

323,860



323860

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

por 20 años en España, por : " UN PROCEDIMIENTO  
PARA PREPARAR UN ARTICULO DE POLIAMIDA CONFIGURADO".

a favor de

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

Domiciliado en: Wilmington, Delaware 19898, EE.UU.  
de América.

323860



1           Este invento se refiere a la preparación de artículos configura-  
rados de polilactama. Más particularmente, se refiere a un nuevo  
procedimiento, comercialmente realizable, de manufactura de artícu-  
los de poliacrolactama de todos los tamaños, grandes y pequeños.

5           Los materiales poliméricos cristalinos, de los que las poli-  
lactamas constituyen un grupo, no pueden ser configurados o confor-  
mados de forma comercialmente realizable a temperaturas inferiores  
a sus puntos de fusión cristalinos. A tales temperaturas, estos ma-  
teriales son extremadamente rígidos y su resistencia a la deforma-  
10          ción es tal que tienen tendencia a fracturarse cuando se aplican  
las presiones necesariamente elevadas de configurado.

          Algunos materiales poliméricos pueden configurarse a tempera-  
tura superior a aquélla en que comienzan a fundir. Los materiales  
como el polietileno, poliestireno y similares presentan una lenta  
15          disminución de la viscosidad por encima de su punto de ablandamien-  
to. De esta forma, se obtiene una región de trabajo en la que el  
polímero puede ser conformado a vacío, conformado a presión, ca-  
landrado, extruído, etc, prácticamente en cualquier forma deseada.  
Por su parte, las polilactamas se ablandan completamente y se vuel-  
20          ven líquidas por encima de sus puntos de fusión, cuyo intervalo es  
comparativamente estrecho, y por lo tanto no pueden ser configura-  
das con éxito.

          Hasta ahora, las polilactamas se han polimerizado a partir de  
las lactamas a temperaturas inferiores al punto de fusión del polí-  
25          mero, en moldes que tienen la forma del artículo configurado desea-



1 do. Aunque este procedimiento puede ser utilizado comercialmente  
para fabricar artículos grandes, es evidente que la preparación  
de una multiplicidad de pequeñas piezas no sería factible median  
te este procedimiento. Este requeriría tal número de moldes y  
5 tanta manipulación, que los costos de transformación para arti-  
culos pequeños serían irrazonablemente elevados.

Constituye un objeto de la presente invención proporcionar  
un procedimiento comercialmente realizable para la preparación de  
artículos de polilactama. Otro objeto es proporcionar un procedi-  
10 miento en el que la polilactama se prepara primero en forma de  
lingote o de lámina que pueden ser conformados para dar el arti-  
culo deseado sometiéndolos a tensiones moderadas. Otros objetos  
aparecerán más adelante.

Aunque se describirá el procedimiento para la polimerización  
15 de la caprolactama, debe entenderse que es aplicable a la polime-  
rización de las lactamas superiores, es decir, de lactamas que  
contengan por lo menos seis átomos de carbono en el anillo lactá-  
mico, en las correspondientes poliamidas. De aquí que, además de a  
la  $\epsilon$ -caprolactama, el procedimiento es aplicable a la enantolacta-  
20 ma, caprilolactama, decanolactama, undecanolactama, dodecanolacta-  
ma, pentadecanolactama, hexadecanolactama, metilciclohexanonisoxi-  
mas, hexameten adipamida cíclica y similares, y mezclas de las  
mismas.

Estos objetos se consiguen mediante un procedimiento en el que  
25 la caprolactama se calienta primero a una temperatura de 100 °C

323860



1 por lo menos, en presencia de un catalizador y un cocatalizador.

Los materiales calientes se mezclan entonces y la mezcla se vierte en un molde que se ha calentado previamente a una temperatura de  $140^{\circ}\text{C}$  por lo menos. Este molde usualmente es de forma tal que

5 produce una gran lámina o lingote. Este molde puede tener forma de cubeta, con base y lados solamente, de manera que el material puede colarse en forma de lámina o lingote continuos para posterior configurado en forma continua o discontinua. La mezcla se mantiene en este molde a una temperatura inferior al punto de fusión

10 cristalino de la polilactama, pero de  $160^{\circ}\text{C}$  como mínimo, por cualquiera de los medios habituales, por ejemplo, utilizando resistencias de calefacción o similares en las paredes del molde. La temperatura mínima específica por encima de  $160^{\circ}\text{C}$  dependerá del monómero particular, de los catalizadores, aditivos, del tiempo disponible de permanencia en el molde, etc. En cualquier caso, la mezcla se mantiene en el molde a una temperatura de  $160^{\circ}\text{C}$  por lo menos, preferiblemente entre  $180$  y  $225^{\circ}\text{C}$ , durante un tiempo suficiente para que alcance un módulo de caucho de por lo menos 4 libras/pulgada<sup>2</sup> ( $0,28\text{ kg/cm}^2$ ), preferiblemente de por lo menos 10 libras/pulgada<sup>2</sup> ( $0,70\text{ kg/cm}^2$ ).

20 Este tiempo puede ser de unos 0,5 a 3 minutos. El módulo de caucho aumentará, pero no por encima de 400 libras/pulgada<sup>2</sup> ( $28,12\text{ kg/cm}^2$ ), durante un periodo que varía entre unos 1,5 minutos y unos 10 minutos o más y, en algunos casos, incluso hasta de 60 minutos. En cualquier momento durante este periodo, el lingote o lámina puede sacarse del molde e, inmediatamente

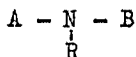
25



1 después de sacado (dentro del medio minuto aproximadamente), confi-  
gurado para dar el artículo o artículos deseados.

El catalizador es el bien conocido catalizador aniónico de po-  
limerización. Este catalizador se prepara a partir de una base tal  
5 como los metales alcalinos y alcalino-térreos, como litio, sodio,  
potasio, magnesio, calcio, estroncio, etc, ya sea en forma metáli-  
ca o en forma de hidruros, borohidruros, óxidos, hidróxidos, carbo-  
natos, etc; derivados órgano-metálicos de los metales anteriores,  
así como de otros metales, tales como butil litio, etil potasio,  
10 propil sodio, fenil sodio, trifenilmetil sodio, difenil magnesio,  
dietil cinc, tri-isopropil aluminio, hidruro de isobutil aluminio,  
amida sódica, amida magnésica, anilida magnésica, reactivos de  
Grignard, tales como cloruro de etil magnesio, bromuro de metil  
magnesio, bromuro de fenil magnesio y similares.

15 Los cocatalizadores se derivan usualmente de ácidos orgánicos  
e inorgánicos de tipos particulares. Algunos cocatalizadores efica-  
ces comprenden agentes acilantes y compuestos de acilo, por ejem-  
plo, haluros de acilo, anhídridos, imidas y similares, isocianatos  
orgánicos, cetenas y ureas sustituidas. Específicamente convenien-  
20 tes son las imidas N-sustituidas de fórmula estructural



donde A es un radical acilo, tal como carbonilo, tiocarbonilo, sul-  
fonilo, fosfinilo y tiofosfinilo; B es un radical acilo del grupo  
A y nitroso; R es un radical tal como A, hidrocarbilo y radicales  
25 heterocíclicos y derivados de los mismos, donde dichos radicales a

323860



1 su vez pueden contener radicales tales como carbonilo, tiocarboni-  
lo, sulfonilo, nitroso, fosfinilo, tiofosfinilo, terc-amino, acila-  
mido, carbamilo N-sustituído, carbamido N-sustituído, alcoxi, gru-  
pos éter y similares; A y B, o A y R, juntos pueden formar un ani-  
5 llo a través de un grupo de unión divalente y cualquier enlace de  
valencia libre de los radicales A y B puede ser hidrógeno o R, a  
excepción de A directamente unido al mismo. Los ésteres carbonato  
que tengan por lo menos un anillo aromático carbocíclico unido al  
carbonato (por ejemplo, el policarbonato de 4,4'-dihidroxidifenil-  
10 2,2-propano), que es el objeto de la solicitud de patente estado -  
unidense n° 242.895, depositada el 7 de Diciembre de 1962 y cedida  
al concesionario de la presente solicitud, son otros cocatalizado-  
res convenientes. Otro cocatalizador adecuado es la  $\beta$ -lactona del  
ácido 2,2,4-trimetil-3-hidroxi-3-pentenoico, que es el objeto de  
15 la solicitud de patente estadounidense n° 229.161, depositada el 8  
de Octubre de 1962 y cedida al concesionario de la presente solici-  
tud. Los compuestos acil-bis heterocíclicos (por ejemplo, el seba-  
coil-bis pirazol), descritos en la solicitud de patente estadoumi-  
dense n° 266.810, depositada el 21 de Marzo de 1963 y cedida al  
20 concesionario de la presente solicitud, son también cocatalizado-  
res adecuados. Los derivados de triazina (por ejemplo, los deriva-  
dos caprolactámicos de las triazinas), descritos en la solicitud  
de patente estadounidense n° 155.791, depositada el 5 de Septiem-  
bre de 1961 y cedida al concesionario de la presente solicitud,  
25 constituyen otra clase adecuada de cocatalizadores.



323860

1 El catalizador aniónico se prepara calentando la lactama con  
la base a una temperatura comprendida entre 25 y 225 °C y superior  
al punto de fusión de la lactama. La base puede añadirse al total  
de la lactama que ha de polimerizarse o a una porción de la misma  
5 y añadir al resto de la lactama más tarde esta porción de lactama  
que contiene el catalizador aniónico. Prácticamente no se produce  
polimerización durante la preparación del catalizador aniónico rea-  
lizada entre el punto de fusión de la lactama y unos 225 °C. Sin  
embargo, si el catalizador aniónico ha de conservarse durante al-  
10 gún tiempo apreciable, es preferible conservarlo a una temperatura  
inferior a unos 125 °C. El tiempo requerido para esta etapa del  
proceso depende de la fuerza de la base empleada, de la proporción  
añadida y de la temperatura elegida y puede ser de unos pocos se-  
gundos a varias horas. Preferiblemente, la lactama debe ser esen-  
15 cialmente anhidra, igual que la base añadida. Generalmente, la can-  
tidad de base cargada debe variar entre 0,1 a 10 moles por ciento  
sobre la lactama total utilizada para preparar el catalizador anió-  
nico y la subsiguiente polimerización. Las proporciones en el ex-  
tremo superior de este intervalo producen poliamidas de peso mole-  
20 cular más bajo y velocidades mayores, de forma que para la mayor  
parte de los fines las proporciones óptimas se encuentran entre  
unos 0,2 a 5 moles por ciento de la base fuerte.

El cocatalizador puede emplearse en proporciones que varían  
desde aproximadamente 0,05 moles a unos 5 moles por ciento sobre  
25 la lactama total. Preferiblemente, la proporción de cocatalizador

323860



1 es inferior a la de catalizador aniónico y habitualmente no mayor  
de la mitad de la proporción de este último. El cocatalizador pue  
de añadirse a la lactama que contiene el catalizador aniónico o  
disolverse en una porción distinta de la lactama, mezclando las  
5 dos porciones de lactama en el momento en que se desea la polime-  
rización. Para el funcionamiento óptimo del procedimiento de esta  
invención, se hace burbujear un gas inerte tal como nitrógeno a  
través de la lactama fundida durante la reacción inicial con el ca  
talizador básico para eliminar los compuestos de bajo peso molecu-  
lar, tal como agua, y para impedir la oxidación. Alternativamente,  
10 la reacción de la lactama con el catalizador básico puede llevar-  
se a cabo a presión reducida, en cuyo caso el compuesto de bajo pe  
so molecular se separa de la lactama por destilación.

Específicamente, la primera etapa importante del proceso es  
15 la etapa de iniciación de la polimerización. Generalmente se lleva  
a cabo a una temperatura comprendida entre el punto de fusión del  
monómero lactama y el punto de fusión del polímero, es decir, a  
100 °C - 225 °C, preferiblemente de unos 125 °C a unos 200 °C. En  
el procedimiento preferido, la caprolactama y el catalizador se  
20 mezclan a una temperatura superior a 140 °C y, en operación apar-  
te, se mezclan la caprolactama y el cocatalizador prácticamente a  
la misma temperatura. La mezcla de cocatalizador y lactama se aña  
de entonces a la mezcla de catalizador y lactama; y la mezcla re-  
sultante, después de un periodo adicional de mezcla muy corto, se  
25 vierte en un molde cuya temperatura se mantiene en 140 °C por lo

323860



1 menos.

Como la reacción de polimerización es exotérmica, la temperatura de esta mezcla resultante en el molde aumenta. Para los fines de la presente invención es de importancia crítica mantener la temperatura del molde entre 160 y 225 °C, preferiblemente entre 180 y 225 °C. Esta temperatura se mantiene hasta que el módulo de caucho del material en la mezcla se encuentra entre 4 y 400 libras/pulgada<sup>2</sup> (0,28 y 28,12 kg/cm<sup>2</sup>), usualmente entre 10 y 200 libras/pulgada<sup>2</sup> (0,70 y 14,06 kg/cm<sup>2</sup>). Para determinar la temperatura del material en el molde se inserta en el mismo un par termoeléctrico.

El módulo de caucho se mide formando en el molde una barra de la mezcla, de 1/8 de pulgada (3,57 mm) de espesor, sobre la que el propio molde señala dos marcas de referencia. Al cabo de unos 0,5 a 3 minutos aproximadamente, se saca rápidamente la barra del molde, se sujeta con una pinza para baterías estacionaria y, al cabo de 0,15 minutos de haber sido sacada del molde, se sujeta al extremo opuesto de la barra, mediante una segunda pinza de batería, un peso conocido comprendido entre 0,5 y 5 libras (8 - 80 libras/pulgada<sup>2</sup>) [entre 0,227 y 2,268 kg (0,56 - 5,62 kg/cm<sup>2</sup>)]. Cuando cesa el alargamiento, se mide la longitud entre las marcas de referencia y se calcula el módulo de caucho a partir de la fórmula:

$$\frac{S}{r - 1/r^2}$$

donde S es la carga inicial en libras/pulgada<sup>2</sup>; y

r es la relación entre la longitud final y la longitud

323860



1 inicial entre las marcas de referencia.

Un módulo de menos de 4 libras/pulgada<sup>2</sup> (0,28 kg/cm<sup>2</sup>) indica que la resistencia de la lámina polimerizada es insuficiente para man tenerse a sí misma durante la manipulación. Un módulo superior

5 a 400 libras/pulgada<sup>2</sup> (28,12 kg/cm<sup>2</sup>) indica que el material es de demasiado rígido para ser conformado utilizando el método de conformación a vacío.

Una vez que se ha determinado que el módulo de caucho del lingote o lámina es el adecuado, se saca del molde y se conforma

10 para dar artículos útiles. Generalmente, el molde se recubre de un polímero fluocarbonado, por ejemplo, politetrafluoretileno, para facilitar el desmoldeo de la lámina o lingote. El operario dispone desde unos 0,5 a 10 minutos o más para sacar el lingote o lámina del molde. Después del desmoldeo, el operario dispone, en el

15 procedimiento de conformado convencional, de unos 0,5 minutos a temperaturas ordinarias, 15 - 35 °C, durante los cuales configurar el artículo utilizando cualquiera de las técnicas asociadas con el configurado de materiales poliméricos fundidos, por ejemplo, conformado a vacío, calandrado, etc. El tiempo específico

20 disponible para tal configurado o conformado dependerá de las condiciones, por ejemplo temperatura ambiente, presión comunicada, etc, bajo las cuales se realice el configurado.

Con objeto de conseguir un periodo de tiempo sustancialmente largo durante el cual el lingote o lámina de policaprolactama pueda ser desmoldeado y configurado con éxito, la temperatura del ma

25

323860



1       terial en el molde debe ser de 180 °C por lo menos y preferible-  
mente el cocatalizador ha de ser la  $\beta$ -lactona del ácido 2,2,4-  
trimetil-3-hidroxi-3-pentenoico, objeto de la solicitud de paten-  
te estadounidense nº 229.161. También se ha encontrado que es con-  
5       veniente añadir a la mezcla del 0,5 al 5,0 por ciento en peso de  
un haluro de metal alcalino, por ejemplo bromuro sódico, o una se-  
gunda lactama como comonomero, para alargar este periodo.

En nuestra opinión, el éxito de este procedimiento puede  
atribuirse al siguiente mecanismo. Este mecanismo es teórico y  
10       no debe considerarse como limitativo del alcance de esta inven-  
ción. La caprolactama, cuando se somete a una temperatura eleva-  
da en presencia de los compuestos catalizadores adecuados, sufre  
dos reacciones, polimerización y cristalización. Ambas reacciones  
son exotérmicas. A temperaturas del material en el molde inferior-  
15       res a 160 °C, se cree que la cristalización se produce inmediata-  
mente después de la polimerización y, por lo menos en parte, si-  
multáneamente con ella. De esta forma, el material polimerizado  
formado, siendo también cristalino, es demasiado rígido para po-  
der ser configurado con éxito. Al aumentar la temperatura por en-  
20       cima de 160 °C, y preferiblemente por encima de 180 °C, se cree  
que la polimerización y la cristalización están separadas por un  
intervalo de tiempo mayor. Cuanto más amplia sea esta separación,  
durante más tiempo podrá dejarse el material en el molde caliente  
antes de su desmoldeo y conformado. Esta teoría también explica -  
25       ría el éxito que se obtiene utilizando del 0,5 al 5,0 por ciento

323860



1        en peso de bromuro sódico. El bromuro sódico es un inhibidor de  
la cristalización.

5        El procedimiento de esta invención es de utilidad para la  
preparación de artículos de cualquier tamaño y forma a partir de  
las lactamas. El procedimiento puede emplearse para obtener for-  
mas desusadas que sería difícil, si no imposible, obtener por los  
métodos convencionales. El procedimiento se recomienda para la  
fabricación de persianas, molduras, marcos para ventanas, puer-  
tas, por ejemplo, puertas de armarios, cajones, armarios para bo-  
10        tiquín, tabiques de separación, canalones, botones y juguetes,  
por conformado a vacío, conformado a presión (neumática o hidráu-  
licamente), embutido o calandrado, etc. El procedimiento puede  
realizarse en forma continua o discontinua, siendo preferido el  
método continuo.

15        El procedimiento de esta invención puede llevarse a cabo en  
presencia de diversas cargas y agentes reforzantes. Así, si se de-  
sea, pueden impregnarse mantas de vidrio o mantas de fibras sinté-  
ticas con el polímero relativamente blando. Análogamente, pueden  
suspenderse en la mezcla de polimerización cargas finamente divi-  
20        didas, tales como carbonato cálcico, silicato cálcico, titanato  
potásico, fibras de vidrio, alúmina, etc, o microesferillas de vi-  
drio para obtener policarboxilamidas cargadas. Es evidente que  
también pueden emplearse antioxidantes, agentes de espumado, plas-  
tificantes, otras resinas, por ejemplo de estireno y acrílicas,  
25        nylon, poliésteres, colorantes y similares. El procedimiento de



323860

1 esta invención también puede emplearse en presencia de un mate-  
rial generador de gas para producir artículos plásticos espumo-  
4 sos. El procedimiento de esta invención puede llevarse a cabo co-  
mo procedimiento de revestimiento en el cual la polilactama rela-  
5 tivamente blanda es aplicada superficialmente sobre un velo, tal  
como papel o un tejido, dejando después que endurezca para for-  
mar un revestimiento sobre el substrato.

La invención se comprenderá más claramente con referencia a  
los siguientes Ejemplos, siendo el Ejemplo 5 la forma mejor de  
10 todas las consideradas para la práctica de esta invención. Estos  
Ejemplos, aunque ilustran realizaciones específicas del presente  
invento, no deben ser considerados limitativos.

Ejemplos 1 - 4

A 150 gramos de e-caprolactama seca en un primer tubo de en-  
15 sayo se añaden 2,7 gramos de policarbonato de 4,4'-dihidroxidife-  
nil-2,2-propano (equivalente a 0,8 mer por ciento de la lactama).  
El contenido del tubo se funde bajo manta de nitrógeno en un baño  
de aceite a 155 °C. y el material fundido se mantiene a 155 °C ba-  
jo un chorro de nitrógeno burbujeando a su través a la velocidad  
20 de unos 350 cc/minuto.

En un segundo tubo de ensayo se funden 150 gramos de la e-ca-  
prolactama bajo manta de nitrógeno y se rocían con 350 cc/minuto  
aproximadamente de nitrógeno. A continuación se añaden 2,6 ml de  
una pasta al 35 % de hidruro sódico en una mezcla 1:1 de aceite  
25 mineral y un hidrocarburo oleoso \* de elevado punto de ebullición

323860



1 para proporcionar una solución equivalente a 3 moles por ciento de  
base. La solución básica resultante se mantiene a 155 °C bajo ro -  
ciada de nitrógeno.

5 El contenido del primer tubo de ensayo se añade sobre el segun  
do y los dos líquidos se mezclan por inversión durante 15 segundos.  
La mezcla de polimerización se vierte en un molde de 1/8" x 11" x  
11" (3,17 x 279,4 x 279,4 mm) recubierto de politetrafluoretileno y  
se mantiene a 170 °C. El progreso de la polimerización está indica-  
do por el tiempo de "no fluidez", que se determina insertando una  
10 pequeña varilla de madera en la mezcla y anotando el tiempo que tie-  
ne que transcurrir para que el líquido no escurra por la varilla  
cuando ésta se saca.

15 El tiempo de "no fluidez" fué de 1,0 minutos. La lámina resul-  
tante de plástico conformable, que ha alcanzado un módulo de caucho  
comprendido entre 4 y 400 libras/pulgada<sup>2</sup> (0,28 y 28,12 kg/cm<sup>2</sup>), se  
saca a diversos intervalos de tiempo, que varían entre 0,5 y 1,7 mi-  
nutos, como se indica en la Tabla I, después del tiempo de "no flui-  
dez", es decir, una vez terminada la polimerización, y se coloca en  
un molde a vacío a la temperatura ambiente, en forma de medio "Cubi-  
20 tainer". Sobre la lámina se coloca una placa sustentadora provista  
de respiraderos. Al cabo de 2 minutos se desmoldea el objeto.

En los Ejemplos de control A - C en los que la mezcla de poli-  
merización se vierte en el molde y se mantiene a 150 °C, el tiem-

25 \* "HB-40" fabricado por Monsanto Chemical Company

323860



1 po de "no fluidez" es de 1,3 - 1,4 minutos. A intervalos de tiempo que varían entre 0,3 y 0,7 minutos después de transcurrido el tiempo de "no fluidez" se sacó la lámina y se intentó conformarla a vacío sin éxito.

5

TABLA I

<u>Ejemplo</u>	<u>Temperatura del molde</u>	<u>Tiempo de "no fluidez" (Minutos)</u>	<u>Tiempo entre la mezcla por inversión y el conformado (Minutos)</u>	<u>Conformabilidad</u>
1	170°C	1,0	1,5	buena
10 2	170°C	1,0	2,0	buena
3	170°C	1,0	2,3	buena
4	170°C	1,0	2,7	buena
Control A	150°C	1,3	1,6	mediana
Control B	150°C	1,3	1,8	mala
15 Control C	150°C	1,4	2,1	imposible

Ejemplo 5

Veinte gramos de  $\epsilon$ -caprolactama se colocan en una vasija de reacción que se sumerge en un baño de aceite a 150 °C y se hace burbujear nitrógeno a través de la caprolactama fundida a la velocidad de 350 cc/minuto durante 20 minutos. Se añade hidruro sódico en cantidad suficiente para proporcionar 1,5 moles por ciento del mismo y se deja que se produzca la reacción. A continuación, se mezclan con la caprolactama fundida a 150 °C 0,4 moles por ciento del cocatalizador  $\beta$ -lactona del ácido 2,2,4-trimetil-3-hidroxi-3-pentenoico. La mezcla se vierte en un molde recubierto

323860



1 de politetrafluoretileno, de 1/8" (3,17 mm) de espesor, descrito  
en la página 9, manteniendo el material en el molde, durante la  
polimerización, a temperaturas de 170 y 180 °C.

5 A 170 °C, el material alcanza un módulo de caucho de unas  
5 libras/pulgada<sup>2</sup> (0,35 kg/cm<sup>2</sup>) en 1,5 minutos aproximadamente.  
Puede sacarse del molde inmediatamente o dentro de los 1,5 minu-  
tos siguientes, durante cuyo periodo permanece conformable (tie-  
ne un módulo de caucho inferior a 400 libras/pulgada<sup>2</sup> (28,12  
kg/cm<sup>2</sup>)). Inmediatamente después de sacado el material se prensa  
10 en forma de botón en una prensa sin calentar.

A 180 °C, el material alcanza un módulo de caucho de unas 5  
libras/pulgada<sup>2</sup> (0,35 kg/cm<sup>2</sup>) en un minuto aproximadamente. Pues-  
to que el módulo permanece entre 5 y 200 libras/pulgada<sup>2</sup> (0,35 y  
14,06 kg/cm<sup>2</sup>) durante unos 8 minutos y por debajo de 400 libras/  
15 pulgada<sup>2</sup> (28,12 kg/cm<sup>2</sup>) durante casi 9 minutos, puede sacarse del  
molde y conformarse durante un intervalo de tiempo considerable.  
Al cabo de unos cinco minutos, se saca y se prensa entre placas  
dándole forma de botón.

#### Ejemplo 6

20 Se repite el procedimiento del Ejemplo 5 utilizando 0,5 % y  
1,0 % en peso de bromuro sódico en la mezcla. La mezcla a 150 °C  
se vierte en el molde y se mantiene a 170 °C. En ambos casos, se  
obtiene un módulo de caucho de unas 5 libras/pulgada<sup>2</sup> (0,35 kg/  
cm<sup>2</sup>) en 1,5 minutos aproximadamente. El módulo de caucho del ma-  
25 terial en el molde aumenta, pero permanece por debajo de 400 li-

323860



1 bras/pulgada<sup>2</sup> (28,12 kg/cm<sup>2</sup>) durante unos 3 minutos aproximadamen  
te cuando se utiliza el 0,5 % de bromuro sódico y durante unos  
3,5 minutos cuando se utiliza el 1,0 % de bromuro sódico. Se sa-  
ca del molde durante estos periodos y se prensa configurándolo.

5

#### Ejemplo 7

Se repite el procedimiento del Ejemplo 5 utilizando 2,0 mo -  
les por ciento de hidruro sódico y 0,4 moles por ciento de poli -  
carbonato de 4,4'-dihidroxidifenil-2,2-propano<sup>SE</sup> como cocataliza-  
dor. A 170 °C y 180 °C se alcanza un módulo de caucho de unas 5  
10 libras/pulgada<sup>2</sup> (0,35 kg/cm<sup>2</sup>) en 0,5 minutos aproximadamente. El  
material puede sacarse del molde en cualquier momento hasta unos  
tres minutos después cuando el molde está a 170 °C y hasta 15 mi  
nutos después si la temperatura del molde es de 180 °C, e inme -  
diatamente después de sacado puede ser conformado para dar el ar  
tículo deseado.  
15

#### Ejemplo 8

Se repite de nuevo el procedimiento del Ejemplo 5 utilizan-  
do 2,2 moles por ciento de hidruro sódico y 0,4 moles por ciento  
del cocatalizador, cianurato de trifenilo. Los resultados mante-  
niendo el material en el molde a las temperaturas de 170 °C y  
20 180 °C son esencialmente iguales a los obtenidos en el Ejemplo 7.  
A 170 °C, el material puede sacarse del molde y conformarse o  
configurarse durante un periodo de 0,5 a 14 minutos; y a 180 °C

25 \*"Lexan 105" fabricado por General Electric Company

323860

-5



1        durante un periodo de 0,5 a más de 60 minutos.

Ejemplo 9

5        Se repite el procedimiento del Ejemplo 5 utilizando 1,5 moles por ciento de hidruro sódico y 0,4 moles por ciento de N-acetil caprolactama como cocatalizador, prácticamente con los mismos resultados que en el Ejemplo 5. El material puede sacarse del molde y es conformable durante un periodo de unos 2 a 7,5 minutos con tal de que la temperatura del material en el molde se haya mantenido por encima de 170 °C.

10        Ejemplo 10

Se repite el Ejemplo 5 utilizando sebacoil-bis pirazol como cocatalizador. Se obtienen prácticamente los mismos resultados que en el Ejemplo 5.

Ejemplos 11 - 14

15        Se repite el Ejemplo 5 utilizando estearato potásico junto con el catalizador y los siguientes agentes de espumado:

Ejemplo 11 - nitrógeno gaseoso

Ejemplo 12 - dodecenil azida

Ejemplo 13 - dimetilbencil azida

20        Ejemplo 14 - hexano

En los artículos espumosos se obtienen prácticamente los mismos resultados que en el Ejemplo 5.

Ejemplos 15 - 19

25        Se repite el Ejemplo 5 utilizando en la mezcla las siguientes cargas:

323860 -5



- 1 Ejemplo 15 - carbonato cálcico
- Ejemplo 16 - dióxido de titanio
- Ejemplo 17 - silicato cálcico \*
- Ejemplo 18 - fibras de vidrio
- 5 Ejemplo 19 - microesferillas de vidrio

En los artículos cargados se obtienen prácticamente los mismos resultados que en el Ejemplo 5.

10

15

20

25 \* "Cab-O-Lite" F fabricado por Godfrey L. Cabot, Inc.

323860



1

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar un artículo de poliamida configurado que consiste en calentar una lactama a una temperatura de 100 °C por lo menos, en presencia de un catalizador y de un cocatalizador; mezclar los materiales calientes y verter la mezcla en un molde calentado a una temperatura de 140 °C por lo menos; mantener la mezcla en el molde a una temperatura comprendida entre 160 °C y el punto de fusión cristalino del polímero de lactama durante un tiempo suficiente para que la mezcla adquiera un módulo de caucho de 4 - 400 libras/pulgada<sup>2</sup> (0,28 - 28,12 kg/cm<sup>2</sup>); sacar del molde el material con dicho módulo de caucho de 4 - 400 libras/pulgada<sup>2</sup> (0,28 - 28,12 kg/cm<sup>2</sup>); y después configurar dicho material para dar el artículo configurado deseado.

15 2. Un procedimiento para preparar un artículo de poliamida configurado que consiste en calentar una lactama a una temperatura de 100 °C por lo menos en presencia de un catalizador y un cocatalizador; mezclar los materiales calientes y verter la mezcla en un molde calentado a una temperatura de 140 °C por lo menos; mantener la mezcla en el molde a una temperatura comprendida entre 160 °C y el punto de fusión cristalino del polímero de lactama durante un tiempo suficiente para que la mezcla adquiera un módulo de caucho de 10 - 200 libras/pulgada<sup>2</sup> (0,70 - 14,06 kg/cm<sup>2</sup>); sacar del molde el material con dicho módulo de caucho de 10 - 200 libras/pulgada<sup>2</sup> (0,70 - 14,06 kg/cm<sup>2</sup>) y después con

323860



- 1 figurar dicho material para dar el artículo configurado deseado.
2. Un procedimiento como el de la Reivindicación 2 en el que la citada lactama es e-caprolactama.
3. Un procedimiento para preparar un artículo de poliamida  
5 configurado que consiste en calentar e-caprolactama a una temperatura de 100 °C por lo menos, en presencia de un catalizador y un cocatalizador; mezclar los materiales calientes y verter la mezcla en un molde calentado a una temperatura de 140 °C por lo menos; man  
10 tener la mezcla en el molde a una temperatura comprendida entre 160 °C y 225 °C durante un tiempo suficiente para que la mezcla adquiriera un módulo de caucho de 4 - 400 libras/pulgada<sup>2</sup> (0,28 - 28,12 kg/cm<sup>2</sup>); sacar del molde el material con dicho módulo de caucho de 4 - 400 libras/pulgada<sup>2</sup> (0,28 - 28,12 kg/cm<sup>2</sup>); y después configurar dicho material para dar el artículo configurado deseado.
- 15 5. Un procedimiento como el de la Reivindicación 4 en el que el citado cocatalizador es la  $\beta$ -lactona del ácido 2,2,4-trimetil-3-hidroxi-3-pentenoico.
6. Un procedimiento como el de la Reivindicación 4 en el que el citado cocatalizador es el policarbonato de 4,4'-dihidroxidifenil-2,2-propano.  
20
7. Un procedimiento como el de la Reivindicación 4 en el que el citado cocatalizador es cianurato de trifenilo.
8. Un procedimiento como el de la Reivindicación 4 en el que el citado cocatalizador es N-acetil caprolactama.
- 25 9. Un procedimiento como el de la Reivindicación 4 en el que

323860-



1 el citado cocatalizador es sebacoil-bis pirazol.

10. Un procedimiento como el de la Reivindicación 4 en el que dicha caprolactama se calienta en presencia de bromuro sódico además del catalizador y el cocatalizador.

5 11. Un procedimiento como el de la Reivindicación 4 en el que el citado catalizador es hidruro sódico y el cocatalizador es la  $\beta$ -lactona del ácido 2,2,4-trimetil-3-hidroxi-3-pentenoico.

10 12. Un procedimiento como el de la Reivindicación 4 en el que la mezcla mencionada contiene también una carga seleccionada entre el grupo formado por carbonato cálcico, dióxido de titanio, titanato potásico, fibras de vidrio y microesferillas de vidrio.

13. Un procedimiento como el de la Reivindicación 4 en el que la mezcla mencionada se calienta en presencia de un agente de espumado y se produce un artículo celular configurado.

15 14. Un procedimiento como el de la Reivindicación 13 en el que el citado agente de espumado se selecciona entre el grupo formado por nitrógeno gaseoso, dodecenil azida, dimetilbencil azida y hexano.

20 15. Un procedimiento para preparar un artículo de poliamida configurado que consiste en calentar  $\epsilon$ -caprolactama a una temperatura de  $100^{\circ}\text{C}$  por lo menos, en presencia de un catalizador y un cocatalizador; mezclar los materiales calientes y verter la mezcla en un molde calentado a una temperatura de  $140^{\circ}\text{C}$  por lo menos; mantener la mezcla en el molde a una temperatura comprendida entre  $180^{\circ}\text{C}$  y  $225^{\circ}\text{C}$  durante un tiempo suficiente para que la mezcla adquiriera

25

323860 -



1 .. un módulo de caucho de 4 - 400 libras/pulgada<sup>2</sup> (0,28 - 28,12 kg/cm<sup>2</sup>); sacar del molde el material con dicho módulo de caucho de 4 - 400 libras/pulgada<sup>2</sup> (0,28 - 28,12 kg/cm<sup>2</sup>); y después configurar dicho material para dar el artículo configurado deseado.

5        16. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: " UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN ARTICULO DE POLIAMIDA CONFIGURADO ".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de veintitres páginas mecanografiadas.

10

Madrid, 5 de Marzo de 1966

BERNARDO UNGRIA

P.P.

(Fdo. JUAN PEDRAZA)

15

20

25