

328488

PATENTE DE INVENCION

328488

SC 2711.

Memoria Descriptiva

sobre

28 JUN



"PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION
ALCALINA DE LACTAMAS".

Solicitante: SOCIETE RHODIACETA, entidad francesa,
residente en : 21, rue Jean-Goujon,
PARIS 8e, Francia.

La polimerización alcalina de las lactamas se efectúa rápidamente para formar poliamidas lineales sintéticas, si se opera por encima del punto de fusión de la poliamida considerada.

5. Se pueden utilizar como catalizadores alca-

- 2 -
328488

28 JUN 1966



linos: los metales alcalinos o alcalino-térreos, en particular sodio y potasio, o sus óxidos, hidróxidos, hidruros, carbonatos, así como los compuestos órgano-magnésicos mixtos.

5. Se pueden añadir a la mezcla reaccional otros compuestos, llamados activadores o cocatalizadores, que aceleran la reacción y permiten operar a temperaturas relativamente bajas.

10. Es, en efecto, ventajoso poder efectuar la polimerización a temperatura inferior al punto de fusión de la poliamida, ya que de este modo se puede operar en los moldes y obtener directamente artículos conformados, lo que suprime las operaciones de transformaciones ulteriores habituales, principalmente inyección o extrusión, de las poliamidas en estado fundido.

15. Entre los cocatalizadores utilizados hasta el presente, se encuentran los compuestos N-diacilados, por ejemplo, la N-acetil-caprolactama, los derivados de ácidos orgánicos o minerales, tales como los halogenuros, por ejemplo, el cloruro de acetilo, los anhídridos, por ejemplo, el anhídrido acético, el gas carbónico, los ésteres, por ejemplo, el fosfato de trifenilo o el estearato de butilo, las amidas y los nitrilos.

20. Se puede asimismo citar la utilización, como cocatalizadores, de derivados de la urea, de la tiourea y de la guanidina, de las amidinas, de las isotiureas, de las imidas.

25. También es conocido el utilizar carbamatos N-sustituídos, tales como el N-fenil-carbamato de

- 30.

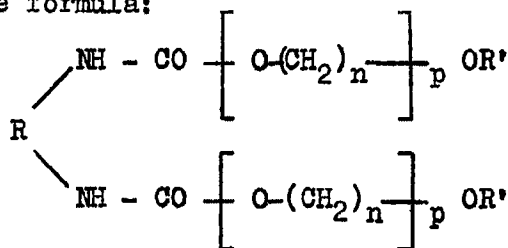


etilo, pero con tales compuestos la reacción de polimerización se inicia solamente a temperatura bastante elevada y próxima al punto de fusión de la poliamida.

5. Se ha propuesto igualmente recurrir a poliéteres lineales. Sin embargo, éstos conducen, cuando se opera directamente en moldes, a piezas cuya homogeneidad no es completamente satisfactoria, en particular cuando se trata de piezas de gran dimensión.

10. Se ha descubierto ahora que ciertos compuestos que comprenden a un tiempo funciones de carbamatos y éter no presentan los inconvenientes citados.

15. La presente invención tiene, pues, por objeto un procedimiento para la polimerización de lactamas, cuyo ciclo comprende por lo menos, 5 átomos de carbono, a una temperatura superior al punto de fusión de la lactama, y de preferencia inferior al punto de fusión de la poliamida correspondiente, en presencia de catalizadores alcalinos y de cocatalizadores, caracterizado por el hecho de que se utiliza como cocatalizador un dicarbamato de fórmula:
- 20.



25. en la cual:

R = radical aromático, ciclánico o alifático divalente,

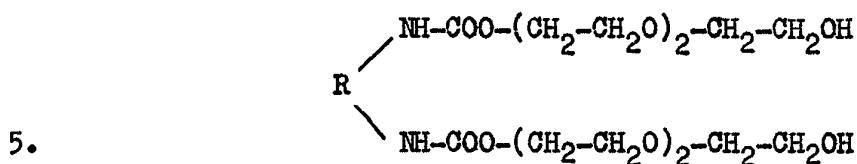
R' = H o CH₃

n = número entero igual o superior a 2

30. p = número entero igual o superior a 3.



Se utilizan de preferencia los compuestos de la fórmula:



Se obtienen por reacción entre el trietilen-glicol y un diisocianato, tal como por ejemplo, los toluileno-diisocianatos, el dicitclo-hexil-metano-4,4'-diisocianato o el hexameten-diisocianato.

10. Como lactamas, entran en consideración para el procedimiento, según la invención, todas las ω -lactamas cuyo ciclo comprende, por lo menos, cinco átomos de carbono, tales como, por ejemplo, las ξ -caprolactamas, ω -capril-lactama y ω -dodecanolactama.

15. Pueden utilizarse las lactamas solas, o en mezcla, para formar copoliámidas: se han revelado como particularmente interesantes las mezclas caprolactama-capril-lactama. El procedimiento, según la invención, se aplica igualmente a las mezclas contentivas de lactamas N-sustituídas.

20.

La cantidad de catalizador alcalino utilizado está de preferencia comprendida entre 0,1 y 4 moles o átomos-gramo por 100 moles de lactama, según la naturaleza de la lactama, la del catalizador y la viscosidad deseada para la poliamida.

25.

El cocatalizador se utiliza en cantidades que varían generalmente de 0,05 a 2 moles por 100 moles de lactama.

La reacción se efectúa de preferencia en atmósfera inerte para evitar toda oxidación superficial

30.

328488

- 5 -



28

de la poliamida formada.

La temperatura de polimerización está generalmente comprendida entre 140 y 180°.

5. Es evidente que se puede operar igualmente a temperaturas superiores, pero el procedimiento no presenta ya entonces más que un interés muy limitado, puesto que en este caso el uso de un cocatalizador es inútil y se obtiene la poliamida en estado fundido y no directamente bajo la forma de objeto conformado.
10. La duración de polimerización es variable, según las condiciones operatorias y las características deseadas para la poliamida final. Se sitúa de preferencia entre 4 y 10 horas.
15. En general, se añade en primer lugar el cocatalizador a la lactama, se hace pasar la mezcla a una temperatura ligeramente superior al punto de fusión de ésta, a continuación se introduce el catalizador alcalino y, después de homogeneización, se calienta de preferencia a temperatura constante.
20. En ciertos casos, en particular cuando el punto de fusión de las lactamas está muy próximo a la temperatura de polimerización, se añade el cocatalizador a la mezcla de lactama y del catalizador alcalino.
25. Actuando sobre el grado de catalizador, la duración y la temperatura de polimerización, se puede hacer variar a voluntad la viscosidad de las poliamidas así obtenidas. De esta manera, se pueden alcanzar viscosidades inherentes muy elevadas.
30. Las propiedades mecánicas de las piezas



- en poliamida así obtenidas son análogas a las de las piezas fabricadas con los cocatalizadores ya conocidos, en particular por lo que respecta a la resistencia a la rotura, al choque y a la abrasión. Se obtienen además piezas muy homogéneas, incluso en el caso de piezas de gran volumen.
- 5.

Si se desea, se pueden añadir a los productos reaccionales cargas, pigmentos, plastificantes u otro cuerpo auxiliar apropiado.

10. Los ejemplos siguientes ilustran la invención, sin limitar, no obstante, la misma.

EJEMPLO 1 -

A 16 g de caprolactama, se le añaden 0,31 g de toluileno-dicarbamatos de trietilen-glicol.

15. Se funde la mezcla y cuando la temperatura alcanza aproximadamente los 80°, se añaden 0,18 g de caprolactimato de sodio disuelto en 4 g de caprolactama. Se agita la mezcla y se pasa la temperatura a 140°. Al cabo de 6 horas termina la polimerización y la viscosidad inherente del producto obtenido, en el m-cresol, es de 1,06; el contenido de lactama no transformada es igual a 3,1%.
- 20.

EJEMPLO 2 -

- A 16 g de ϵ -caprolactama, se le añaden 0,37 g de dicitclohexil-metano-4,4'-dicarbamato de trietilen-glicol. Se funde esta mezcla y cuando la temperatura es de aproximadamente 80°, se le añaden 0,18 g de caprolactimato de sodio disuelto en 4 g de caprolactama. Se homogeniza por agitación y se hace pasar la temperatura a 180°. Después de 6 horas de
- 25.
- 30.

328488

- 7 -



caldeo, la masa es enteramente opaca. El producto obtenido tiene una viscosidad inherente en el m-cresol de 1,29.

EJEMPLO 3 -

5. Se opera como en el ejemplo 2, sustituyendo el dicitclohexilmetano-dicarbamato de trietilen-glicol por 0,30 g de hexametilen-dicarbamato de trietilen-glicol. La viscosidad inherente en el m-cresol del producto obtenido es de 1,58.

10. EJEMPLO 4 -

- A 20 g de ω -caprilactama, se le añaden 0,30 g de dicitclohexil-metano-4,4'-dicarbamato de trietilen-glicol. Se funde esta mezcla y cuando la temperatura llega a unos 120°, se le añaden 0,024 g de sodio. Se homogeniza por agitación y se hace pasar la mezcla a la temperatura de 180°, que se mantiene durante 6 horas. El polímero obtenido tiene una viscosidad inherente en el m-cresol de 1,15.

EJEMPLO 5 -

20. Se opera de la misma manera que en el ejemplo 4, reemplazando solamente el dicitclohexilmetano-dicarbamato de trietilen-glicol, por 0,25 g de hexametilen-dicarbamato de trietilen-glicol. El producto obtenido tiene una viscosidad inherente en el m-cresol de 1,23.

25. EJEMPLO 6 -

- A 20 g de dodecanolactama se le añaden 0,030 g de potasio. Se funde la mezcla y cuando la temperatura alcanza aproximadamente 150°, se le añaden 0,20 g de dicitclohexilmetano-dicarbamato de trietilen-glicol. Después de calentar durante 6 horas a 165°, se

30.



obtiene un polímero cuya viscosidad inherente en el m-cresol es de 1,32.

EJEMPLO 7 -

5. A 17,5 g de dodecanolactama, se le añaden 0,10 g de caprolactimato de sodio disuelto en 2,5 g de caprolactama. Se funde la mezcla, y cuando la temperatura alcanza aproximadamente los 150°, se añaden 0,20 g de dicitclohexilmetano-dicarbamato de trietilen-glicol. La viscosidad inherente en el m-cresol, del
10. polímero obtenido es de 1,17.

EJEMPLO 8 -

15. Se opera como en el ejemplo 6, reemplazando el dicitclohexilmetano-dicarbamato de trietilen-glicol, por 0,17 g de hexametilen-dicarbamato de trietilen-glicol. Se calienta a 165° durante 6 horas. Se obtiene un polímero cuya viscosidad inherente es el m-cresol es de 1,22.

EJEMPLO 9 -

20. A una mezcla de 12,350 g de caprolactama y 650 g de capril-lactama, se le añaden 203,5 g de toluileno-dicarbamatos de trietilen-glicol.

25. Se funde la mezcla, y cuando la temperatura alcanza alrededor de los 80°, se le añaden 19,5 g de sodio. Se agita la mezcla y se hace pasar la temperatura a 140°. Al cabo de 6 horas y 30 minutos, ha terminado la polimerización y la viscosidad inherente del producto obtenido, en el m-cresol, es de 1,12; el grado de lactama no transformada es igual a 2,7%

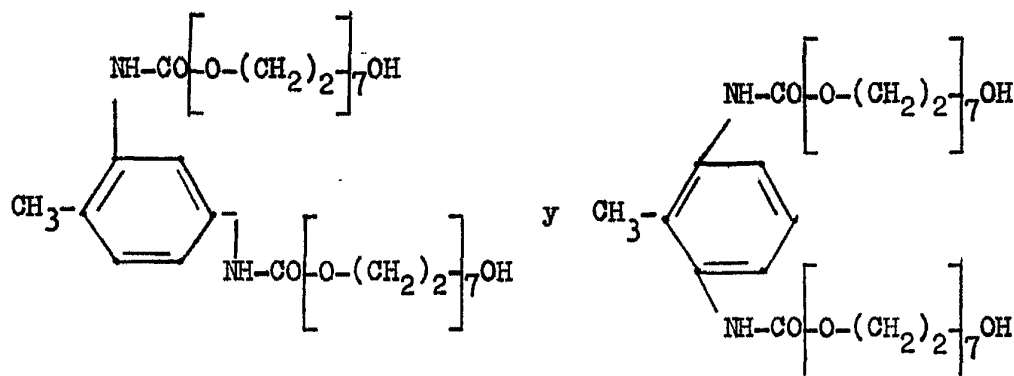
30. Ensayos comparativos, efectuados en las mismas condiciones, pero reemplazando los toluileno-dicar



- bamatos de trietilen-glicol por 102,6 g de toluileno-dicarbamatos de metilo, han mostrado que incluso aumentando la temperatura de polimerización, se obtienen productos de viscosidad más débil: la viscosidad inherente en el m-cresol de un polímero preparado a 160° no es más que de 0,95 y la proporción de lactama no transformada es de 8,7 %.
- 5.

EJEMPLO 10 -

- A 20 g de ϵ -caprolactama, se le añaden
10. 0,58 g de toluileno-dicarbamatos de polietilen-glicol de fórmulas:



- Se funde la mezcla y cuando la temperatura es de aproximadamente 80°, se le añaden 0,040 g de sodio. Se homogeniza por agitación y se hace pasar la
15. temperatura a 140°. Después de 5 horas de caldeo, la masa es enteramente opaca. El producto obtenido tiene una viscosidad inherente en el m-cresol de 1,33. La formación de masa se efectúa al cabo de 40 minutos.

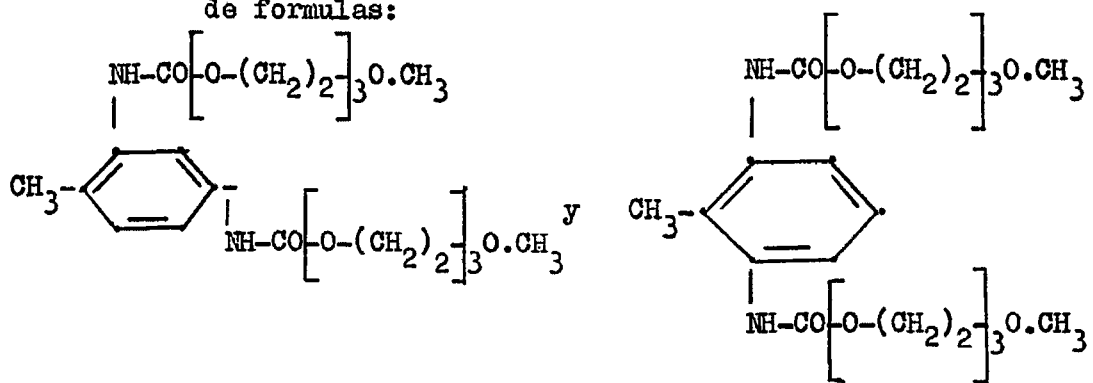
- Si se opera en las mismas condiciones, pero
20. añadiendo a la lactama 0,38 g de cocatalizador, se obtiene un producto de viscosidad 1,60, cuya cuajadura en masa se efectúa al cabo de 1 hora 15 minutos.



Con 0,19 g del mismo cocatalizador, se obtiene en las mismas condiciones un producto cuya viscosidad es de 1,69, produciéndose la cuajadura en masa al cabo de 2 horas 15 minutos.

5. EJEMPLO 11 -

Se opera como en el ejemplo 10 reemplazando los toluileno-dicarbamatos de polietilen-glicol, por los toluileno-dicarbamatos de metoxitrietilen-glicol de fórmulas:



10. En presencia de 0,33 g de cocatalizador, el polímero obtenido tiene una viscosidad de 1,54.

Con 0,22 g de cocatalizador, es de 1,69.

- N O T A -

15. 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

20. se refiere a una solicitud de patente presentada en Francia Nº PV. 22.793, de 29 de Junio de 1965, acciéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden

328488 - 11 -



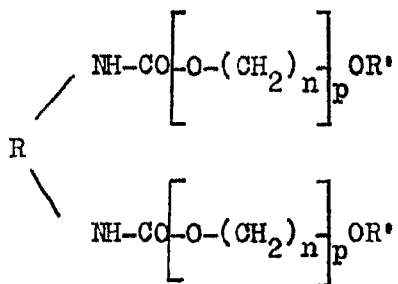
28 JUN 1968

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 LA POLIMERIZACION ALCALINA

5. DE LACTAMAS"; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para la polimerización alcalina de lactamas cuyo ciclo comprende por lo menos cinco átomos de carbono, caracterizado porque la polimerización se efectúa a temperatura relativamente baja, comprendida entre el punto de fusión de la lactama y el punto de fusión de la poliamida correspondiente, en presencia a la vez de catalizadores alcalinos y de un cocatalizador, constituidos por un dicarbamato de polioxialquilen-glicol de fórmula:

10.



15. donde R = es radical aromático, ciclánico o alifático divalente, R* significa un átomo de H o un radical CH₃, n es un número entero igual o superior a 2, y p es un número entero igual o superior a 3.

20.

2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el cocatalizador se forma a partir de trietilen-glicol y de un diisocianato compuesto por una mezcla de 2,4- y 2,6-toluileno-diisocianatos.

3ª.- Procedimiento, según la reivindicación



2ª, caracterizado porque el diisocianato es el dicitlohexilmetano-4,4-diisocianato.

4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 2ª, caracterizado porque el diisocianato es el hexametileno-diisocianato.

5. 5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el catalizador alcalino es el potasio o sodio.

10. 6ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el catalizador alcalino es un lactimato alcalino, tal como caprolactimato de sodio.

15. 7ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la lactama a polimerizar es, ϵ -caprolactama, ω -capril-lactama o dodecanolactama.

8ª.- Procedimiento para la polimerización alcalina de lactamas, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

20. Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

28 JUN. 1966

SOCIETE RHODIACETA,

BOULEVARD DE LA SERRA, 10 Y 12

P. B. Firmado: F. Hernández Ruiz