

29 DIC. 1964

307663

P - 28.157

OZ 253



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

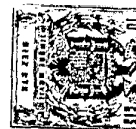
a nombre de INVENTA A.G. FÜR FORSCHUNG UND PATENTVERWERTUNG., entidad suiza, establecida en Stampfenbachstrasse 38, Zürich, Suiza, por;

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE POLILAURINLACTAMAS POST-POLICONDENSABLES POR POLIMERIZACION DE LAURINLACTAMA".

Es conocido, polimerizar la caprolactama por calentamiento a 150-300°C en presencia de sustancias activadoras de reacción tales como acidos carboxilicos, cloruros de acidos, clorhidratos de amina, y por ejemplo también agua. En la DRP nº 748.253 se calienta, por ejemplo, un mol de caprolactama con 1/5 moles de agua, durante 4 horas a 225-230°C, y se obtiene, despues de otras 8 horas a 240-250°C, finalmente, un producto altamente polimero e hilable. En la misma patente se dice, que las lactamas se pueden polimerizar tanto más facilmente, cuando mayor sea el número de miembros del anillo, siempre hasta 14 miembros de anillo. Cier-

5

30



tamente, en la referida patente no se justifica esta afirmación con ejemplos. De hecho sin embargo, no se puede polimerizar practicamente la laurilactama (13 miembros de anillo), bajo las condiciones citadas en la patente, en tiempos admisibles. Esto
5 no es extraño, ya que la laurilactama, en contraposición con la caprolactama, calentada en solución acida bajo reflujo, incluso después de varios días, no se hidroliza esencialmente.

Si se calienta la laurilactama por ejemplo a las temperaturas usuales de polimerización de 260°C, en presencia de
10 agua o de limitadas cantidades de ácidos, permanece, incluso después de un tiempo de polimerización, de 30 horas, más del 50% de la laurilactama sin reaccionar.

Según la patente francesa nº I.261.286 se lleva a cabo la polimerización de la laurilactama entre 315°C y 320°C en
15 presencia de cantidades catalíticas de ácidos mono- o dicarboxílicos alifáticos. Aquí los aditivos actúan simultaneamente como estabilizadores de la viscosidad, de manera que no puede tener lugar una postcondensación para lograr productos especialmente de alto peso molecular por tratamiento con nitrógeno por debajo del
20 punto de fusión.

La polilaurilactama así obtenida no es apropiada por ejemplo para la fabricación de tubos de primera calidad.

Se ha encontrado ahora que se obtiene una polilaurilactama post-policondensable por polimerización de laurilactama,
25 si se lleva a cabo la polimerización durante 0,5-10 horas a 300°C, con una sobrepresión de vapor de agua de más de dos atmósferas y subsiguientemente durante 0-10 horas, con exclusión de oxígeno en vacío, a la presión normal o a una presión algo más elevada. Para acelerar la reacción es ventajoso agitar.

30 Con este procedimiento se logra una conversión de 99-100%.

307663



La polilaurinlactama así obtenida muestra una viscosidad relativa de 1,6 a 1,9 (medida como solución al 0,5% en m-cresol a 20°C) y una viscosidad en fusión a 270°C de 1.000-6.000 poises y se puede sacar a presión sin dificultades del autoclave y trocear.

5 La zona de fusión es de 178-182°C.

Se puede postcondensar, a temperaturas por debajo del punto de fusión en una corriente de gas inerte, fácilmente para dar productos altamente viscosos, ya que tiene tanto grupos aminos libres como grupos carboxilos.

10 Para acelerar la postcondensación se pueden añadir a la laurinlactama pequeñas cantidades, preferiblemente de 10^{-5} a 10^{-1} % de un ácido fosfórico, o de 10^{-4} a 1% de ácido sulfúrico.

El procedimiento se puede llevar a cabo también en presencia de estabilizadores frente al calor y a la luz, agentes de capacidad cargas, pigmentos colorante etc. Para lograr determinadas viscosidades previamente elegidas en el producto final se pueden añadir además cantidades correspondiente de limitadores de cadena conocidos, tales como ácidos mono- o policarboxílicos, mono- o poliaminas, etc. Según el procedimiento se pueden

15

20 preparar también copoliamidas de la laurinlactama, por ejemplo por adición de caprillactama, enantiolactama, etc.

En los siguientes ejemplos se explicará el objeto de la patente.

Ejemplo 1: En un autoclave con agitador, de 5 litros, se calentaron 3 kg. de laurinlactama bajo una sobrepresión de vapor de agua de 45 atmosferas, durante dos horas a 320°C. Después de reducir la presión se trocó la masa de polímero fundido. Estos mostraron un contenido de extracto de 0,4% (extraído con metanol),

25

30 un viscosidad relativa de 1,9 (0,5% en m-cresol a 20°C) y una



viscosidad en fusión de 2.800 poises (a 270°C).

La postcondensación de estos trozos se llevó a cabo a 170°C bajo una corriente de nitrógeno de 5 litros/hora y por cm³ de volumen aparente. Después de 30 horas se logró una viscosidad relativa de 2,2 y una viscosidad en fusión de 10.000 poises a 270°C.

La polilaurinlactama así postcondensada puede ser elaborada en tubos de primera calidad.

Ejemplo 2: En un autoclave de 50 litros se calentaron 30 kg. de laurín lactama y 0,75 g. de ácido ortofosfórico, bajo una sobrepresión de vapor de agua de 30 atmósferas, durante 6 horas a 300°C. Después se redujo la presión y se hizo pasar por la masa fundida durante 4 horas a 300°C, nitrógeno bajo presión normal. La polilaurinlactama obtenida, de punto de fusión de 180°C., tenía una viscosidad relativa de 1,85 y una viscosidad en fusión de 1.800 poises. (a 270°C).

La postcondensación se verificó a 168°C bajo una corriente de gas inerte de 7 litros/hora y por cm³ de volumen aparente, en el transcurso de 16 horas y produjo una polilaurinlactama fácilmente elaborable en la prensa de tornillo sin fin, con una viscosidad en fundido de 18.000 poises (a 270°C). Las películas fabricadas a partir de ella (50) mostraron buenas propiedades de uso (alta resistencia, limitada absorción de agua, muy limitada permeabilidad para el agua).

Ejemplo 3: En un autoclave de 5 litros se calentaron 3 kg. de laurín lactama y 0,09 g. de ácido sulfúrico concentrado, bajo una sobrepresión de vapor de agua de 28 atmósferas, durante 5 horas a 300°C. Seguidamente se redujo la presión y se calentó subsi-

3 0 7 2 6 3



5 guientemente el producto obtenido, durante otras 3 horas, con un vacío de 100 mm. de Hg a 250°C. La polilaurinlactama obtenida tenía una viscosidad relativa de 2,0 y una viscosidad en fusión de 28.000 poises (a 270°C). Pudo ser elaborada sin dificultades en forma de tubos con una presión de reventamiento muy elevada.

10 Ejemplo 4: En un autoclave de 1 litro se calentaron 250 g. de laurilactama, 50 g. de caprilactama, 100 g. de agua de 10 mg. de ácido metafosfórico, durante una hora aproximadamente a 310°C, regulándose una sobrepresión de 35 nitrogeno a presión de enfriar a 270°C se disminuyó la presión y se hizo pasar nitrogeno a presión normal sobre la masa fundida, durante 8 horas a esta temperatura.

15 La copoliámidada obtenida tenía una viscosidad relativa de 1,7 y una viscosidad en fusión de 900 poises (a 270°C).

20 La postcondensación se verificó a 160°C bajo una corriente de nitrogeno de 15 litros/hora y por cm³ de volumen aparente en el transcurso de 50 horas y produjo poliaurilactama con viscosidad relativa de 2,3 y viscosidad en fusión de 16.000 poises, que pudo ser elaborada en forma de hoja tubos y barras perfiladas, en la prensa de tornillo sin fin.

25 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Suiza el 30 de Enero de 1.964, bajo el número 1069/64, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

30 Los puntos de invención propia y nueva que se presenten para que sean objeto de esta Patente de Invención en España

3 0 7 6 6 3



29 DIC 1964

por VEINTE años, son los siguientes:

5 1º.-Un procedimiento para la fabricación de polilaurin-
lactama postpolicondensables, por polimerización de laurilacta-
ma, caracterizado, porque la polimerización se lleva a cabo du-
rante 0,5-10 horas a 300°C-330°C bajo una sobrepresión de vapor
de agua de más de dos atmosferas, y subsiguientemente durante
0-10 horas con exclusión de oxígeno a vacío, a la presión normal
o a una presión algo más elevada.

10 2º.-Un procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado porque a la laurilactama se añaden de 10^{-5} a $10^{-1}\%$
de un ácido fosfórico o de 10^{-4} a 1% de ácido sulfúrico.

3º.-Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2,
caracterizado, porque se lleva a cabo una copolimerización de la
laurilactama con caprilactama u otras lactamas.

15 4º.-Un procedimiento para la fabricación de polilaurin-
lactamas postpolicondensables por polimerización de laurilacta-
ma.

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

20 Esta Memoria consta de seis hojas escritas a máquina
por una sola de sus caras.

Madrid,

P.A.

29 DIC 1964

[Handwritten signature]

LO/.

M. S. h.