un grado máximo de transformación del 91% después de 7 horas o del 91,5% después de 22 horas. Por lo tanto, el grado de transformación y la velocidad de polimerización son más bajos que en los catalizadores usados corrientemente en la técnica a base de sales de diaminas y ácidos dicarboxílicos. Por lo expuesto no ha tenido ninguna importancia práctica el empleo de ácido fosfórico como catalizador para la polimerización de lactamas al estado de poliamidas.

La poliamida a base de caprolactama no es, por lo regular, apropiada para la fabricación de hojas de soplado, para poderla transformar en hojas de soplado o en tubos, se ha sugerido volver a calentar el polimerizado en otra operación hasta unos 180°C. Los rompedores de cadenas son eliminados así del polimerizado y se produce una repolimerización con aumento simultáneo del peso molecular del polimerizado. La aplicación de éste procedimiento a la poliamida a base de laurinlactama no suministra, sin embargo el mismo resultado. El punto de fusión



de la poliamida a base de laurilactama es relativamente bajo con 175 a 179°C. Con el fin de evitar el sinterizado o fusión habría que trabajar por lo tanto a temperaturas más bajas durante el recalentamiento. En la poliamida a base de laurilactama fabricada por los procedimientos conocidos, un recalentamiento a temperaturas por debajo de unos 170°C no produce sin embargo, ninguna repolimerización que hiciese que la poliamida fuese apropiada para su manipulación, por ejemplo en máquinas sopladoras de hojas.

Se ha descubierto ahora sorprendentemente que en reacción llana y en poco tiempo pueden obtenerse poliamidas de alto peso molecular y pobres en monómeros por polimerización de laurilactamas en presencia de catalizadores y, en caso dado, pequeñas cantidades de agua, de preferencia bajo atmósfera de gas inerte, si según la idea del invento se lleva a cabo la polimerización en presencia de ácidos del fósforo o compuestos que bajo las condiciones de polimerización forman ácidos del fósforo, de preferencia en cantidades de 0,01 a 3% referido a la cantidad en peso de lactama monómera.

Como ácidos del fósforo son apropiados, por ejemplo, el ácido ortofosfórico, ácido fosforoso, ácido hipofosfórico, ácido pirofosfórico y como compuestos formadores de ácidos del fósforo, por ejemplo fosfato monomónico, fosfato diamónico, fosfato triamónico. De preferencia se emplea ácido ortofosfórico, ya que prescindiendo de su buena eficacia, es barato y se maneja con facilidad. En general es suficiente si la cantidad de ácidos del fósforo o de los compuestos que en las condiciones de polimerización forman estas ácidos, asciende aproximadamente

331860



a 0,05 hasta 1%, referido a la cantidad en peso de lactama monó-
mera. Puesto que en el reducido contenido en ácido fosfórico
no suele afectar desfavorablemente las propiedades de los pro-
ductos acahados, no existe por lo regular ningún motivo para
5 trabajar con cantidades más pequeñas, aún cuando si se ajustan
cuidadosamente las condiciones de reacción también se puede con-
seguir una catalización con cantidades menores. Un aumento de la
adición de catalizador por encima del 1% no da lugar, de ordi-
nario, a ningún aumento notable del efecto técnico obtenido.

10 El catalizador se añade a la lactama monómera, y
luego se realiza la polimerización en condiciones habituales, es
decir eventualmente con adición de agua y a temperaturas que
oscilan de preferencia entre 280 y 300°C. La polimerización
puede efectuarse como de costumbre a alta presión o a presión
15 normal. Al cabo de unas cuatro horas de polimerización se ob-
tiene ya un polimerizado con un rendimiento en polímeros del 99,5%

También se puede trabajar a temperaturas más altas o
más bajas. Si la temperatura disminuye por debajo de unos 280°C
decrece cada vez más la velocidad de polimerización. Cuando se
20 sube la temperatura por encima de unos 310°C se aproxima uno
a la zona de la descomposición del compuesto polímero (unos
335°C), pero no se logra ya ninguna sensible aceleración de la
velocidad de polimerización. El trabajo a presión normal es
particularmente ventajoso cuando hay que obtener pesos molecu-
25 lares muy altos. De preferencia se trabaja bajo atmósfera de
gas inerte, por ejemplo, bajo peróxido de nitrógeno o anhídrido
carbónico, ya que en presencia de oxígeno se producen, como es
sabido, decoloraciones del polimerizado.



Además de los compuestos de efecto catalítico sugeridos por el invento. también pueden agregarse a la laurilactama compuestos que tengan un efecto estabilizador del peso molecular y, por consiguiente, de la viscosidad cuando interesa un polimerizado de poca viscosidad. Interesan las viscosidades reducidas, por ejemplo, cuando el polimerizado ha de ser transformado en hilos o piezas moldeadas por inyección. Como compuestos de esta clase o sea que ejercen un efecto regulador de la longitud de cadena de la laurilactama polimerizada son apropiados, por ejemplo, ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos, de preferencia los que bajo las condiciones de polimerización son poco volátiles, tales como ácido esteárico, ácido adípico o ácido sebáico. El cuadro siguiente muestra la forma en que actúa, por ejemplo, la adición de ácido adípico junto con el ácido fosfórico como estabilizador del peso molecular.

Cuadro

| Adición en | | | | | | |
|---------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Ácido fosfórico: | - | 0,1 % | 0,1% | 0,1% | 0,1% | 0,1% |
| Ácido adípico: | - | - | 0,1% | 0,2% | 0,3% | 0,4% |
| obtenido | | | | | | |
| Peso molecular: | 15.030 | 36.870 | 26.520 | 23.630 | 21.100 | 18.250 |
| Rendimiento en polímeros: | 45 % | 99,2% | 99,8% | 98,9% | 99,3% | 99,4% |

La polimerización se realizó en el tubo abierto haciendo pasar una ligera corriente de nitrógeno puro; temperatura 295°C ± 3°C; tiempo de polimerización 6 horas.



- 6 - 30237

79 JUL

5

El peso molecular fué medido según Staudinger con poliamida extraída con metanol en m-cresol a 25°C. El rendimiento en polímeros fué determinado por extracción con metanol. La polilaurinlactama es insoluble en metanol.

10

Así pues, por el procedimiento según el invento se acorta considerablemente y en forma sorprendente el tiempo de polimerización, el rendimiento en polímeros asciende casi al 100% y la magnitud del peso molecular puede regularse en la forma que se quiera. El procedimiento sugerido por el invento tiene la particular ventaja de que, sorprendentemente en una sola operación pueden obtenerse polimerizados con pesos moleculares muy altos, que en estado fundido tienen un alto grado de viscosidad y se pueden transformar magníficamente por el procedimiento de soplado o de extrusión en forma de láminas, mangueras, tubos y artículos parecidos. Por ejemplo se pueden fabricar también fácilmente frascos. Dada la posibilidad de que por el procedimiento sugerido por el invento, el grado de polimerización puede adaptarse como de costumbre al deseado campo de aplicación del polimerizado, los polimerizados obtenidos pueden transformarse también, lo mismo que otras superpoliamidas, en fibras, hilos, piezas moldeadas por inyección o productos similares.

15

20

25

En vista del rendimiento en polímeros de casi el 100% los polimerizados obtenidos conforme a la idea del invento tienen la ventaja de que su contenido en constituyentes solubles en agua, alcohol o grasa es extraordinariamente bajo. Las fracciones que pueden extraerse con metanol quedan de ordinario



por debajo del 1%. Debido a la reducida cantidad en constituyentes solubles, por ejemplo las láminas fabricadas con el polimerizado obtenido según el invento estände preferencia indicadas para el envasado esterilizado de alimentos. Estas láminas tienen poca permeabilidad al vapor de agua. Aparte de esto, los polimerizados se distinguen por buenas propiedades dieléctricas. También pueden utilizarse de forma particularmente ventajosa siempre que interese una inalterabilidad de dimensiones frente a las fluctuaciones de la humedad de los medios ambiente.

No se podía prever, y por lo tanto resultó sorprendente el hecho de que en presencia de ácidos del fósforo o de compuestos que forman estos ácidos bajo las condiciones de polimerización, pudiesen obtenerse según el invento, en un tiempo tan corto, polimerizados con pesos moleculares extremadamente altos en caso dado, con un rendimiento en polímeros de casi el 100%.

Ejemplo 1

En un autoclave de acero al cromo-níquel de 20 litros de capacidad, se echan 8000 g de laurilactama en forma sólida. Luego se añade una solución de 12 g de ácido ortofosfórico acuoso al 67% en 500 ml de agua destilada. Se cierra el autoclave y se baña todo tres veces con nitrógeno purísimo de forma que éste sea inyectado con 8 atm. y al cabo de 8 minutos se relaja con precaución. En la última de estas tres operaciones se deja una pequeña sobrepresión, y luego se calienta hasta 290°C en el transcurso de 2½ horas. Una vez alcanzada esta temperatura se deja la masa fundida durante 3 horas a la citada temperatura de 290°C y a una presión de 18 atm. Después se baja esta última

301859



5 hasta llegar a la normal, lo cual debe hacerse en lo posible en 1 hora, y se deja todavía una más la masa a presión normal, la poli-laurinlactama obtenida de esta manera se saca en forma de cordón, y después de la granulación suministra un material que en una prensa de extrusión puede transformarse muy bien en una hoja de soplado. La poliamida obtenida tiene un peso molecular, medido según Staudinger en m-cresol a 25°C, de unos 30.000 y una fracción de aproximadamente el 0,9% susceptible de ser extraída con metanol.

10 Ejemplo 2

Se trabaja del modo que se explica en el ejemplo 1, y a 7000 g de laurinlactama se agregan 9 g de ácido hipofosfórico y 14 g de ácido adípico diluidos en 550 ml de agua destilada. Se obtiene así una poliamida muy apta para ser transformada en piezas moldeadas por inyección. Esta poliamida tiene un peso molecular de unos 22.000 y una fracción como del 0,8% soluble en metanol.

Ejemplo 3

20 En un autoclave de acero al cromo-niquel de unos 60 litros de capacidad se echan 24 kg de laurinlactama con 30 g de fosfato diamónico y 96 g de ácido adípico en 1,8 l de agua destilada. Por el autoclave se hace pasar nitrógeno del modo que se explica en el ejemplo 1, y se polimeriza durante 3 horas a 300°C. El polimerizado obtenido, cuyo peso molecular es aproximadamente de 18.000 y tiene una fracción del 0,95% que puede extraerse en metanol, puede hilarse y estirarse perfectamente en forma de hilos. Pueden obtenerse fácilmente hilos de un diámetro de 0,30 mm y una resistencia específica de 4,8 g/den. La resistencia mecánica del hilo que ha permanecido



301835

24 horas en agua apenas es diferente de la del hilo conserva-
do bajo un clima normal.

Ejemplo 4

5 En un tubo de vidrio abierto, pero que puede cerrarse
al objeto de hacer pasar nitrógeno sin presión, se echan
100 partes en peso de laurilactama y 0,2 partes en peso de ácido
do ortofosfórico puro cristalizado. Mientras se hace pasar
nitrogeno, la mezcla reaccionante se calienta durante 5 horas
a 295°C. Se obtiene una poliamida con un peso molecular supe-
10 rior a 70.000 y una fracción susceptible de extracción como
del 0,5%. La poliamida obtenida es particularmente apropiada
para la transformación en prensas de extrusión por ejemplo,
para la fabricación de tubos o frascos por el procedimiento
de soplado.

. - . N O T A . - 1

15 Se reivindica como nuevo y de propia invención:

1.- Procedimiento para la fabricación de poliamidas
a base de laurilactama, caracterizado porque la polimerización
se realiza en presencia de ácidos del ~~fósforo~~ o compuestos que
formas estos ácidos bajo las condiciones de polimerización, de
20 preferencia en cantidades de 0,01 a 3%, referido a la cantidad
en peso de lactama monómera.

2.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto
1, caracterizado porque la polimerización se realiza en presen-
25 cia de compuestos con efecto estabilizador de la viscosidad,
y a presión normal en el tubo abierto.



3.- PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE POLIAMIDAS
A BASE DE LAURINLACTAMA.

Tal como se describe y reivindica en la presente
Memoria Descriptiva que consta de diez hojas escritas a má-
quina por una sola cara.

5

Madrid, - 9 JUL. 1964

Luis J. J. J.