



PATENTE DE INVENCION

Your Case N° 33630/RE-3030

366552

Memoria Descriptiva
sobre

"Procedimiento para polimerizar lactamas
en presencia de agente de refuerzo o de
relleno".

=.=.=.=.=.=.=.=.

Solicitante: MONSANTO COMPANY, entidad norteamericana, residente
en: 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis 66,
Missouri, EE. UU. de A.

=.=.=.=.=.=.=.=.

Esta invención se relaciona con un método
de polimerización de lactamas en presencia de un
relleno o agente de refuerzo. Un aspecto importante
de este método, comprende el tratamiento de la su-
5. perficie de un relleno o agente de refuerzo de tal



manera que se impida a su superficie inhibir la polimerización sustancialmente anhidra y catalizada con base, de una lactama cuando el relleno o agente de refuerzo se encuentra en presencia del monómero en polimerización.

5.

La polimerización sustancialmente anhidra y catalizada con base de lactamas es bien conocida de los expertos en el arte. La literatura de patentes contiene varias descripciones relacionadas con polimerizaciones de lactamas catalizadas con bases. Entre ellas figuran las patentes estadounidenses números: 3.017.391; 3.017.392; 3.018.273; 3.028.369; 3.086.962 y 3.120.503.

10.

Las anteriores referencias describen varios catalizadores, iniciadores o promotores, reguladores y condiciones de reacción para llevar a cabo una polimerización de lactama, catalizada con base. Además, todas las anteriores referencias reconocen la necesidad de mantener unas condiciones sustancialmente anhidras durante la polimerización catalizada con base. En casos en los que se hallan presentes apreciables cantidades de agua, por ejemplo debido al uso de catalizadores de hidróxidos metálicos alcalinos o debido a un monómero lactama incompletamente secado, el agua se separa antes del contacto del catalizador con el iniciador. La separación del agua se efectúa ordinariamente mediante calentamiento de una mezcla de monómero y catalizador o de una mezcla de monómero e iniciador a 100°200°C, discrecionalmente bajo reducida presión, y destilación del agua ⁱⁿ⁻conveniente.

15.

20.

25.

30.



- Antes y simultáneamente con el desarrollo y mejora de la polimerización de lactamas catalizada con bases, se ha creado durante un período de varios años un cuerpo independiente de tecnología sobre polímeros,
5. concretamente el relleno y refuerzo de sistemas polímeros. Algunas de las creaciones iniciales significativas en este terreno incluyen la adición de negro de carbón a cauchos naturales y sintéticos para mejorar las propiedades físicas de los cauchos. Otras creaciones
 10. incluyen el relleno y refuerzo de losetas plásticas para suelos con arcillas y fibras de amianto y el relleno de otros numerosos productos polímeros con arcillas, así como con materiales celulósicos tales como fibras de madera, vellón de algodón y serrín. Un relleno importante para modificar varios productos polímeros, es la forma de fibra de vidrio. Las fibras de vidrio se han incorporado en una serie de resinas, especialmente los poliésteres, de varias maneras diferentes, dependiendo de las características de la
 15. resina. Además de los poliésteres, también se han relleno poliamidas con una variedad de sustancias, entre ellas fibras de vidrio, arcillas y fibras de amianto. Las diferentes poliamidas que han sido rellenas de esta manera incluyen las polilactamas tales como
 20. polipirrolidona y policaprolactama (nylon 6), así como otras poliamidas, tales como poliexametileno adipamida (nylon 6,6). En muchos casos, el relleno se ha mezclado con un polímero fundido y se ha sometido la resultante composición a cualesquiera de varias operaciones de
 25. moldeo. También ha sido ventajoso añadir el relleno al
 - 30.



sistema monómero antes de la polimerización por varias razones, tales como una incrementada dispersión o facilidad de incorporación del relleno. Tal técnica ha sido adoptada de hecho para muchas polimerizaciones

5. de poliamidas y ha tenido un resultado satisfactorio. Se han preparado de esta manera varias composiciones reforzadas con fibra de vidrio de nylon-6,6, como así mismo varias composiciones polilactámicas.

- Sin embargo, surgen dificultades al realizar
10. una polimerización de lactama sustancialmente anhidra y catalizada con base, en presencia de una cantidad apreciable de relleno o refuerzo de fibras. La polimerización es inhibida en cierto grado y puede interrumpirse totalmente, dependiendo del tipo y cantidad
15. de relleno presente. El polímero obtenido es con frecuencia de peso molecular irregular y se obtiene con bajas producciones. Los anteriores problemas se atribuyen a la presencia de grupos hidroxilos fijados a la superficie de relleno, así como moléculas de agua
20. físicamente adsorbidas en aquéllos. Si la cantidad de relleno en el sistema monómero es pequeña, por ejemplo, del 15% aproximadamente, o menos, por peso del sistema monómero total, los efectos adversos pueden ser imperceptibles o por lo menos no tan pronunciados como para
25. causar una seria dificultad. Mucho depende también del tipo de relleno empleado; por ejemplo, la cal hidratada inhibirá la polimerización considerablemente más que virutas de acero finamente divididas. Otro factor que contribuye es el tamaño de partícula del relleno;
30. cuanto más pequeño sea el tamaño de partícula, mayor

300553 - 5 -



será la superficie expuesta que contenga grupos hidroxilos inhibidores.

- Recientes desarrollos que combinan los dos campos de la tecnología antes mencionados, polimerizaciones de lactamas catalizadas con bases y sistemas polímeros rellenos y reforzados, han hecho ventajoso el poder realizar una polimerización de lactama catalizada con base en presencia de grandes cantidades de relleno o agente de refuerzo. La solicitud de patente americana, número: 284.375, depositada el 31 de mayo de 1963 por R.M. Hedrick y V. R. Richard describe varias composiciones y técnicas para preparar polimerizaciones de polilactamas de notables propiedades mecánicas. Debe destacarse con relación a la citada solicitud, en primer lugar que se añadieron ciertos silanos reactivos a las suspensiones de monómero-mineral; en segundo lugar, que ni el catalizador ni el iniciador formaban contacto con la fase inorgánica durante un prolongado período de tiempo antes de la polimerización; y finalmente que las suspensiones catalizadas se curaron durante una hora después del comienzo de la polimerización. Desde un punto de vista económico, sería deseable reducir el tiempo total de curado de una polilactama reforzada a 15 minutos o menos. Además, en la producción de grandes cantidades de polilactamas reforzadas, es ordinariamente ventajoso preparar una suspensión de monómero-inorgánico sin iniciar y catalizada o una suspensión de monómero-inorgánico sin catalizar pero iniciada, mantener la suspensión a temperatura de polimerización durante cierto indefinido y
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

3 08556-6 -



- luego añadir el iniciador o catalizador que falte para iniciar la polimerización cuando sea conveniente. Hasta ahora ha sido imposible preparar coladas aceptables utilizando tiempos de curado cortos de 15 minutos aproximadamente o menos después de que el iniciador o el catalizador ha estado en contacto con la fase inorgánica durante varios minutos antes de la colada. Además, se han experimentado grados variables de dificultad al llevar a cabo cualquier polimerización de lactama sustancialmente anhidra y catalizada con base en presencia de ciertos materiales inorgánicos.
- 5.
- 10.

- Es un objeto principal de la presente invención proporcionar un método para llevar a cabo una polimerización de lactama sustancialmente anhidra y catalizada con base en presencia de ciertos materiales inorgánicos que tengan grupos hidroxilos superficiales. Otro objeto de la invención es la provisión de un método para el tratamiento de la superficie de ciertos materiales inorgánicos para separar grupos hidroxilos, preferible y sustancialmente todos los grupos hidroxilos, de manera que puedan ponerse en presencia de una lactama en polimerización sin afectar adversamente a la polimerización catalizada con base. Otros objetos, beneficios y ventajas, resultarán evidentes al avanzar la descripción detallada de la invención.
- 15.
- 20.
- 25.

Para comprender más plenamente la invención se hará referencia a los adjuntos dibujos, en los cuales:

- La figura 1 es una representación de la superficie sin tratar de un material silíceo, wollasto-
- 30.



9 00 55 8 - 7 -

nita.

La figura 2 es una representación de la superficie sin tratar de un material silíceo que muestra algunos de varios grupos ligados a aquélla.

5. La figura 3 es una representación de la superficie de la figura 1, tratada de tal manera que se haga adecuada para su acoplamiento a una polilactama e inocua para la polimerización catalizada con base; y

10. La figura 4 es una vista en perspectiva de la superficie tratada de un mineral silíceo que muestra los grupos modificados ligados a la misma, que hacen al mineral adecuado para su acoplamiento a una polilactama e inocuo para la polimerización catalizada con base.

15. En sus aspectos más amplios, la presente invención comprende el tratamiento de la superficie de un relleno o agente de refuerzo para separar grupos hidroxilos superficiales antes de llevar a cabo una polimerización de lactama sustancialmente anhidra y catalizada con base, en presencia del relleno o agente de refuerzo.

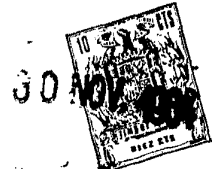
20. La expresión "agente de refuerzo" se refiere a aquellos materiales inorgánicos capaces de ser incorporados en un sistema polímero en el que su incorporación va acompañada de un agente de acoplamiento que proporciona la conexión para la consiguiente unión del polímero y material inorgánico. Esto ofrece un contraste con un "relleno" que no se une a un polímero a través de un agente de acoplamiento. Un agente de acoplamiento es un compuesto capaz de unir un material

25.

30.

36-558 - 8 -

- inorgánico a un polímero. Esto se efectúa mediante compuestos polifuncionales que tienen por lo menos un grupo capaz de reacción con el monómero durante la polimerización y, por lo menos, un grupo capaz de reacción con el material inorgánico. La expresión "material inorgánico" o simplemente "inorgánico" empleada en esta descripción se refiere a materiales que son de naturaleza inorgánica y que entran en la clasificación general de rellenos o agentes de refuerzo para sistemas polímeros.
- 5.
- 10.
- Muchos de los rellenos y agentes de refuerzo comúnmente empleados para composiciones resinosas tienen grupos hidroxilos ligados a sus superficies en forma de grupos hidroxilos covalentes químicamente ligados, o en forma de agua físicamente adsorbida o absorbida.
- 15.
- Los agentes de refuerzo que tienen superficies en las que figuran hidroxilos pueden seleccionarse de una amplia variedad de materiales inorgánicos que tengan una solubilidad en agua de 0,15 g por litro o menos. Ejemplos incluyen a la piedra caliza, mica, montmorilonita, caolinita, bentonita, hectorita, beidellita, atapulgita,
- 20.
- crisolita, alúmina, saponita, hercinita, aluminio, estaño, plomo, magnesio, calcio, estroncio, bario, titanio, circonio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, óxidos metálicos tales como óxidos de los citados metales, y sales metálicas tales como fosfatos metálicos pesados, sulfuros y sulfatos y aluminatos metálicos tales como aluminato de hierro y aluminato de zinc. Preferibles para su empleo
- 25.
- 30.
- aquí, son los materiales inorgánicos tales como los



- 9 - 3 0 0 5 5

- anteriormente ejemplificados. Particularmente preferidos son los materiales silíceos inorgánicos que tienen o pueden adquirir una superficie alcalina tras su tratamiento con una base y que tienen una estructura cristalina silicato tridimensional, en oposición a una configuración cristalina bidimensional o plana.
5. Materiales silíceos particularmente preferidos se caracterizan también por una naturaleza algo refractaria con un p.f. superior a 800°C, una dureza Mohs de 4 por lo menos y una solubilidad en agua menor a 0,1 gramo por litro. Ejemplos de materiales silíceos particularmente preferidos incluyen minerales tales como el feldespato, cuarzo, wollastonita, mullita, quianita, crisolita, cristobalita, crocidolita, silicato aluminico
10. fibroso que tenga la fórmula SiO_5Al_2 , espodúmeno y granate. Materiales silíceos adicionales preferidos incluyen materiales sintéticamente preparados tales como fibras de vidrio, gel de sílice y sílice de humos. Por consiguiente, una preferida mezcla reforzadora será
15. una que contenga una proporción principal, es decir, superior al 50% en peso, de los preferidos materiales silíceos anteriormente ejemplificados.
- 20.

- La cantidad de agente de refuerzo que puede emplearse para preparar las polilactamas modificadas aquí descritas puede variar ampliamente desde el 1 al 90% en peso aproximadamente de la composición total; se preparan composiciones preferidas usando cantidades de agente de refuerzo que oscile entre el 50 y el 90% en peso aproximadamente. Como anteriormente,
25. se sugiere, se experimenta una incrementada inhibición
- 30.



3 0 5 5 5¹⁰ -

de la polimerización catalizada con base con los niveles superiores de agente de refuerzo.

5. El tamaño de partícula del refuerzo inorgánico afecta también al grado de inhibición de polimerización. Por ejemplo, un 65% en peso de un agente de refuerzo que tenga un tamaño de partícula medio de dos micras inhibirá una polimerización de lactama catalizada con base considerablemente más que una cantidad igual de refuerzo con un tamaño medio de partícula de 1.000 micras. Generalmente, el tamaño de partícula del refuerzo puede variar entre 200 ó 400 milimicras aproximadamente hasta unas partículas que tengan un diámetro de una pulgada o más. Son preferibles las mezclas de tamaños de partícula que pueden ser hasta de 15. 500 micras y tan pequeñas como de media micra. Una típica distribución preferida de tamaños empleada para muchas composiciones, es la siguiente:

- 100% - 74 micras o menos (200 mallas)
- 90% - 44 micras o menos (325 mallas)
- 20. 50% - 11 micras o menos
- 10% - 1 micra o menos

25. El tipo de agente de refuerzo constituye también un factor significativo en la determinación del grado de inhibición de polimerización. Ciertos materiales tales como el feldespatos son susceptibles de poseer menos grupos hidroxilos superficiales que un material tal como virutas o limaduras de acero.

30. Los rellenos son también útiles en la práctica de la presente invención. El término "relleno" se refiere a aquellos materiales incorporados en un

30033 11 -



- polímero, que funcionan simplemente como extensores y contribuyen poco o nada a la mejora de las propiedades mecánicas, particularmente a concentraciones del 50% en peso o más. Como los agentes de refuerzo, la cantidad de relleno a emplear en la preparación de composiciones polímeras puede variar ampliamente. Generalmente, puede emplearse menos relleno desmenuzado granular que un agente de refuerzo desmenuzado y de configuración similar en una composición polímera. Esto se debe a que un relleno en un polímero no es un componente comparable al polímero en cuanto a características de sustentación de cargas. Más bien, el constitutivo polímero es principalmente determinativo de las resistencias tensil y flexiva y módulos de la composición.
5. Por consiguiente, una cantidad muy grande de relleno en una composición polímera, cuando no se trata con un acoplador para convertirlo en un agente de refuerzo, tiene por resultado unas composiciones mecánicamente débiles y quebradizas. Si por otra parte el relleno es de naturaleza fibrosa, el límite superior del relleno se establece no por el grado de pérdida de propiedades mecánicas de la composición, puesto que las propiedades mecánicas se incrementarán con frecuencia, sino más bien por la incrementada viscosidad de la suspensión de monómero-relleno. Un nivel preferido de concentración de relleno es del 40 al 65% aproximadamente en peso, aunque este nivel preferido se halla sujeto a una amplia variación que depende del específico relleno seleccionado y de las propiedades mecánicas deseadas en el producto termi-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

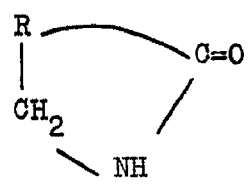


nado. Los tamaños de partícula y la distribución de tamaños para los rellenos son comparables a los valores expuestos en la descripción de los agentes de refuerzo. Además de los inorgánicos adecuados para su

- 5. empleo como agentes de refuerzo, pueden emplearse también varias sustancias orgánicas como rellenos. Ejemplos incluyen fibras de madera, serrín, harina de madera, queratina, yute, sisal y vellón de algodón.

Las polilactamas útiles en la preparación de

- 10. formas reforzadas son las resinas derivadas de monómeros de lactamas de fórmula



en la que R es un radical alquileo que contiene por lo menos dos átomos de carbono y preferiblemente no más de 11 átomos de carbono. Un monómero preferido es

- 15. el ϵ -caprolactama. Los monómeros lactámicos, además del ϵ -caprolactama, incluyen la α -pirrolidona, piperidona, γ -butirolactama, δ -valerolactama, caprolactamas distintos al ϵ -isómero, isoximas metil cicloexanonas, enantolactama, caprilolactama, nonanolactama,
- 20. caprilactama, dodecanolactama e isoxima ciclo dodecanona.

Las polimerizaciones de lactama anhidras sustancialmente, catalizadas con bases, son bien conocidas en el arte y pueden encontrarse descripciones completas de la polimerización en las patentes

- 25. estadounidenses números: 3.017.391; 3.017.392;



300556⁻¹³ -

3.018.273; 3.028.369; 3.086.962 y 3.120.503, aquí incorporadas como referencias. Otras referencias que describen catalizadores e iniciadores adicionales pueden consultarse igualmente.

5. Los catalizadores básicos de polimerización de lactamas son cualesquiera de los metales en forma metálica, de ion complejo o compuesta, capaces de formar ácidos en el sentido de "ácido Lewis" suficientemente fuertes para formar una sal imínica de la lactama que se está polimerizando.
10. La sal imínica, por ejemplo caprolactama sódica, es el catalizador activo del presente sistema de polimerización catalizado con bases. Ejemplos comunes de catalizadores son los metales alcalinos y alcalino-térreos tales como sodio, potasio, litio, calcio, estroncio, bario, magnesio, etc., en
15. forma metálica o en forma de hidruros, borohidruros, óxidos, hidróxidos y carbonatos. En el caso de compuestos tales como los hidróxidos y carbonatos que producen agua al reaccionar con lactamas, el volumen de tal agua
20. ha de separarse del sistema de polimerización antes de que pueda tener lugar la polimerización catalizada con base. Otros catalizadores efectivos son los derivados organometálicos de los anteriores metales, así como de otros metales. Ejemplos de tales compuestos organometálicos son los álcalis de litio, potasio y sodio, tales
25. como litio butílico, potasio etílico, o sodio propílico, o los compuestos arilos de tales metales, tales como fenilo sódico. Otros compuestos organometálicos adecuados son el magnesio difenílico, dietilo de zinc,
30. aluminio triisopropílico e hidruro de aluminio isobu-



- tílico. Como clase general, los materiales conocidos como reactivos Grignard son catalizadores efectivos para la presente polimerización. Típicos catalizadores Grignard incluyen haluros de magnesio alquílicos inferiores en los que el grupo alquílico puede tener hasta 6 átomos de carbono, tales como bromuro etilmagnésico y cloruro metilmagnésico. El bromuro fenilmagnésico es también un efectivo catalizador Grignard. Otros catalizadores adecuados son la amida sódica, amida magnésica, anilida de magnesio, caprolactama magnésica, etilato magnésico y el producto de reacción de un reactivo Grignard con un alcohol o una amina primaria o secundaria.
- 5.
- 10.

- La presente polimerización de lactama se lleva a cabo generalmente con una concentración de catalizador que oscila entre una pequeña fracción del 1%, por ejemplo el 0,01%, hasta un 15 ó 20% molar, basado en la cantidad de monómero a polimerizar. En general, las concentraciones preferidas de catalizador entran entre un 0,1% molar y un 1% aproximadamente de monómero lactámico.
- 15.
- 20.

- Los iniciadores de polimerización de lactamas (promotores) útiles en la presente invención son los que se describen en las patentes estadounidenses números: 3.017.291; 3.017.392; 3.018.273; 2.061.592; 3.086.962 y 3.120.503. Particularmente preferidos son los compuestos isocianatos expuestos en la patente estadounidense número: 3.028.369. Otros iniciadores útiles incluyen a la N-acetilcaprolactama, N-benzoilvalerolactama, N,N'-di(fenilcarbamil)-N,N'-dimetilurea,
- 25.
- 30.



- 15 -

30 2556

- disuccinimida etilénica, cloruro cianúrico, diisopropil-carbodiimida, N,N-dicicloexil-cianamida, triacetamida, N,N-dibenzoil-anilina, N-acetil-N-etil-p-toluenosulfonamida, N,N-di(p-toluenosulfonil)anilida, N-nitroso-2-pirrolidona, N-nitroso-N-metilbencenosulfonamida, N-(deimetilfosfinil) ϵ -caprolactama y correspondientes compuestos tioacilos tales como N-tiopropionilmaleimida y N-(dimetiltiofosfinil)- ϵ -caprolactama. Se comprenderá que el término "iniciador" o "promotor" se ha aplicado tanto a los verdaderos iniciadores N-acilos como a los compuestos que acilarán un monómero lactámico para formar un iniciador lactámico N-acilo.

- La concentración del promotor deberá estar comprendida entre 0,1% molar y un 5% molar aproximadamente, basado en la lactama que se polimeriza. El nivel de concentración más eficaz está comprendido entre un 0,5 y un 2% molar aproximadamente de la lactama, aunque pueden emplearse también concentraciones que caigan fuera de estos valores en ciertas circunstancias, tales como en la síntesis de un polímero de peso molecular desusadamente bajo.

- Con referencia ahora a la figura 1, puede verse que un mineral inorgánico típico, wollastonita, preferido para su empleo tanto como relleno como en calidad de agente de refuerzo, presenta grupos hidroxilos fijados a su superficie de una serie de maneras, en forma de:

- (a) Grupos hidroxilos metálicos alcalinos 21.
- (b) Grupos silanoles 22.
- (c) Hidrógeno unido cerca de grupos silanoles



(d) Moléculas de agua 25 y 26 físicamente adsorbidas.

También está presente sobre la superficie un número de grupos siloxanos 23.

- 5. La figura 2 es una representación de la superficie de un material inorgánico que muestra solamente los grupos innocuos -O- y los grupos hidroxilos inhibidores de polimerización. El calentamiento de los materiales mostrados en las figuras 1 y 2 entre 100 y
- 10. 200°C durante un tiempo prolongado no altera sustancialmente sus superficies. Sin embargo, se han ideado varias técnicas para alterar el carácter de las superficies del relleno o agente de refuerzo para hacerlas no inhibidoras respecto a una polimerización
- 15. de lactama.
Una técnica comprende el precalentamiento del relleno o agente de refuerzo a temperaturas iguales o superiores a unos 400°C. Los requisitos de tiempo y temperatura mínimos para un pretratamiento efectivo están interrelacionados. Es decir, el requisito de tiempo puede variar considerablemente dependiendo de la temperatura seleccionada para el tratamiento. Generalmente, unas temperaturas sustancialmente inferiores a 400°C, por ejemplo inferiores a unos 375°C,
- 20. son inadecuadas para separar un número sustancial de grupos hidroxilos. Temperaturas sustancialmente superiores a 1200°C son también inadecuadas porque tales temperaturas son capaces de cambiar la composición de algunos inorgánicos, por ejemplo por volatilización
- 25. de SiO₂, etc.; otras composiciones pueden fundirse o
- 30.

30 NOV. 

300556 - 17 -

- convertirse en vidrios. Un nivel preferido de temperatura es de 400 a 1000°C aproximadamente. Para temperaturas comprendidas dentro de estos valores, un tiempo de exposición de dos horas es suficiente para conseguir
5. los beneficios de esta invención. Además, a las temperaturas superiores, el tiempo de tratamiento puede reducirse considerablemente. Por ejemplo, un tratamiento térmico de material inorgánico a 1.000°C durante 10 minutos es también satisfactorio. Dependiendo de otros
10. factores, tales como exposición del inorgánico a calor y calentamiento bajo presión reducida, es posible también pretratar térmicamente un inorgánico eficazmente a 400°C durante un corto tiempo. El tratamiento térmico preferido consiste pues en calentar el inorgánico a una
15. temperatura de unos 400 a 1000°C durante dos horas aproximadamente o menos, dependiendo de la particular temperatura seleccionada y de otros factores, tales como exposición a la fuente de calor y medios para la separación del vapor de agua formado.
20. Evidentemente, tal técnica no es preferida para su empleo con rellenos celulósicos. Ordinariamente, los materiales celulósicos pueden modificarse satisfactoriamente calentándolos entre 100 y 200°C durante una hora o dos.
25. Una segunda técnica de tratamiento de rellenos o agentes de refuerzos comprende el uso de una cantidad suficientemente grande de iniciador para permitir la reacción del iniciador con la superficie inorgánica así como para proporcionar suficiente iniciador para
30. promover la polimerización de la lactama. Se comprenderá



- que algunos iniciadores, tras su reacción con una superficie inorgánica, formarán productos de reacción nocivos para la polimerización de la lactama. Por ejemplo, el caprolactama acetílico produce caprolactama más ácido acético. El ácido acético inhibe la polimerización de lactama catalizada con base. La mayor parte de tales productos de reacción nocivos puede separarse mediante destilación al vacío antes de la introducción del catalizador. Una clase de iniciadores
5. que funcionan muy satisfactoriamente como agente secador inorgánico y que son particularmente preferidos debido a los productos de reacción fácilmente separables, son los isocianatos, que forman dióxido de carbono tras su reacción con agua. Un típico procedimiento
10. satisfactorio es el siguiente: Se mezclan íntimamente el inorgánico, el monómero lactámico, discrecionalmente otros aditivos tales como acopladores, estabilizadores, etc., y el iniciador de polimerización y se calientan a unos 100°C bajo reducida presión. Luego se
15. mantiene la suspensión en un tanque a 100°C hasta que se dispone de un molde, en cuyo momento se mezcla una cantidad medida de catalizador en la suspensión antes de verterse ésta en el molde. La cantidad del catalizador puede variarse, dependiendo de que los productos
20. de reacción iniciador-inorgánico no nocivos permanezcan o no en la suspensión.
- 25.

Otra mejora en la facilitación de la separación de grupos hidroxilos de la superficie de un relleno o agente de refuerzo comprende la catalización

30. de la reacción del iniciador con grupos hidroxilos



- superficiales. Esto puede hacerse mediante la adición de una sustancia reconocida como catalizador efectivo en la producción de poliuretanos, es decir, un catalizador efectivo para la reacción de un diisocianato o poliisocianato con un diol o polioli. Preferiblemente, estos materiales son sustancias donadoras de electrones que no tienen átomos de hidrógeno activos. Más preferiblemente, el catalizador de poliuretano es de tal basicidad que el monómero lactámico no es polimerizado por contacto con él a temperaturas inferiores a 200°C. Sin embargo, pueden emplearse no obstante sustancias que catalicen una polimerización de poliuretano así como una polimerización de polilactama por debajo de 200°C, si la temperatura de la suspensión de monómero lactámico es reducida a un valor suficiente para evitar la polimerización de la lactama, pero adecuada para permitir la reacción de iniciador, hidroxilo. Ejemplos de compuestos preferidos incluyen aminas terciarias organometálicas y sales metálicas de estaño, plomo, bismuto, antimonio, sodio, potasio, litio, titanio, hierro, uranio, cadmio, cobalto, torio, aluminio, mercurio, zinc, níquel, cerio, molibdeno, vanadio, cobre, manganeso y circonio. Como ejemplos ilustrativos de organometálicos y sales metálicas, se mencionan los siguientes compuestos: nitrato de bismuto, 2-etilexoato de plomo, benzoato de plomo, oleato de plomo, triclorofenato sódico, propionato sódico, acetato lítico, oleato potásico, dicloruro de dibutil-estaño, tricloruro de butil-estaño, cloruro estánnico, o-fenilfenato de tributil-estaño, cianato de tributil-estaño, octoato
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- estannoso, oleato estannoso, di(2-etilexoato) de dibutil-estaño, dilaurato de dibutil-estaño, diisooctilmaleato de dibutil-estaño, sulfuro de dibutil-estaño, dibutóxido de dibutil-estaño, bis(o-fenilfenato) de dibutil-estaño, bis(acetilacetato) de dibutil-estaño, óxido de di(2-etilexil)estaño, tetracloruro de titanio, dicloruro de dibutiltitanio, titanato tetrabutílico, tricloruro butoxititánico, cloruro férrico, 2-etilexoato férrico, acetilacetato férrico, tricloruro de antimonio, pentacloruro de antimonio, dicloruro trifenilantimónico, nitrato de uranilo, nitrato de cadmio, dietilditiofosfato de cadmio, benzoato de cobalto, 2-etilexoato de cobalto, nitrato de torio, trifenilaluminio, trioctilaluminio, oleato aluminico, mercurio difenílico, 2-etilexoato de zinc, naftenato de zinc, níqueloceno, exacarbonilo de molibdeno, nitrato de cerio, tricloruro de vanadio, 2-etilexoato cúprico, acetato cúprico, 2-etilexoato de manganeso, linorresinato de manganeso, 2-etilexoato de circonio y naftenato de circonio.

25. Ejemplos de aminas terciarias incluyen la 1-metil-4-(dimetilaminoetil)piperazina, N-etiletilenimina, tetrametiletilenodiamina, trietilenodiamina, trietilamina, 2,4,6-tri(dimetilaminometil)fenol, N-etilmorfolina, nicotina y alfa-metilbencildimetilamina.

Particularmente preferidas son las aminas terciarias, las sales de estaño, plomo, bismuto y hierro, y mezclas de aminas terciarias con sales de estaño, plomo, bismuto y hierro.

30. La patente estadounidense número: 2.888.437,

30 NOV 1956

- describe el empleo de óxido magnésico y óxido bórico como útiles catalizadores de poliuretanos. Esta patente enseña también que otros óxidos metálicos tales como el óxido cálcico no son adecuados para su empleo en aquéllos. Otras referencias de patentes y de la literatura incluyen y excluyen varios compuestos adicionales como catalizadores de poliuretanos. Es nuestra intención limitar la presente invención a los compuestos que han sido descritos y se describirán o que son evidentes para los expertos en el arte como adecuados catalizadores para polimerizaciones de poliuretanos y excluir del ámbito de la presente invención los compuestos que sean catalizadores inadecuados.
5. La concentración de catalizador de poliuretano requerida para producir fundiciones lactámicas exentas de huecos depende del particular agente de refuerzo o relleno empleado, la concentración de monómero lactámico, la concentración y tipo de iniciador y finalmente del propio catalizador de poliuretano.
10. En general, la concentración de catalizador de poliuretano puede oscilar entre un décimo y 10 veces aproximadamente la cantidad, sobre una base equivalente, del iniciador usado. Un nivel preferido y adecuado cuando se emplea un catalizador preferido de poliuretano conjuntamente con un monoisocianato o poliisocianato aromático, es de un tercio a 3 equivalentes moleculares aproximadamente de catalizador de poliuretano por cada equivalente molecular de iniciador isocianato empleado.
15. La técnica es particularmente bien adecuada
- 20.
- 25.
- 30.



- 22

30 NOV. 1964
300533

- para su empleo con un iniciador isocianato. Cuando un isocianato reacciona con radicales hidroxilos la reacción progresa hasta un punto anterior al desprendimiento de dióxido de carbono. Tras la subsiguiente
5. adición de un catalizador de polimerización lactámica básico, se desprende dióxido de carbono que queda atrapado dentro de la lactama en polimerización, produciendo una fundición acabada con numerosos huecos y burbujas con las consiguientes propiedades mecánicas
10. deficientes. Sin embargo, si se añade un material que cause la separación del dióxido de carbono antes de la adición del catalizador básico de polimerización de la lactama, el dióxido de carbono puede separarse por completo permitiendo la producción de una fundición lisa y exenta de huecos, de excelentes propiedades mecánicas.
- 15.

- El problema de las burbujas en la suspensión monómera, con resultantes huecos en el producto fundido, adquiere su máxima gravedad cuando la suspensión
20. fundida de monómero-inorgánico-iniciador se mantiene durante un prolongado período de tiempo a una temperatura elevada, por ejemplo, una o más horas a 75°C ó más. Si después de un prolongado período de retención a una elevada temperatura, se pone en contacto
25. la suspensión de monómero-inorgánico-iniciador con un catalizador de polimerización de lactama, tiene lugar un desprendimiento de gas al progresar la polimerización hasta su completamiento, creándose así huecos en el producto terminado. La eliminación de desprendimiento gaseoso en el tiempo de la polimerización
- 30.

300556



- se efectúa muy eficazmente mediante adición de un catalizador de poliuretano a la suspensión de monómero-inorgánico-isocianato después de que la suspensión se ha mantenido a elevadas temperaturas y antes de que
5. el catalizador de polimerización de la lactama se haya añadido. La adición del catalizador de poliuretano causa el desprendimiento de gas de la suspensión monómera sin catalizar la polimerización de la lactama. Tras la subsiguiente adición del catalizador de polimerización de la lactama, se polimeriza la suspensión
10. en ausencia de desprendimiento gaseoso y se produce un material polimerizado y libre de huecos y espacios abiertos. También son naturalmente posibles otros órdenes de adición de los componentes de la suspensión
15. antes de la adición del catalizador de polimerización de la lactama.

Otra técnica para el tratamiento de rellenos o agentes de refuerzo comprende la reacción de un catalizador de polimerización de lactama con la superficie de un inorgánico. Esto se efectúa de una manera similar al tratamiento iniciador de un inorgánico. Es decir, se calienta una suspensión de monómero-catalizador-inorgánico bajo un vacío antes de la adición de iniciador. La cantidad de iniciador empleada se varía,

20. dependiendo de la presencia o ausencia de productos de reacción inhibidores de la polimerización.

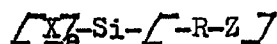
25.

Otro medio de tratamiento de una superficie de un relleno o agente de refuerzo para separar grupos hidroxilos inconvenientes, consiste en reaccionar parte de los grupos hidroxilos con agentes de acoplamiento

30.



tos. Agentes de acoplamiento preferidos para unir agentes reforzadores con polilactamas, son los compuestos de fórmula



5. en la que X es un grupo inorgánico-reactivo, Y es un grupo no reactivo, Z es un grupo capaz de incorporarse en una cadena polilactámica en desarrollo, R es una cadena alquilénica o alquencilénica de dos a 10 átomos de carbono aproximadamente; a es un número entero de 1 a 3, b es un número entero de 0 a 2, c es un número entero de 1 a 3 y la suma de a+b+c es 4. Ejemplos de X en la fórmula anterior incluyen grupos halógenos, hidroxilos y alcoxilos que tengan de 1 a 6 átomos de carbono; ejemplos adecuados de Y son radicales hidrógenos e hidrocarbilos, preferiblemente radicales alquilos que tengan hasta 10 átomos de carbono, que no sean reactivos con la superficie del material inorgánico ni con el monómero polimerizable; ejemplos de Z incluyen grupos alcóxicarbonilos, aminos primarios y secundarios, amidos secundarios, epoxilos, isocianatos e hidroxilos. Compuestos ilustrativos incluyen a los siguientes:

10. 3-aminopropiltriétoxisilano, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{NH}_2$;
 15. 11-triétoxisililundecanoato etílico $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiC}_{10}\text{H}_{20}\text{COOC}_2\text{H}_5$;
 20. 4-aminobutilmetildiclorosilano, $(\text{Cl})_2\text{CH}_3\text{SiC}_4\text{H}_8\text{NH}_2$;
 25. 3-metildifluorosililacrilato metílico, $(\text{F})_2\text{CH}_3\text{SiCH}=\text{CHCOOCH}_3$;

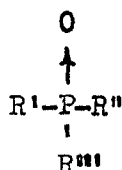


300556

- 3,4-epoxibutiltri-n-butoxisilano, $\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$;
- N-(beta-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$;
- 10-trihidroxidecil-tribromosilano, $\text{HOC}_{10}\text{H}_{20}\text{Si}(\text{Br})_3$;
5. Isocianato 18-triyodosililestearílico, $\text{OCNC}_{18}\text{H}_{36}\text{Si}(\text{I})_3$; y
- 3-carbamoilpropiltriétoxisilano, $\text{NH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$.

Otra clase de agentes de acoplamiento está constituida por los agentes acopladores a base de fósforos, de fórmula

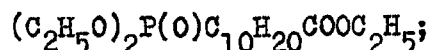
10.



- en la que R' es un grupo inorgánico-reactivo equivalente al grupo X de los compuestos silanos, R'' es el grupo polímero-reactivo equivalente al grupo Z de los compuestos silanos, y R''' es un grupo no reactivo equivalente al grupo Y del compuesto silano o es equivalente al grupo R ó R' de los presentes compuestos:
- 15.

Compuestos ilustrativos incluyen:

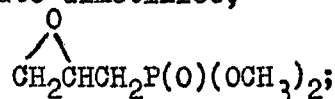
Etilundecanatofosfonato dietílico,



20. Cloruro metilfosfonamídico, $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{ClNH}_2$;

Acido fosforisocianatidodiclorídico, $(\text{Cl})_2\text{P}(\text{O})\text{NCO}$;

(2,3-epoxipropil)fosfonato dimetílico,



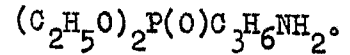
25. Acido dicarbetoisofosfínico, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$;

Fosforodiamidato sódico, $(\text{NH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{ONa})$;



- 26 - 300556

Acido dimetil-ureidofosfórico, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}(\text{O})\text{NH}_2$; y
Gamma-aminopropilfosfonato dietílico,



Otros compuestos útiles como acopladores in-

5. cluyen los siguientes:

Amino primario y secundario, amido secundario, epoxilo, isocianato, hidroxilo y complejos Werner que contengan aloxicarbonilo, tales como cloruro epsilo-amino-caprotacrómico, cloruro isocianatocrómico, cloruro resorcilatocrómico, cloruro crotonatocrómico, cloruro sorbatocrómico y cloruro 3,4-epoxibutilcrómico.

10.

Varios métodos de tratamiento de una superficie inorgánica con un acoplador son adecuados. El acoplador y el material inorgánico pueden mezclarse entre sí separadamente o en presencia de un disolvente tal como agua, alcohol, benceno, dioxano o lactama fundida, efectuando así un enlace acoplador-inorgánico.

15.

El inorgánico tratado puede secarse luego y almacenarse para su futuro empleo o emplearse inmediatamente en conjunción con un sistema lactámico monómero catalizado. Como variante, pueden mezclarse conjuntamente y polimerizarse in situ lactama fundida, acoplador, material inorgánico, agentes dispersantes, iniciador y finalmente catalizador.

20.

25.

Sin embargo, no puede conseguirse un tratamiento completamente efectivo de una superficie inorgánica exclusivamente mediante el empleo de agentes acopladores. Esto se debe a que un agente de acoplamiento tiene por lo menos un grupo polímero-reactivo por molécula. Los materiales inorgánicos preferidos

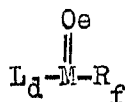
30.

306556²⁷ -

30 NOV. 1944



- como agentes de refuerzo tienen todos ellos unas cantidades tales de grupos hidroxilos superficiales que una completa separación de tales grupos requeriría unas cantidades notablemente mayores a 2-20 gramos por 1000 gramos de agente de refuerzo ordinariamente empleados. Estas grandes cantidades de acoplador proporcionarían también una gran cantidad de grupos polímero-reactivos tales como grupos aminos o alcocarbonilos que podrían tener un efecto perjudicial sobre la polimerización. Es bien sabido, por ejemplo, que los grupos aminos actúan como regulador en una polimerización lactámica. Una cantidad indebidamente grande de grupos aminos produciría polilactamas de peso molecular desusadamente bajo, limitando así su utilidad.
5. El método más preferido ideado para la separación de grupos hidroxilos de una superficie inorgánica comprende la reacción de estos grupos con ciertos compuestos organometálicos que no produzcan grupos inhibidores de polimerización. Una clase adecuada de compuestos tiene la siguiente fórmula general:
- 10.
- 15.
- 20.



- en la que L es hidrógeno, alquilo o un radical alcoxilo que tenga hasta 6 átomos de carbono, M es cualquier elemento excepto los gases inertes, los halógenos, carbono, nitrógeno y oxígeno, R es cualquier radical hidrocarburo, d es por lo menos 1 y la suma de $d + 2e + f$ es igual a los enlaces de valencias disponibles en el átomo de M. Ejemplos incluyen los siguientes
- 25.



303556

tes:

- Silicato tetraetílico, $(C_2H_5O)_4Si$;
- Trimetoxioctadecilsilano, $(CH_3O)_3SiC_{18}H_{37}$;
- Trimetoxialilsilano, $(CH_3O)_3SiCH_2CH=CH_2$;
5. Dietoxidicetilsilano, $(C_2H_5O)_2Si(C_{16}H_{33})_2$;
- Triisopropóxido de aluminio, $(i-C_3H_7O)_3Al$;
- Etóxido de aluminio, $Al(OC_2H_5)_3$;
- Terc-butilato alumínico, $Al(OC_4H_9)_3$;
- Estannato dibutílico, $Sn(OC_4H_9)_2$;
10. Estaño tetrabutílico, $Sn(C_4H_9)_4$;
- Fosfato trimetílico, $(CH_3O)_3P(O)$;
- Fosfito trietílico, $(C_2H_5O)_3P$;
- Fosfato trifenílico, $(C_6H_5O)_3P(O)$;
- Borato metílico, $(CH_3O)_3B$;
15. Titanato tetrabutílico, $(C_4H_9O)_4Ti$;
- Zirconato tetrabutílico, $(C_4H_9O)_4Zr$;
- Propilato de zinc, $(C_3H_7O)_2Zn$;
- Dietil-fenil-aluminio, $(C_2H_5)_2AlC_6H_5$;
- Dietil-mercurio, $(C_2H_5)_2Hg$;
20. Arsenato etil-dimetílico, $(C_2H_5O)As(O)(OCH_3)_2$;
- Sodio ciclopentadieneílico, C_5H_5Na ;
- Sulfato dimetílico, $(CH_3O)_2SO_2$;
- Triisopropilo alumínico, $Al(i-C_3H_7)_3$;
- Zinc dietílico, $(C_2H_5)_2Zn$;
25. Hidruro magnésico, MgH_2 ; y
- Hidruro alumínico, AlH_3 .

Preferiblemente, L en la fórmula anterior es un radical alcoxilo, los números enteros e y f son cero y el número entero d es igual a los enlaces de valencias disponibles en M, que es un átomo de silicio

30.



308556

o aluminio.

Particularmente preferidos como agentes de tratamiento químicos son los ortosilicatos tetraalquílicos siguientes:

5. Ortosilicato octiltrimetílico, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{OC}_8\text{H}_{17})$;
Ortosilicato noniltrimetílico, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{OC}_9\text{H}_{19})$;
Ortosilicato deciltripropílico, $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Si}(\text{OC}_{10}\text{H}_{21})$;
Ortosilicato undeciltriético, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{OC}_{11}\text{H}_{23})$;
Ortosilicato dodeciltrimetílico, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{OC}_{12}\text{H}_{25})$;
10. Ortosilicato dodeciltriético, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{OC}_{12}\text{H}_{25})$;
Ortosilicato trideciltributílico, $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{Si}(\text{OC}_{13}\text{H}_{27})$;
Ortosilicato tetradeciltripropílico, $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Si}(\text{OC}_{14}\text{H}_{29})$;
Ortosilicato exadeciltriético, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{OC}_{16}\text{H}_{33})$;
Ortosilicato octadeciltrimetílico, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{OC}_{18}\text{H}_{37})$;
15. Ortosilicato eicosiltrimetílico, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{OC}_{20}\text{H}_{41})$.

- El uso de ortosilicatos tetraalquílicos como agentes de tratamiento para superficies inorgánicas es particularmente preferido debido a los beneficios adicionales derivados de su empleo, además de la separación de grupos hidroxilos superficiales. Los ortosilicatos funcionan como agentes dispersantes en una suspensión de monómero lactámico-inorgánico, proporcionando así una suspensión de reducida viscosidad para una mayor facilidad de fundición. Los ortosilicatos funcionan también como agentes desprendedores del molde, para aumentar la facilidad de separación de las placas de moldeo de la fundición polimerizada. Por consiguiente, puede apreciarse que una cantidad de ortosilicato superior a la necesaria para modificar una superficie inorgánica proporciona adicionales beneficios en el refuerzo
- 20.
 - 25.
 - 30.



- 30 - 300556

de la dispersión de los agentes y una mejorada separación del molde. Esto ofrece un agudo contraste con el empleo de un exceso de iniciador para tratar una superficie inorgánica. Si el inorgánico emplea considerablemente más o menos iniciador del planeado, el exceso de iniciador dejado para la polimerización aumentará o disminuirá en consecuencia, con el resultado de unas sustanciales variaciones en el peso molecular esperado y resultantes variaciones en las propiedades físicas y mecánicas.

Los compuestos organometálicos anteriormente descritos pueden emplearse como agentes de tratamiento de igual manera que los agentes de acoplamiento, ya sea pretratando el inorgánico antes de su incorporación en una suspensión monómera o bien añadiendo el compuesto a la mezcla monómero-inorgánico.

Los silicatos tetraalquílicos son efectivos a concentraciones tan bajas como del 0,01% en peso de la suspensión total de monómero-inorgánico y pueden emplearse en concentraciones tan elevadas como del 2% en peso de la suspensión total; las concentraciones preferidas oscilan entre el 0,05 y el 1% aproximadamente en peso, y ordinariamente entre el 0,1 y el 0,75% en peso, aproximadamente, de la suspensión total.

El método más preferido de tratamiento de una superficie inorgánica para separar sustancialmente todos los grupos hidroxilos superficiales comprende el tratamiento de la superficie con un agente de acoplamiento y los ortosilicatos tetraalquílicos. Los beneficios son muchos, se produce un material inorgánico



- 31-
306556

- capaz de enlazarse químicamente a una polilactama; el carácter de la superficie del inorgánico se modifica en un grado tal que no inhibe en modo alguno la polimerización lactámica realizada en su presencia; el
5. inorgánico se dispersa mejor en el monómero lactámico fundido respecto a lo que hasta ahora era posible; y la composición polimerizada es separada fácilmente del molde. La figura 3 muestra la superficie de una partícula de wollastonita modificada de esta manera doble
10. a fin de proporcionar los beneficios múltiples anteriormente descritos. Los diversos grupos hidroxilos de la figura 1 han sido alterados para formar grupos alcoxisililos 31 y grupos aminoalquilsililos 32. Los grupos aminoalquilsililos 32 proporcionan una capaci-
15. dad de acoplamiento al polímero, en tanto que los grupos alcoxisililos 31 separan efectivamente los restantes grupos hidroxilos. La figura 4 es una representación de una superficie inorgánica que muestra los diversos grupos disponibles para una acción acopladora
20. y una acción dispersante.

- Se comprenderá mejor la invención con los siguientes ejemplos, que exponen varias de las técnicas empleadas para tratar materiales inorgánicos a fin de hacerlos inocuos a una polimerización lactámica catalizada con base.
- 25.

EJEMPLO 1

- Se funde en un matraz una cantidad de 350 gramos de ϵ -caprolactama. A la caprolactama fundida se añaden 680 gramos de feldespatos que no ha recibido ningún pretratamiento térmico. Se añaden también a la
- 30.



- 32 300556

- caprolactama 6,8 gramos de 3-aminopropiltriethoxisilano y 3,5 gramos de agua. Se calienta la mezcla a 160°C aproximadamente bajo vacío para separar agua y el alcohol formado por hidrólisis del silano. La destilación se continúa hasta que se separan también 30 gramos de caprolactama. Se suprime el vacío a una presión positiva de nitrógeno y se enfría a 110 ó 120°C, en cuyo momento se añaden 12,3 ml de una solución trimolar de bromuro etil-magnésico en éter etílico (equivalente a una concentración de catalizador de 13 mili-moles por mol de caprolactama). Luego se calienta la suspensión a 150°C y se añaden 4,4 gramos de diisocianato de tolueno (TD-80). Se agita la masa en reacción hasta que se gelifica; el tiempo requerido además del tiempo de gelificación para un completo fraguado y cuando es muy corto, por ejemplo inferior a 1 minuto. El tiempo de gelificación es de 22 minutos.

EJEMPLO 2

- Se sigue el procedimiento descrito en el ejemplo 1, con la excepción de emplearse 24,6 ml de una solución trimolar de bromuro etil-magnésico en éter dietílico, equivalente a una concentración de catalizador de 26 milimoles por mol de caprolactama. El tiempo de gelificación es de 10 minutos.

EJEMPLO 3

- Se sigue el procedimiento descrito en el ejemplo 1, con la excepción de emplearse 36,9 ml de una solución trimolar de bromuro etil-magnésico en éter dietílico, equivalente a una concentración de catalizador de 39 milimoles por mol de caprolactama.

306556



El tiempo de gelificación es de 7 minutos.

EJEMPLO 4

Se sigue el procedimiento descrito en el ejemplo 1, con la excepción de emplearse 0,68 gramo de hidruro sódico, equivalente a una concentración de catalizador de 10 milimoles por mol de caprolactama.

5. El tiempo de gelificación es de 3 minutos.

EJEMPLO 5

Se funde en un matraz una cantidad de 350 gramos de ϵ -caprolactama. A la lactama fundida se añaden 680 gramos de feldespatos que no ha recibido ningún pretratamiento térmico. Se añaden también a las mezclas 6,8 gramos de 3-aminopropiltriétoxissilano y 3,5 gramos de agua. Se calienta la mezcla a 160°C aproximadamente bajo vacío para destilar el exceso de agua y el alcohol formado por hidrólisis del silano.

10. Se continúa la destilación hasta que se separan también 30 gramos de caprolactama. Se aligera el vacío a una presión positiva de nitrógeno. Luego se divide la suspensión en dos porciones iguales y se enfrían a 140 °C

15. 150°C aproximadamente. A una porción de la suspensión se añade 0,68 gramos de hidruro sódico. A la segunda porción de suspensión se añaden 4,4 gramos de diisocianato de tolueno. Se mantienen separadamente las dos suspensiones a 150°C durante 3 horas. Tras mezclarse conjuntamente a 150°C, la masa gelifica al cabo de 30 minutos.

20. 25.

EJEMPLO 6

Se sigue el procedimiento descrito en el ejemplo 4, con la excepción de que el feldespatos fué

30.



pretratado a 800°C durante una hora. El tiempo de gelificación fué de 1 minuto.

EJEMPLO 7

5. Se siguió el procedimiento descrito en el ejemplo 5, con la excepción de que el feldespato fué pretratado a 800°C durante una hora. El tiempo de gelificación fué de 3 minutos.

10. La tabla I es un resumen de los ejemplos 1 a 7, exponiendo las variaciones a efectos de comparación.

TABLA I

TIEMPOS DE GELIFICACION PARA EL NYLON-6 REFORZADO CON FELDESPATO

| Ejemplo Nº | Catalizador | Concentración catalizador(mi- limoles/mol ca prolactama) | Tratamiento con feldes- pato | Tiempo de retención (horas) | Tiempo de gelifica- ción (minutos) |
|---------------|-------------|---|------------------------------------|-----------------------------------|---|
| 15. 1 | EtMgBr | 13 | Ninguno | 0 | 22 |
| 2 | EtMgBr | 26 | Ninguno | 0 | 10 |
| 3 | EtMgBr | 39 | Ninguno | 0 | 7 |
| 4 | NaH | 10 | Ninguno | 0 | 3 |
| 20. 5 | NaH | 10 | Ninguno | 3 | 30 |
| 6 | NaH | 10 | 800°C | 0 | 1 |
| 7 | NaH | 10 | 800°C | 3 | 3 |

150°C; 9 milimoles de diisocianato de tolueno por mol de caprolactama, siendo la fracción en volumen de feldespato de 0,48.

25. Aumentando la concentración de catalizador se aumenta el ritmo de la reacción, como se muestra en los ejemplos 1 a 3. La concentración de catalizador empleada en el ejemplo 3 es aproximadamente 10 veces la cantidad que se requeriría para dar un tiempo de gelificación comparable en ausencia de feldespato. La comparación de

30.



- 35 306556

- los ejemplos 3 y 4 muestra que el hidruro sódico era un catalizador más efectivo que el bromuro etil-magnésico, dando tiempos de gelificación más cortos con solo un 25% de la concentración del Grignard. Otro trabajo indica que este orden de actividad está sujeto a variación, dependiendo de los específicos inorgánicos e iniciadores usados. Una comparación de los ejemplos 4 y 5 muestra que se produce una considerable pérdida de actividad catalítica en 3 horas solamente a 150°C.
5. Los ejemplos 6 y 7, respectivamente equivalentes a los ejemplos 4 y 5 en todos los aspectos a excepción del pretratamiento mineral, muestran que los tiempos de gelificación en la polimerización pueden reducirse notablemente mediante pretratamiento térmico del mineral.
10. 15.

EJEMPLO 8

- Se funde en un matraz una cantidad de 350 gramos de ϵ -caprolactama, a la que se añaden 700 gramos de mullita, que no ha sido térmicamente pretratada.
20. A esta mezcla se añaden también 7,0 gramos de 3-amino-propiltriethoxisilano y 3,5 gramos de agua. Se calienta la mezcla a 160°C aproximadamente bajo vacío para destilar el exceso de agua y el alcohol formado por hidrólisis del silano. Se continúa la destilación hasta que se separan también 50 gramos de caprolactama. Se aligera el vacío a una presión positiva de nitrógeno y se enfría a 110 ó 120°C, en cuyo momento se añaden 11,5 milímetros de una solución trimolar de bromuro etil-magnésico en éter dietílico, equivalente a 13 milimoles por mol de caprolactama. Luego se calienta la suspensión
25. 30.



300556

a 150°C y se añaden 4,1 gramos de diisocianato de tolueno (TD-80). Se agita la mezcla en reacción hasta que se gelifica; el tiempo de gelificación es de 10,5 minutos.

5.

EJEMPLO 9

Se sigue el procedimiento descrito en el ejemplo 8, con la excepción de que la mullita se calienta a 800°C durante una hora antes de su incorporación en el sistema monómero. El tiempo de gelificación es de 8,5 minutos.

10.

EJEMPLO 10

Se sigue el procedimiento descrito en el ejemplo 8, con la excepción de emplearse 0,64 gramo de catalizador de hidruro sódico en lugar del bromuro etil-magnésico. El tiempo de gelificación es de 4,4 minutos.

15.

EJEMPLO 11

Se sigue el procedimiento descrito en el ejemplo 9, con la excepción de emplearse 0,64 gramo de catalizador de hidruro sódico en lugar del bromuro etil-magnésico. El tiempo de gelificación es de 1,7 minutos.

20.

EJEMPLO 12

Se sigue el procedimiento descrito en el ejemplo 8, con la excepción de emplearse 10,9 gramos de diisocianato de tolueno en lugar de los 4,1 gramos especificados. El tiempo de gelificación es de 27,5 minutos.

25.

30. La tabla II es un resumen de los ejemplos 8 a 12, exponiendo las variaciones en los mismos a



efectos de comparación.

TABLA II

300556

Tiempos de gelificación para nylon-6 reforzado con mullita *

| 5. Ejemplo Nº | Catalizador | Concentración de catalizador (mi- limoles/mol de caprolactama) | Tratamiento con mullita | Tiempo de ge- lificación - (minutos) |
|------------------|-------------|---|----------------------------|--|
| 8 | EtMgBr | 13 | Ninguno | 10.5 |
| 9 | EtMgBr | 13 | 800°C | 8.5 |
| 10. 10 | NaH | 10 | Ninguno | 4.4 |
| 11 | NaH | 10 | 800°C | 1.7 |
| 12 | EtMgBr | 13 | Ninguno | 27.5*** |

* 150°C, 9 milimoles de diisocianato de tolueno por mol de caprolactama; la fracción en volumen de mullita es de 0,48; sin tiempo de re-
15. tención.

*** Contiene 24 milimoles de diisocianato de tolueno por mol de caprolactama.

Una comparación de los ejemplos 1 y 8 muestra que la mullita desactiva al catalizador de Grignard

20. considerablemente menos que el feldespató; una comparación de los ejemplos 4 y 10 muestra el fenómeno inverso, pero en un grado menor, es decir, la mullita desactiva al catalizador de hidruro sódico ligeramente más que el feldespató. El pretratamiento térmico de la

25. mullita es solo ligeramente eficaz en cuanto a reducir el tiempo de gelificación del sistema lactámico empleando un catalizador de Grignard (ejemplos 8 y 9), el mismo pretratamiento térmico reduce apreciablemente el tiempo de gelificación del sistema lactámico catali-

30. zado con hidruro sódico (ejemplos 10 y 11). El ejemplo 12 muestra que un incremento en la concentración



300558

de iniciador aminora el ritmo de la polimerización.

EJEMPLO 13

5. Se funde en un matraz una cantidad de 350 gramos de ϵ -caprolactama a la que se añaden 670 gramos de wollastonita que no ha sido térmicamente pretrata-
 10. da. A esta mezcla se añaden 6,7 gramos de 3-amino-propiltriétoxisilano y 3,5 ml de agua. Se calienta la mezcla a 160°C aproximadamente para destilar el exceso de agua, y alcohol formado por la hidrólisis del silano y 20 gramos de caprolactama. Se aligera el vacío a una presión positiva de nitrógeno y se enfría a 110 ó 120°C, en cuyo momento se añaden 12,6 ml de una solución tri-
 15. molar de bromuro etil-magnésico en éter dietílico, equivalente a 13 milimoles de catalizador por mol de caprolactama. Se calienta la suspensión a 150°C y se añaden 4,6 gramos de tolueno y se agita la suspensión hasta que gelifica; el tiempo de gelificación es de 39 minutos.

EJEMPLO 14

20. Se sigue el procedimiento descrito en el ejemplo 13, con la excepción de que se calienta la wollastonita a 800°C durante una hora antes de su incorporación en el sistema láctámico. El tiempo de gelificación es de 34 minutos.

EJEMPLO 15

25. Se sigue el procedimiento descrito en el ejemplo 13, con la excepción de que la polimerización se efectúa a 200°C en lugar de a 150°C. El tiempo de gelificación es de 7 minutos.

EJEMPLO 16

30.



Se sigue el procedimiento descrito en el ejemplo 13, con la excepción de que se emplea 0,70 gramo de catalizador de hidruro sódico en lugar del Grignard. El tiempo de gelificación es de 33 minutos.

5.

EJEMPLO 17

Se sigue el procedimiento descrito en el ejemplo 14, con la excepción de emplearse 0,70 gramo de catalizador de hidruro sódico en lugar del Grignard. El tiempo de gelificación es de un minuto.

10.

EJEMPLO 18

Se sigue el procedimiento descrito en el ejemplo 17, con la excepción de que la wollastonita se expone a la atmósfera a temperatura ambiente durante una semana después de su pretratamiento térmico, pero antes de su incorporación en el sistema lactámico. El tiempo de gelificación es de 4 minutos.

15.

La tabla III es un resumen de los ejemplos 13 a 18 expuestos en forma tabular a efectos comparativos.

20.

TABLA III

Tiempos de gelificación del nylon-6 reforzado con wollastonita *

| Ejemplo Nº | Catali- zador | Concentración cata- lizador (milimoles/ /mol caprolactama) | Temperatu- ra polime- rización | Tratamien- to con wo- llastonita | Tiempo de geli- ficación (minutos) |
|---------------|------------------|--|--------------------------------------|--|---|
| 13 | EtMgBr | 13 | 150°C | ninguno | 39 |
| 14 | EtMgBr | 13 | 150°C | 800°C | 34 |
| 15 | EtMgBr | 13 | 200°C | ninguno | 7 |
| 16 | NaH | 10 | 150°C | ninguno | 33 |
| 17 | NaH | 10 | 150°C | 800°C | 1 |
| 18 | NaH | 10 | 150°C | 800°C xxx | 4 |



* 9 milimoles de diisocianato de tolueno por mol de caprolactama; la fracción volumétrica de wollastonita es de 0,42; sin tiempo de retención.

La wollastonita se expuso a la atmósfera durante 7 días después del pretratamiento térmico.

5. Como en el caso de la mullita, el tratamiento térmico de la wollastonita en un sistema lactámico catalizado con Grignard tuvo solamente un ligero efecto beneficioso sobre el ritmo de polimerización (ejemplos 13 y 14). El incremento de la temperatura de polimerización fué muy efectivo para reducir los tiempos de gelificación (ejemplos 13 y 15). El pretratamiento térmico de la wollastonita fué también muy efectivo en un sistema lactámico catalizado con hidruro sódico (ejemplos 16 y 17). El ejemplo 18 muestra que solo se pierde una parte de la eficacia del pretratamiento térmico si el inorgánico se expone al aire antes de su empleo.

EJEMPLO 19

20. Se sigue el procedimiento descrito en el ejemplo 3, con la excepción de que la cantidad de bromuro etil-magnésico se reduce a 4 milimoles por mol de caprolactama y no se añade ningún feldespato o 3-aminopropiltriétoxosilano. El tiempo de gelificación es aproximadamente de 7 minutos.

EJEMPLO 20

30. Se sigue el procedimiento descrito en el ejemplo 19, con la excepción de que la concentración de catalizador se ajusta para proporcionar 8 milimoles de catalizador por mol de caprolactama. El tiempo de



gelificación es de 6 minutos.

306556

TABLA IV

Tratamiento de feldespatos con catalizador

| 5. | Ejemplo Nº | Concentración cata- lizador (milimoles/ mol de caprolactama) | Contenido en feldespato, % peso | Tiempo ge- lificación (minutos) |
|-----|---------------|--|---------------------------------------|---------------------------------------|
| | 1 | 13 | 68 | 22 |
| | 2 | 26 | 68 | 10 |
| | 3 | 39 | 68 | 7 |
| 10. | 19 | 4 | 0 | 7 |
| | 20 | 8 | 0 | 6 |

Los ejemplos 1, 2 y 3 muestran los reducidos tiempos de polimerización conseguidos mediante el empleo de catalizador adicional como agente de tratamiento para el feldespatos. Una comparación de los ejemplos 3 y 19 indica que reaccionan aproximadamente 35 milimoles de bromuro etil-magnésico con la superficie mineral. El ejemplo 20 indica que incrementando meramente la concentración de catalizador en ausencia de feldespatos no se afecta materialmente a los tiempos de gelificación. Esto sugiere que la mayor parte de los tiempos de gelificación reducidos que se muestran en los ejemplos 2 y 3 no se debe precisamente al incremento en la concentración de catalizador, sino principalmente al efecto del catalizador sobre el agente de refuerzo mineral.

EJEMPLO 21

Se sigue el procedimiento descrito en el ejemplo 5, con la excepción de que se emplea solamente 1,5 gramos de diisocianato de tolueno. El tiempo de



gelificación es superior a una hora.

EJEMPLO 22

306556

5. Se sigue el procedimiento descrito en el ejemplo 5, con la excepción de que no se emplean feldespatos ni 3-aminopropiltriétoxosilano. El tiempo de gelificación es de 5 minutos.

TABLA V

Tratamiento de feldespatos con iniciador

| Ejemplo Nº | Concentración de iniciador (milimoles/mol caprolactama) | Feldespatos, % peso | Tiempo gelificación (minutos) |
|------------|---|---------------------|-------------------------------|
| 5 | 9 | 68 | 30 |
| 21 | 3 | 68 | 60 más |
| 22 | 9 | 0 | 5 |

15. Una comparación de los ejemplos 5 y 21 muestra que un incremento en la concentración de iniciador puede reducir los tiempos de gelificación considerablemente para una polimerización de caprolactama llevada a cabo en presencia de un agente de refuerzo. Los tiempos de gelificación obtenidos en el ejemplo 22 indican que el mineral ejerce no obstante un considerable efecto inhibitorio sobre la polimerización con unas concentraciones de isocianato de 9 milimoles por mol de caprolactama.

25.

EJEMPLO 23

Se sigue el procedimiento descrito en el ejemplo 1, con la excepción de no emplearse ningún agente de acoplamiento. El tiempo de gelificación es de una hora.

30.

EJEMPLO 24

- 43 3 00556



5. Se sigue el procedimiento descrito en el ejemplo 1; además, se añaden 3,4 gramos de ortosilicato tetraetilico a la suspensión de monómero-inorgánico, junto con el agente de acoplamiento. El tiempo de gelificación es de 10 minutos.

TABLA VI

Tratamiento de mineral con acopladores y ortosilicatos

| Ejemplo N ^o | Acoplador, % peso de mineral | Ortosilicato, % peso de mineral | Tiempo gelificación (minutos) |
|------------------------|------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| 10. 23 | 0 | 0 | 60 |
| 1 | 1 | 0 | 22 |
| 24 | 1 | 0.5 | 10 |

15. Los anteriores ejemplos muestran los reducidos tiempos de gelificación conseguidos mediante el empleo de agente de acoplamiento solamente y el uso de agente de acoplamiento más ortosilicato.

EJEMPLO 25

20. Se funde una cantidad de 400 gramos de ϵ -caprolactama en un matraz en el que se añaden 650 gramos de wollastonita. Se agregan también 12,3 mililitros de una solución trimolar de bromuro etil-magnésico en éter etílico. Se aplica un vacío a la suspensión y se calienta ésta a 160°C para separar 50 gramos de caprolactama y productos de reacción volátiles. Luego se enfría la suspensión a 150°C y se añaden 4,4 gramos de diisocianato de tolueno. Se agita la masa en reacción hasta que gelifica; el tiempo de gelificación es de 1 hora.

30.

EJEMPLO 26

Se sigue el procedimiento descrito en el



ejemplo 25. Además, se añaden 4 gramos de etóxido aluminico a la suspensión antes de la adición del catalizador. El tiempo de gelificación es inferior a 30 minutos.

5.

EJEMPLO 27

Se sigue el procedimiento descrito en el ejemplo 26, con la excepción de emplearse 4,5 gramos de hidruro magnésico en lugar del etóxido aluminico. El tiempo de gelificación es inferior a 30 minutos.

10.

EJEMPLO 28

Se sigue el procedimiento descrito en el ejemplo 26, con la excepción de emplearse 4 gramos de fenilfosfonato dimetilico en lugar del etóxido aluminico. El tiempo de gelificación es inferior a 30 minutos.

15.

EJEMPLO 29

Se sigue el procedimiento descrito en el ejemplo 26, con la excepción de emplearse 3,8 gramos de sulfato dimetilico en lugar del etóxido aluminico. El tiempo de gelificación es inferior a 30 minutos.

20.

EJEMPLO 30

Se sigue el procedimiento descrito en el ejemplo 26, con la excepción de emplearse 4 gramos de dietilo de zinc en lugar del etóxido aluminico. El tiempo de gelificación es inferior a 30 minutos.

25.

Los siguientes ejemplos muestran las ventajas de emplear un iniciador isocianato como agente de tratamiento químico, seguido de la adición de un catalizador de poliuretano antes de la introducción de un catalizador de polimerización lactámica.

30.

300556

- 45 -



EJEMPLO 31

- Se funde una cantidad de 1200 partes de ϵ -caprolactama antes de la adición de 1950 partes de wollastonita al caprolactama. A esta mezcla se añaden
5. 19 partes de 3-aminopropiltriethoxisilano y 54 partes de agua. Se agita la suspensión y se calienta a 160°C bajo un vacío para separar el exceso de agua y alcohol de la hidrólisis del silano. La destilación al vacío se continua para separar 150 partes de caprolactama.
10. Se sustituye el vacío por una presión positiva de nitrógeno y se enfría la suspensión a 110°C aproximadamente, en cuyo momento se añaden 1,5 partes de diisocianato de tolueno y 2 partes de trietilenodiamina. Luego se retiene la suspensión durante 20 horas entre
15. 100 y 110°C, al cabo de cuyo tiempo se añaden 2 partes de hidruro sódico. Se aplica un vacío para separar gases desprendidos y se calienta rápidamente la suspensión a 200°C, vaciándose en un molde precalentado a 200°C. Se completa la polimerización en dos minutos;
20. el producto terminado está enteramente exento de formación de burbujas.

EJEMPLO 32

- Se sigue el procedimiento del ejemplo 31 exactamente, con la excepción de no emplearse trietilenodiamina. La resultante polimerización requiere
25. más de 30 minutos y el producto terminado contiene muchos espacios con burbujas.

EJEMPLO 33

- Se sigue el procedimiento descrito en el
30. ejemplo 31, con la excepción de añadirse la trietil-



5. enodiamina después del periodo de retención de 20 horas. Después de dejar un tiempo suficiente para el desprendimiento gaseoso, se añaden 2 partes de hidruro sódico. Se completa la polimerización en dos minutos y el producto terminado está exento de formación de burbujas.

EJEMPLO 34

10. Se sigue el procedimiento descrito en el ejemplo 31, con la excepción de emplearse 8,7 partes de nitrato de bismuto, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, en lugar de la trietilenodiamina. Se completa la polimerización en menos de 5 minutos y el producto terminado está totalmente exento de formación de burbujas.

EJEMPLO 35

15. Se sigue el procedimiento descrito en el ejemplo 31, con la excepción de emplearse 13,9 partes de oleato de plomo en lugar de la trietilenodiamina. Se completa la polimerización en menos de 5 minutos y el producto terminado está totalmente exento de formación de burbujas.

20. EJEMPLO 36

25. Se sigue el procedimiento descrito en el ejemplo 31, con la excepción de emplearse 1,7 partes de propionato de sodio en lugar de la trietilenodiamina. Se completa la polimerización en menos de 5 minutos y el producto terminado está totalmente exento de formación de burbujas.

EJEMPLO 37

30. Se sigue el procedimiento descrito en el ejemplo 31, con la excepción de emplearse 5,1 partes de tricloruro de butil-estaño, en lugar de la trietil-



enodiamina. Se completa la polimerización en menos de 5 minutos y el producto terminado está totalmente exento de formación de burbujas.

EJEMPLO 38

5. Se sigue el procedimiento descrito en el ejemplo 31, con la excepción de emplearse 4,7 gramos de cloruro estánnico en lugar de la trietilenodiamina. Se completa la polimerización en menos de 5 minutos y el producto terminado está totalmente exento de formación de burbujas.
- 10.

EJEMPLO 39

- Se sigue el procedimiento descrito en el ejemplo 31, con la excepción de emplearse 7,3 partes de octoato estannoso en lugar de la trietilenodiamina.
15. Se completa la polimerización menos de 5 minutos y el producto terminado está totalmente exento de formación de burbujas.

EJEMPLO 40

- Se sigue el procedimiento descrito en el ejemplo 31, con la excepción de emplearse 4,9 partes de cloruro férrico, $\text{Cl}_3\text{Fe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, en lugar de la trietilenodiamina. Se completa la polimerización en menos de 5 minutos y el producto terminado está totalmente exento de formación de burbujas.
- 20.

EJEMPLO 41

- Se sigue el procedimiento descrito en el ejemplo 31, con la excepción de emplearse 4,1 partes de tricloruro antimónico en lugar de la trietilenodiamina. Se completa la polimerización en menos de 5 minutos y el producto terminado está totalmente exento
- 25.
- 30.



de formación de burbujas. 306556

EJEMPLO 42

5. Se sigue el procedimiento descrito en el ejemplo 31, con la excepción de emplearse 2 partes de N-etiletilenimina en lugar de la trietilenodiamina. Se completa la polimerización en menos de 5 minutos y el producto terminado está totalmente exento de formación de burbujas.

EJEMPLO 43

10. Se sigue el procedimiento descrito en el ejemplo 31, con la excepción de emplearse 4,7 partes de aluminio trifenílico en forma de la trietilenodiamina. Se completa la polimerización en menos de 5 minutos y el producto terminado está totalmente exento de formación de burbujas.

N O T A

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a las solicitudes de patentes presentadas en Norteamérica, con fechas 3 de junio de 1964, número: 372.398; 26 de junio de 1964, número: 378.450, y 24 de noviembre de 1964, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA



POLIMERIZAR LACTAMAS EN PRESENCIA DE AGENTES DE REFUERZO O RELLENO"; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- Procedimiento para polimerizar lactamas en presencia de agentes de refuerzo o relleno, siendo la polimerización sustancialmente anhidra y catalizada con base, y el relleno o agente de refuerzo con grupos hidroxilos presentes en su superficie, caracterizado porque se efectúa la separación de dichos grupos antes del comienzo de la polimerización y cuando está presente un acoplador, la separación de los grupos hidroxilos además de cualquiera separado por dicho acoplador.

10. 2ª.- Procedimiento para polimerizar lactamas en presencia de agentes de refuerzo o relleno, siendo la polimerización sustancialmente anhidra y catalizada con base, y el relleno o agente de refuerzo con grupos hidroxilos presentes en su superficie, caracterizado porque comprende la separación de prácticamente todos los citados grupos antes del comienzo de la polimerización.

20. 3ª.- Procedimiento para polimerizar lactamas en presencia de agentes de refuerzo o relleno, siendo la polimerización sustancialmente anhidra y catalizada con base, y el relleno o agente de refuerzo con grupos hidroxilos presentes en su superficie, caracterizado porque comprende el pretratamiento térmico del inorgánico antes de su introducción en el sistema monómero.

25. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, en el que el pretratamiento térmico comprende el calentamiento del inorgánico a una temperatura de 400 a 1200°C aproximadamente.



5.
5^a.- Procedimiento según la reivindicación 4^a, en el que dicho inorgánico es un mineral silíceo que tiene una estructura cristalina tridimensional, un punto de fusión superior a 800°C aproximadamente, una dureza mohs de 4 por lo menos y una solubilidad en agua inferior a 0,1 gramo por litro.

6^a.- Procedimiento según la reivindicación 3^a, en el que dicha lactama es ϵ -caprolactama.

10.
7^a.- Procedimiento para polimerizar lactamas, caracterizado porque la preparación de composiciones polilactámicas reforzadas, comprende: (a) La combinación de monómero lactámico; mineral silíceo térmicamente pretratado que tiene una estructura cristalina tridimensional, un punto de fusión superior a 800°C aproximadamente, una dureza Mohs de 4 por lo menos y una solubilidad en agua inferior a 0,1 gramo por litro; agente de acoplamiento; catalizador de polimerización lactámica básico; y un iniciador de polimerización de lactama; y (b) el calentamiento de la mezcla así formada a una temperatura comprendida aproximadamente entre el punto de fusión de dicha lactama y 250°C aproximadamente, durante un tiempo suficiente para causar la polimerización.

15.
20.

25.
8^a.- Procedimiento según la reivindicación 7^a, en el que dicha lactama es ϵ -caprolactama.

30.
9^a.- Procedimiento para polimerizar lactamas en presencia de agentes de refuerzo o relleno, siendo la polimerización sustancialmente anhidra y catalizada con base, y el relleno o agente de refuerzo con grupos hidroxilos presentes en su superficie, caracterizado

3 0 6 5 5 6 - 5 1 -



porque comprende el uso de suficiente catalizador para reaccionar con dichos grupos hidroxilos y catalizar la polimerización.

5. 10^a.- Procedimiento según la reivindicación 9^a, en el que se emplea suficiente catalizador para reaccionar con prácticamente todos los citados grupos hidroxilos y catalizar la polimerización.
10. 11^a.- Procedimiento según la reivindicación 9^a, en el que dicho relleno o agente de refuerzo es un mineral silíceo que tiene una estructura cristalina tridimensional, un punto de fusión superior a 800°C aproximadamente, una dureza Mohs de 4 por lo menos y una solubilidad en agua inferior a 0,1 gramo por litro.
15. 12^a.- Procedimiento según la reivindicación 9^a, en el que dicho catalizador es un haluro alquil-magnésico.
20. 13^a.- Procedimiento según la reivindicación 9^a, en el que dicho catalizador es hidruro sódico.
25. 14^a.- Procedimiento para polimerizar lactamas, caracterizado porque la preparación de composiciones polilactámicas reforzadas, comprende: (a) La combinación de monómero lactámico; mineral silíceo dotado de una estructura cristalina tridimensional, un punto de fusión superior a 800°C aproximadamente, una dureza Mohs de 4 por lo menos y una solubilidad en agua inferior a 0,1 gramo por litro; agente acoplador; suficiente catalizador de polimerización básico de lactama para reaccionar con los grupos hidroxilos presentes en la superficie de dicho mineral silíceo y catalizar la polimerización; e iniciador de
- 30.



polimerización de la lactama; y (b) el calentamiento de la mezcla así formada a una temperatura comprendida entre el punto de fusión de dicha lactama y unos 250°C durante un tiempo suficiente para causar polimerización.

5. 15ª.- Procedimiento según la reivindicación 14ª, en el que dicha lactama es ϵ -caprolactama.

10. 16ª.- Procedimiento para polimerizar lactamas en presencia de agentes de refuerzo o relleno, siendo la polimerización sustancialmente anhidra y catalizada con base, y el relleno o agente de refuerzo con grupos hidroxilos presentes en su superficie, caracterizado porque comprende el uso de suficiente iniciador para reaccionar con dichos grupos hidroxilos e iniciar la polimerización.

15. 17ª.- Procedimiento según la reivindicación 16ª, en el que se emplea suficiente iniciador para reaccionar con prácticamente todos los citados grupos hidroxilos e iniciar la polimerización.

20. 18ª.- Procedimiento según la reivindicación 15, en el que dicho relleno o agente de refuerzo es un mineral silíceo dotado de una estructura cristalina tridimensional, un punto de fusión superior a 800°C aproximadamente, una dureza Mohs de 4 por lo menos y una solubilidad en agua inferior a 0,1 gramo por litro.

25. 19ª.- Procedimiento según la reivindicación 15ª, en el que dicho iniciador es un isocianato orgánico.

30. 20ª.- Procedimiento según la reivindicación 15ª, en el que dicho iniciador es caprolactama acetí-



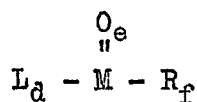
306556

lico.

- 21^a.- Procedimiento para polimerizar lactamas, caracterizado porque la preparación de composiciones polilactámicas reforzadas, comprende: (a) La
5. combinación de monómero lactámico; mineral silíceo dotado de una estructura cristalina tridimensional, un punto de fusión superior a unos 800°C, una dureza Mohs de 4 por lo menos y una solubilidad en agua inferior a 0,1 gramo por litro; agente de acoplamiento;
10. suficiente iniciador de polimerización de la lactama para reaccionar con los grupos hidroxilos presentes en la superficie de dicho mineral silíceo e iniciar la polimerización; y catalizador de polimerización básico de la lactama; y (b) el calentamiento de la
15. mezcla así formada a una temperatura comprendida aproximadamente entre el punto de fusión de dicha lactama y 250°C, durante un tiempo suficiente para causar polimerización.

- 22^a.- Procedimiento según la reivindicación
20. 21^a, en el que dicha lactama es ϵ -caprolactama.

- 23^a.- Procedimiento para polimerizar lactamas en presencia de agentes de refuerzo o relleno, siendo la polimerización sustancialmente anhidra y catalizada con base, y el relleno o agente de refuerzo
25. con grupos hidroxilos presentes en su superficie, caracterizado porque comprende la adición de un compuesto de fórmula



en la que L es seleccionado del grupo consistente en

306556



trialcoxisililundecanoato alquílico.

5. 28ª.- Procedimiento según la reivindicación 23ª, en el que dicho compuesto es seleccionado del grupo consistente en mono-, di- y trialcoxisilanos y tetraalquilsilicatos.
- 29ª.- Procedimiento según la reivindicación 23ª, en el que dicho compuesto es un tetraalquilsilicato.
10. 30ª.- Procedimiento según la reivindicación 23ª, en el que dicho compuesto es seleccionado del grupo consistente en compuestos mono-, di- y trialcoxi-alumínicos.
15. 31ª.- Procedimiento según la reivindicación 23ª, en el que dicho compuesto es etilato alumínico.
20. 32ª.- Procedimiento para polimerizar lactamas, caracterizado porque la preparación de una composición polilactámica reforzada, comprende: (a) La combinación de monómero lactámico; mineral silíceo dotado de una estructura cristalina tridimensional, un punto de fusión superior a 800°C aproximadamente, una dureza Mohs de 4 por lo menos y una solubilidad en agua inferior a 0,1 gramo por litro; un agente de acoplamiento seleccionado del grupo consistente en 3-aminopropiltrialcoxisilanos y 11-trialcoxisililundecanoatos alquílicos; un tetraalquilsilicato; iniciador de polimerización de la lactama; y catalizador básico de polimerización de la lactama; y (b) el calentamiento de la mezcla así formada a una temperatura comprendida aproximadamente entre el punto de fusión de dicha lactama y 250°C, durante un tiempo suficiente para
- 25.
- 30.

30 NOV 1956
306550



causar polimerización.

33ª.- Procedimiento según la reivindicación 32ª, en el que dicha lactama es epsilon-caprolactama.

5. 34ª.- Procedimiento para polimerizar lactamas, caracterizado porque la preparación de composiciones polilactámicas, que comprende: (a) Combinación de monómero lactámico, catalizador básico de polimerización de la lactama, isocianato orgánico, material inorgánico y un catalizador poliuretano; y (b) el calentamiento de la mezcla así formada a una temperatura comprendido aproximadamente entre el punto de fusión de dicha lactama y 250°C, durante un tiempo suficiente para causar polimerización de la lactama.
- 10.

15. 35ª.- Procedimiento según la reivindicación 34ª, en el que dicho isocianato orgánico es un isocianato polifuncional aromático.

36ª.- Procedimiento según la reivindicación 34, en el que dicho isocianato orgánico es diisocianato de tolueno.

20. 37ª.- Procedimiento según la reivindicación 34ª, en el que dicha lactama fundida es epsilon-caprolactama.

25. 38ª.- Procedimiento según la reivindicación 34, en el que dicho catalizador poliuretano es un material donador de electrones que no tiene átomos de hidrógeno activos.

30. 39ª.- Procedimiento según la reivindicación 34ª, en el que dicho catalizador poliuretano es seleccionado del grupo consistente en aminas terciarias y sales de estaño, plomo, bismuto y hierro.

308556



- 40ª.- Procedimiento según la reivindicación 34ª, en el que dicho catalizador poliuretano es trietil-enodiamina.
- 5. 41ª.- Procedimiento según la reivindicación 34ª, en el que dicho catalizador poliuretano es nitrato de bismuto.
- 42ª.- Procedimiento según la reivindicación 34ª, en el que dicho catalizador de poliuretano es oleato de plomo.
- 10. 43ª.- Procedimiento según la reivindicación 34ª, en el que dicho catalizador poliuretano es propionato sódico.
- 44ª.- Procedimiento según la reivindicación 34ª, en el que dicho catalizador poliuretano es tricloruro de butil-estaño.
- 15. 45ª.- Procedimiento según la reivindicación 34ª, en el que dicho catalizador poliuretano es cloruro estánnico.
- 46ª.- Procedimiento según la reivindicación 34ª, en el que dicho catalizador poliuretano es octoato estannoso.
- 20. 47ª.- Procedimiento según la reivindicación 34ª, en el que dicho catalizador poliuretano es cloruro férrico.
- 25. 48ª.- Procedimiento según la reivindicación 34ª, en el que dicho catalizador poliuretano es tricloruro de antimonio.
- 49ª.- Procedimiento según la reivindicación 34ª, en el que dicho catalizador poliuretano es N-etiletilenimina.
- 30.

306556



50ª.- Procedimiento según la reivindicación 34ª, en el que dicho catalizador poliuretano es tri-fenilaluminio.

5. 51ª.- Procedimiento según la reivindicación 34ª en el que dicha polimerización se efectúa a una temperatura comprendida aproximadamente entre 140 y 200°C.

10. 52ª.- Procedimiento para polimerizar lactamas, caracterizado porque la preparación de composiciones polilactámicas reforzadas, comprende: (a) La combinación de monómero lactámico, catalizador básico de polimerización de lactama, isocianato orgánico, material inorgánico, agente de acoplamiento y un catalizador poliuretano y, (b) el calentamiento de la mezcla así formada a una temperatura comprendida aproximadamente entre el punto de fusión de dicha lactama y 250°C, durante un tiempo suficiente para causar polimerización de la lactama.

20. 53ª.- Procedimiento para polimerizar lactamas, caracterizado porque la preparación de composiciones policaprolactámicas reforzadas, comprende: (a) La combinación de ϵ -caprolactama fundida, mineral silíceo, un agente de acoplamiento de fórmula $(RC)_3Si(CH_2)_nZ$, en la que R es un grupo alquílico que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, Z es un grupo amino, y n es un número entero de 2 a 20 aproximadamente, un isocianato polifuncional, un compuesto seleccionado del grupo consistente en hidruro sódico y haluros alquil-magnésicos inferiores, y un catalizador poliuretano seleccionado del grupo consistente en aminas

25.

30.



- 59 - 306556

terciarias y sales de estaño, plomo, bismuto y hierro; y (b) el calentamiento de la mezcla así formada a una temperatura comprendida entre 140 y 200°C aproximadamente, durante un tiempo suficiente para causar polimerización de la caprolactama.

5.

54^a.- Procedimiento para polimerizar lactamas, caracterizado porque la preparación de composiciones polilactámicas, comprende: (a) La combinación de lactama fundida, isocianato orgánico y material inorgánico; (b) la adición a esto de un catalizador poliuretano; (c) la adición de un catalizador básico de polimerización de lactama a la resultante mezcla; y (d) el calentamiento de la mezcla así formada a una temperatura comprendida aproximadamente entre el punto de fusión de dicha lactama y 250°C, durante un tiempo suficiente para causar polimerización de la lactama.

10.

15.

20.

25.

30.

55^a.- Procedimiento para la polimerización de lactamas, caracterizado porque la preparación de composiciones policaprolactámicas reforzadas, comprende: (a) La combinación de ϵ -caprolactama fundida, isocianato polifuncional aromático, mineral silíceo y agente de acoplamiento; (b) la adición a esto de un catalizador poliuretano seleccionado del grupo consistente en aminas terciarias y sales de estaño, plomo, bismuto y hierro; (c) la adición de un compuesto seleccionado del grupo consistente en hidruro sódico y haluros alquil-magnésicos inferiores a la resultante mezcla; y (d) el calentamiento de la mezcla así formada a una temperatura de 140 a 200°C aproximadamente, durante un tiempo suficiente para causar polimerización

30 NOV 1964

de la caprolactama.

306556

56ª.- Procedimiento según la reivindicación 55ª, en el que dicho catalizador poliuretano es tri-etilenodiamina.

5. 57ª.- Procedimiento según la reivindicación 55ª, en el que dicho catalizador poliuretano es cloruro estánnico.

10. 58ª.- Procedimiento según la reivindicación 55ª, en el que dicho catalizador poliuretano es oleato de plomo.

59ª.- Procedimiento según la reivindicación 55ª, en el que dicho catalizador poliuretano es nitrato de bismuto.

15. 60ª.- Procedimiento según la reivindicación 55ª, en el que dicho catalizador de poliuretano es cloruro férrico.

20. 61ª.- "Procedimiento para polimerizar lactamas en presencia de agentes de refuerzo o relleno"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria, e ilustrado en los adjuntos dibujos.

Esta memoria consta de sesenta hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,
MONSANTO COMPANY.-

L. GOMEZ ACEDO Y MODER

30 NOV. 1964

3.556

3C

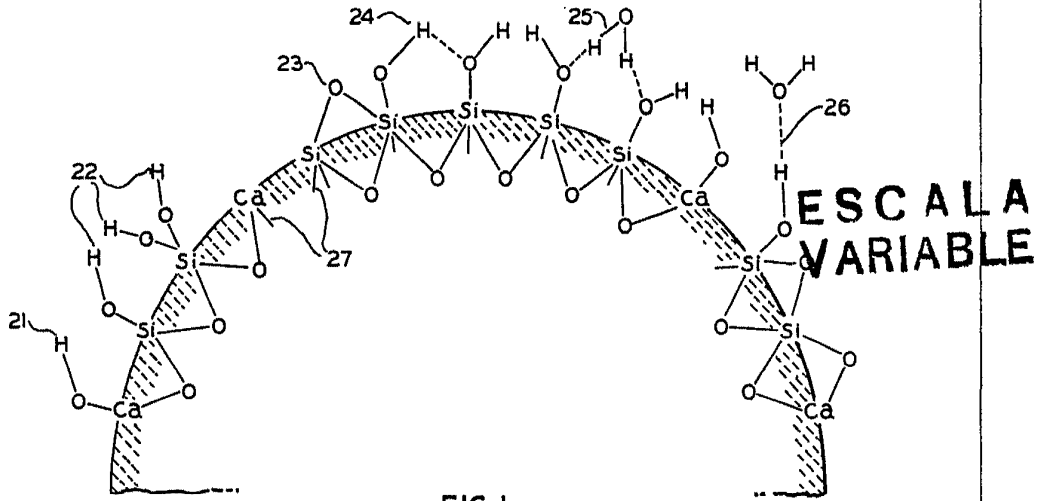


FIG. 1

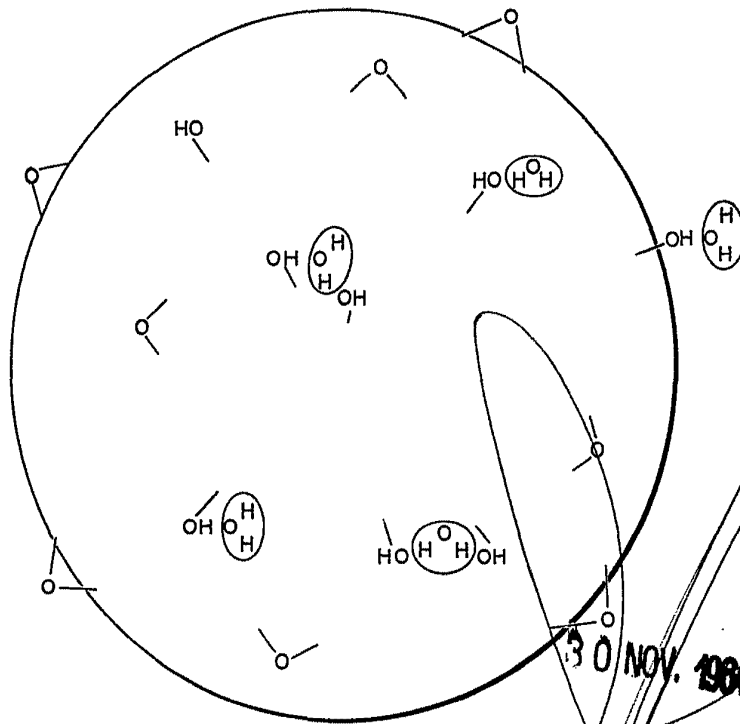


FIG. 2

30 NOV. 1966

Madrid

J. GOMEZ ACEDO Y MODA

306556
ESCALA
VARIABLE

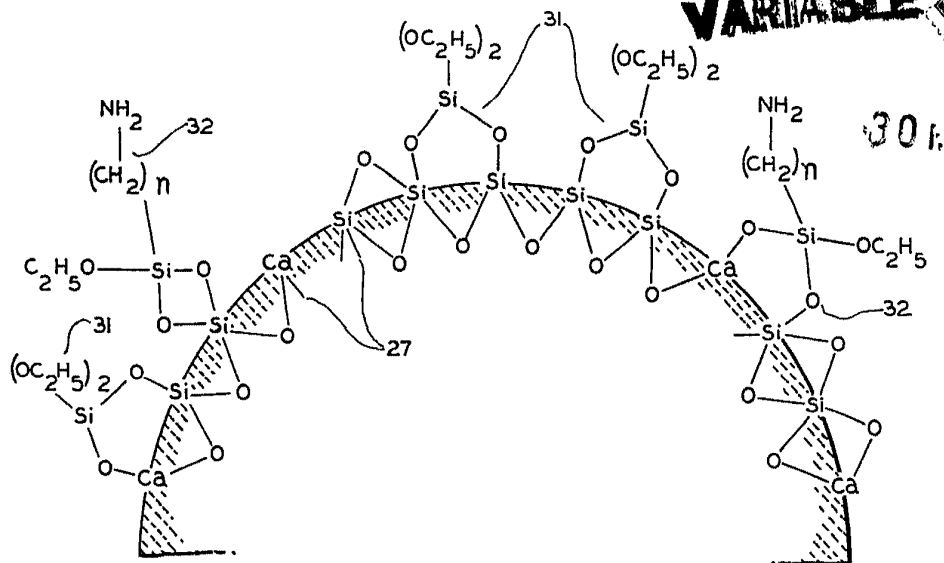


FIG. 3

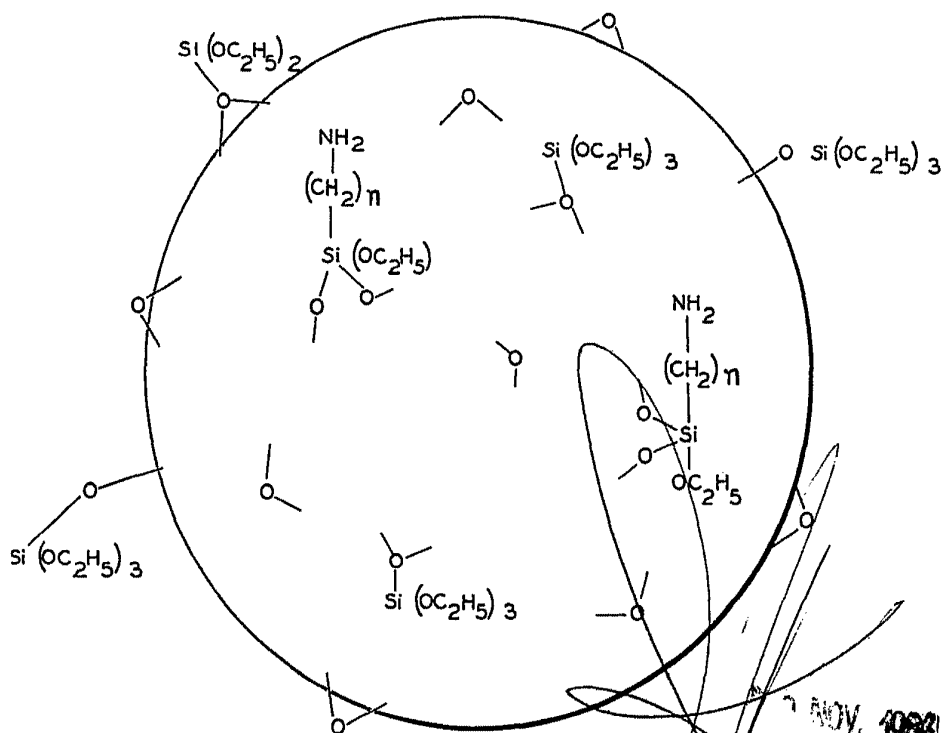


FIG. 4

7 NOV. 1963
Madrid
GOMEZ ACEBO Y MODA