



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E      D E      I N V E N C I O N

formulada el 4 de Noviembre de 1.966, con el número 333.045

en

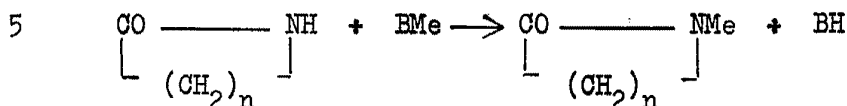
E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de ČESKOSLOVENSKÁ AKADEMIE VĚD, entidad checoeslovaca, establecida en Praga, Checoeslovaquia, por:

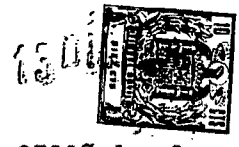
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION ALCALINA RAPIDA DE LACTAMAS CON AYUDA DE CATALIZADORES DE UN SOLO COMPONENTE"

La polimerización alcalina de caprolactama y de otras lactamas es iniciada con bases fuertes, que por reacción con la lactama pueden formar la sal correspondiente:



en la que Me es el catión del anión B fuertemente básico.

Así, por ejemplo, por reacción de caprolactama con metales alcalinos o sus hidruros, resultan las sales de la caprolactama,



que a temperaturas de aproximadamente 250°C dan lugar a una rápida polimerización de la caprolactama. Los catalizadores de este tipo son sales de metales alcalinos, por ejemplo la sal de sodio o de potasio de caprolactama (véase por ejemplo la

5 patente USA 2.251.519). Sin embargo, la actividad de estos catalizadores disminuye rápidamente a temperaturas inferiores a 220°C, de manera que por ejemplo en presencia de 0,5 moles % de la sal de sodio de caprolactama resulta a 200°C en 10 minutos sólo 10% de polímero. Se comprobó que, por adición de diversos

10 materiales, por ejemplo de acil-caprolactama, de anhídridos o cloruros de ácidos carboxílicos, se puede acelerar la polimerización alcalina de forma que transcurra de forma proporcionalmente más rápida (véase patente checoslovaca núm. 93.016). A pesar de las numerosas ventajas de la alta velocidad de polimerización,

15 esta polimerización alcalina activada muestra sin embargo determinadas desventajas. En efecto, la polimerización transcurre también rápidamente a temperaturas de aproximadamente 100°C, de manera que directamente después de mezclar la solución de caprolactama con la solución de la sal de sodio de la caprolactama y con el activador, por ejemplo anhídrido de ácido acético, la polimerización transcurre con velocidad relativamente mayor. Por eso, no es posible mantener la mezcla de reacción de partida en estado fundido durante más de un par de minutos. Si la mezcla de reacción fuese más estable en estado

20 fundido, la solución de los componentes catalíticos (por ejemplo de la sal de sodio de la caprolactama y del cloruro de acilo) podría ser conservada, después de solidificarse en recipientes herméticamente cerrados, durante un tiempo prácticamente ilimitado. Después de fundir (por ejemplo en agua a ebullición), la

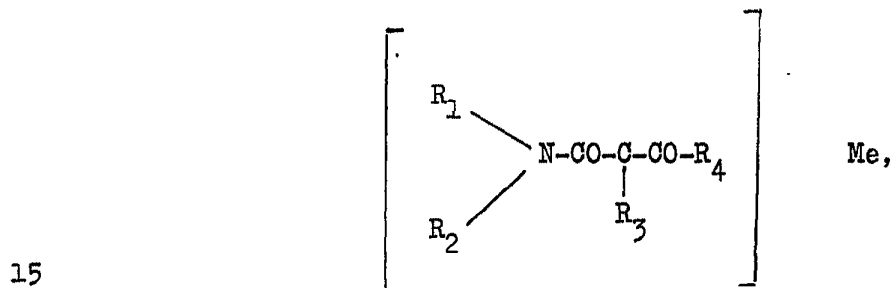
25 mezcla de reacción estaría dispuesta para la polimerización, por

30



ejemplo para la polimerización en colada (patente checoslova-  
ca número 97.333) o para la polimerización continua simultánea  
con la configuración del polímero (patente checoslovaca número  
97.332).

5 El presente invento para la polimerización alcalina y rá-  
pida de lactamas con ayuda de catalizadores activos de un solo  
componente evita las desventajas citadas del sistema de catali-  
zador de dos componentes en la polimerización alcalina, y se  
caracteriza porque, como catalizadores, se utilizan sales metá-  
licas de beta-cetoamidas de la fórmula



en la que  $R_1$  y  $R_2$  son alcoholilo, cicloalcoholilo, arilo o hidróge-  
no y  $R_3$  y  $R_4$  son alcoholilo, cicloalcoholilo o arilo, y Me es el  
catión de un metal alcalino o alcalino térreo.

20 Por la acción de los catalizadores citados la polimeriza-  
ción transcurre muy despacio a temperaturas de aproximadamente  
100°C, mientras que a temperaturas de aproximadamente 200°C la  
polimerización transcurre mucho más rápidamente que con la ca-  
tálisis con ayuda por ejemplo, de la sal de sodio de la capro-  
lactama.

25 Otra nueva ventaja de este sistema catalítico propuesto  
es la larga duración de la acción del catalizador a temperatu-  
ras elevadas. Es conocido que el sistema de dos componentes de  
iniciador más activador, (por ejemplo sal de sodio de caprolac-  
tama, más acetyl-caprolactama) a temperaturas de aproximada-  
30 mente 200°C pierde muy rápidamente su actividad catalítica. Por

esta causa, por ejemplo, la regulación del equilibrio de monó-  
mero-polímero para una variación de la temperatura se verifica  
sólo bajo condiciones muy rígidamente definidas. Tal como se  
desprende de los ejemplos, el catalizador de un solo componen-  
5 te propuesto mantiene su actividad durante mayor período de  
tiempo, de manera que se puede preparar muy fácilmente un poli-  
merizado con bajo contenido en material polímero, por ejemplo  
de acuerdo con la patente checoeslovaca número 113.971, prepa-  
rando un polímero con un contenido en 10% de materiales ex-  
10 traíbles, después de una corta polimerización a una temperatura  
de aproximadamente 210°C (por ejemplo con ayuda del procedi-  
miento continuo según la patente checoeslovaca número 97.332),  
cuyo polímero es polimerizado posteriormente a una temperatura  
más baja para obtener un polímero al 97-98%. Esta acción no se  
15 puede lograr con los catalizadores de un solo componente hasta  
ahora conocidos del tipo de la sal de sodio de la caprolactama  
(por ejemplo NaH, KOH, NaOR), y por la acción de catalizadores  
de dos componentes se puede lograr sólo con una determinada  
proporción de iniciador a activador, y esto sólo después de  
20 tiempos de polimerización muy cortos a temperatura más elevada.  
El efecto catalítico de sales de beta-cetoamidas se asemeja  
a este respecto a los sistemas de tres componentes tamponados  
(por ejemplo la sal de sodio de caprolactama más activador más  
fenol según la solicitud de patente checoeslovaca número P.V.  
25 3.850-64) con la diferencia de que se dosifica sólo una sustan-  
cia en lugar de tres compuestos. Las sales de las beta-cetoa-  
midas no son bases tan fuertes como las sales de la caprolac-  
tama, de manera que su fabricación y manipulación no precisa  
ningún cuidado como se necesita en los catalizadores clásicos  
30 de un solo componente. Según el presente invento, una mezcla de

27 JUN



polimerización puede ser elaborada prácticamente en cualquier momento después de su fabricación, ya que la solución del catalizador en la lactama es almacenable de forma casi ilimitada a la temperatura normal, por ejemplo en forma de tabletas o de una masa fundida solidificada en recipientes herméticamente cerrados. Esta circunstancia proporciona a la industria de elaboración importantes ventajas que hasta ahora no se podían lograr de manera tan sencilla. Sin embargo se debe tener siempre en cuenta que se trata de una polimerización aniónica, cuyo transcurso es sensible a la humedad y a los ácidos, de manera que se debe trabajar bajo condiciones anhidras.

#### EJEMPLOS.

1.- A  $7,1 \times 10^{-3}$  moles de alfa-butiril-N-etilbutiramida se añadieron en una corriente de nitrógeno seco, 2 ml de una suspensión en xileno de NaH 3,55 M. Después de transformar la beta-cetoamida en la sal de sodio y separar por destilación en vacío el xileno se añaden  $7,03 \times 10^{-1}$  moles de epsilon caprolactama, y a una temperatura de 80-100°C se prepara una solución homogénea de la sal de sodio de la beta-cetoamida en epsilon-caprolactama. Con esta solución y en una corriente de nitrógeno seco se llenaron ampollas y después de fundir se llevó a cabo la polimerización a 175°C. Después de 60 minutos el polimerizado contenía 98% de polímero (valor de equilibrio).

2.- De manera análoga al Ejemplo 1 se preparó una mezcla de polimerización de  $2,4 \times 10^{-3}$  moles de alfa-butiril-N-fenilbutiramida, 0,67 ml de NaH, 3,55 M y  $7,03 \times 10^{-1}$  moles de epsilon-caprolactama. Por polimerización a 175°C durante 60 minutos se obtuvo un polimerizado con un contenido de 97,7% de poli caprolactama.

3.- La mezcla de polimerización, preparada como en el Ejem-

27 JUL  


plo 1, fué polimerizada durante 10 minutos a una temperatura de 210°C y fué polimerizada posteriormente durante 60 minutos a 175°C. El contenido en polímero del polimerizado era de 98 %.

5           4.- De manera similar al Ejemplo 4 se preparó la mezcla de polimerización de acuerdo con el Ejemplo 2. El polimerizado contenía 97,2 % de polímero.

10           5.- La mezcla de polimerización preparada según el Ejemplo 3 fué polimerizada de manera similar a los ejemplos 4 y 5. El polimerizado contenía 97,1 % de polímero.

15           6.- De manera similar al Ejemplo 1 se preparó una solución en epsilon-caprolactama de la sal de calcio de alfa-butiril-N-etil butiramida a partir de  $7,1 \times 10^{-3}$  moles de la beta-cetoamida indicada,  $3,55 \times 10^{-3}$  moles de  $\text{CaH}_2$  y  $7,03 \times 10^{-1}$  moles de epsilon-caprolactama. Por polimerización de esta mezcla a 175°C se obtuvo después de 60 minutos un polimerizado con un contenido de 97 % de policaprolactama.

20           7.- En un procedimiento análogo a los Ejemplos 1 y 4, en el que la epsilon-caprolactama había sido sustituida por enantolactama, se obtuvieron polimerizados que contenían menos de 2 % de materiales extraíbles con agua.

25           8.- En una solución de 0,015 moles de la sal de sodio de alfa-butiril-N-etil butiramida en 0,7 moles de caprolactama se disolvieron 0,3 moles de una mezcla de las C-metil caprolactamas. Después de calentar hasta 210°C durante 70 minutos resultó un polimerizado que contenía una cantidad de equilibrio de copolímero y monómeros.

30           9.- La solución de partida del catalizador en caprolactama según el Ejemplo 1 fué calentada durante 2 horas hasta 100°C, permaneciendo transparente la mezcla de reacción. Des-

27 JUN



pués de calentar hasta 175°C durante 60 minutos resultó un polímero que contenía sólo 3 % de materiales extraíbles con agua.

5 10.- Una solución del catalizador en caprolactama preparada según el Ejemplo 1 fué configurada en tabletas después de solidificar, en una atmósfera inerte. Después de 30 días las tabletas fueron fundidas a 100°C en el aparato de polimerización, en donde después de desgasificar se calentó la mezcla de reacción hasta 210°C durante 5 minutos. El producto enfriado  
10 contenía 92 % de polímero. Una parte de este polímero fué calentada durante 1 hora hasta 175°C, disminuyendo hasta 3 % el contenido en materiales extraíbles.

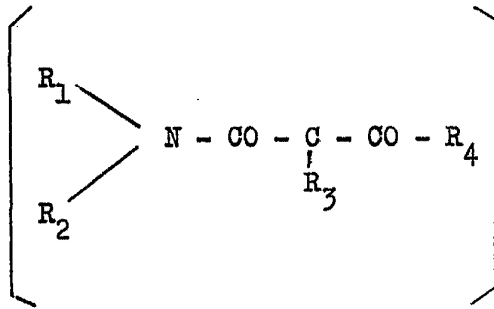
Esta solicitud que corresponde a la presentada en Checoslovaquia, el día 11 de Noviembre de 1.965, bajo el nº 6727-65,  
15 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

20

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

25 1.- Un procedimiento para la polimerización alcalina rápida de lactamas con ayuda de catalizadores de un solo componente, caracterizado porque, como catalizadores, se utilizan sales metálicas de beta-cetoamidas de la fórmula general:



5

en la que  $R_1$  y  $R_2$  significan alcoholo, cicloalcoholo, arilo ó hidrógeno;  $R_3$  y  $R_4$  significan alcoholo, cicloalcoholo, y arilo; y Me significa un metal alcalino o alcalino térreo.

2.- Un procedimiento para la polimerización alcalina rápida de lactamas con ayuda de catalizadores de un solo componente, según la reivindicación 1, caracterizado porque para la polimerización se utiliza una mezcla de polimerización previamente preparada, que contiene el catalizador según la reivindicación 1, que es conservada en recipientes herméticos.

3.- Un procedimiento para la polimerización alcalina rápida de lactamas con ayuda de catalizadores de un solo componente.

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

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

Madrid,

27 JUL 1937

P.A.

Alfonso de Elizabara  
Por Plazo  
*[Handwritten signature]*