

P - 35.113

1888 S/AS



339944

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de STAMICARBON N.V.

entidad / ~~corporación~~ holandesa

con domicilio en van der Maesenstraat 2, Heerlen, Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA POLIAMIDA DE
ELEVADO PESO MOLECULAR" (Clase Internacional C08g)



La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar poliamidas de alto peso molecular, del tipo en que la lactama monómera es mezclada con un catalizador de polimerización y un promotor para acelerar la polimerización, y, antes de que haya tenido tiempo de polimerizarse en grado apreciable, la mezcla es transferida en fase líquida, por un dispositivo de alimentación, a un molde calentado, en el que se completa la reacción de polimerización. En la invención se incluye también un aparato para llevar a efecto la invención.

En tal procedimiento se reduce considerablemente el volumen del material cuando se transfiere al molde, con las desventajas resultantes de que se experimentan dificultades en la obtención de una sucesión de artículos de dimensiones constantes, con el mismo molde de polimerización, y también que se puede producir en el molde una presión subatmosférica, como resultado del encogimiento del artículo moldeado, de manera que puede ser aspirado aire al molde, originando oxidación, y por lo tanto descoloración, de la superficie del artículo moldeado.

Ya ha sido propuesto, como forma de hacer mínimas estas desventajas, efectuar la reacción de polimerización parcialmente fuera del molde de polimerización, de manera que solo tenga lugar en el molde una parte del encogimiento. Sin embargo, este método, por sí mismo, tiene la desventaja de que la viscosidad del líquido de reacción aumenta mucho durante la etapa de polimerización inicial, y, debido a la rápida acción del promotor, puede hacerse tan grande que el líquido de reacción ya no pueda llenar completamente al molde de polimerización.

JUL.



El problema del encogimiento dentro del molde ha sido superado por la invención, en la que la temperatura de la mezcla del dispositivo de mezclado, y de la que está fluyendo al molde, es reducida en el dispositivo de alimentación, por eliminación de calor del dispositivo de alimentación, hasta una temperatura comprendida entre la temperatura de la mezcla en el dispositivo de mezclado y la temperatura de fusión del monómero, y que es menor que la temperatura de la pared de la superficie del molde.

Con este método, la polimerización de la mezcla que ha sido introducida en el molde no empieza desde el interior de la mezcla, sino en las paredes calentadas del molde. En consecuencia, las dimensiones exteriores del artículo moldeado corresponden más exactamente a las dimensiones del espacio de moldeo, y el encogimiento causado por la polimerización de la lactama y la cristalización del polímero se pone de manifiesto por la formación de una cavidad de encogimiento en el centro del artículo, en vez de en la superficie.

El tiempo de resistencia, en el dispositivo de alimentación, del material que fluye al molde durante las etapas iniciales de llenado del molde, es muy corto, de manera que apenas está sometido a la acción enfriadora de este dispositivo. Como resultado, solo se necesita suministrar exteriormente al molde poco calor adicional, lo que permite simplificar el diseño del molde y del dispositivo de calentamiento, acortar el tiempo necesario para polimerizar el material. Una vez iniciada la polimerización dentro del molde, el material suministrado durante o después



de esta polimerización, para evitar la formación de una
cavidad de encogimiento (que puede tener un volumen de a-
proximadamente el 10% del volumen del molde), será reteni-
do en el dispositivo de alimentación durante un tiempo más
5 largo, y por tanto está sometido a la acción enfriadora
de este dispositivo de alimentación, de manera que se evi-
ta que polimerice prematuramente en grado tal que pierda
su capacidad de fluir. Debido al encogimiento durante la
reacción de polimerización, fluye gradualmente al molde,
10 y llega a una zona en que, como resultado del calor sumi-
nistrado al molde, y de la reacción de polimerización exo-
térmica, la temperatura es tan alta que la polimerización
de este material adicional se efectúa en un tiempo relati-
vamente corto.

15 La cantidad de mezcla a polimerizar que se sumi-
nistra al dispositivo de alimentación es, preferiblemente,
suficiente para compensar el encogimiento que tiene lugar
en el procedimiento de polimerización. Así, dado que las
dimensiones del artículo moldeado son sustancialmente igua
20 les a las dimensiones interiores del molde de polimeriza-
ción, no se aspira aire al molde durante la reacción de po-
limerización, de manera que la superficie del artículo no
queda descolorada, y en operaciones de producción masiva
apenas hay diferencias de tamaño entre los artículos he-
25 chos con un molde dado.

Una realización de la invención es descrita en
lo que sigue, e ilustrada en el dibujo adjunto, cuya figu-
ra 1 muestra esquemáticamente una disposición para efectuar
el procedimiento según la invención, y la figura 2 es una
30 vista en planta del dispositivo de moldeo usado en la dis-



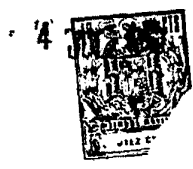
posición.

Haciendo referencia al dibujo, el recipiente 1 de la almacenamiento contiene caprolactama sólida, en forma de copos, o caprolactama líquida, siendo calentada esta última por encima de su punto de fusión (69°C) mediante unos elementos 2 de calentamiento. Una parte de esta lactama puede pasar por el conducto 3 y válvula 4 a un recipiente 5, y otra parte por el conducto 6 y válvula 7 a un recipiente 8.

En el recipiente 5 se mezcla la lactama, mediante un agitador 9, con un catalizador tal como, por ejemplo, caprolactama potásica, que se introduce por el conducto 10. La temperatura de esta mezcla se eleva hasta de 140 a 160°C mediante los elementos 11 de calentamiento.

En el recipiente 8 se mezcla la lactama, mediante un agitador 12, con un promotor tal como, por ejemplo, éter dicaprolactínico, que se introduce por el conducto 13. La temperatura de esta mezcla se eleva también hasta de 140 a 160°C mediante los elementos 14 de calentamiento. Los recipientes 5 y 8 son preferiblemente cerrados y llenados de un gas inerte seco, tal como, por ejemplo, nitrógeno o argon, para excluir el aire.

Después se abren las válvulas 15 y 16 de los conductos de descarga 17 y 18 de los recipientes 5 y 8, y se introduce en el recipiente 19 de mezclado una cantidad predeterminada de alimentación, tras lo cual se vuelven a cerrar las válvulas 15 y 16. En el dispositivo de mezclado, la lactama, el catalizador y el promotor son mezclados rápida e íntimamente, mediante un agitador 20, tras lo cual se abre una válvula 21 del conducto 22 de descarga



del recipiente de mezclado, y el contenido del recipiente de mezclado fluye a una tolva 23 alimentación. Si se desea luego se puede enjuagar el recipiente de mezclado con lactama líquida, que se retira del recipiente 1 de almacenamiento por el conducto 24, mediante la válvula 25, como se muestra mediante las líneas de trazos de la figura 1. Esto evita que se retengan partes de mezcla de reacción en el recipiente de mezclado, donde se polimerizarían y podrían dar lugar a apelmazamientos y obturaciones.

10 La velocidad a que transcurre la reacción de polimerización depende de la concentración y naturaleza del catalizador y promotor, y de la temperatura a que se efectúa la reacción, aumentando la velocidad de reacción con la concentración y/o temperatura. La cantidad de catalizador
15 usado puede ser de 0,1 a 2% en moles, basado en la cantidad de lactama a polimerizar, aunque se pueden usar cantidades mayores, por ejemplo de 5 a 10% en moles. La cantidad de promotor usada también es pequeña, y usualmente es de 0,05 a 2% en moles, basado en la lactama. La temperatura
20 a que se efectúa la polimerización cuando se añade un promotor puede ser menor que cuando solo se hace uso de un catalizador. Por lo general, en la polimerización de epsilon-caprolactama se usa una temperatura inicial de 140 a 170°C, y en el curso de la polimerización la temperatura
25 puede elevarse por ejemplo, a de 190 a 215°C, debido al carácter exotérmico de la reacción de polimerización, Dado que la polimerización se efectúa a una temperatura que es menor que la temperatura de fusión de la poliámiada resultante, se obtienen productos finales sólidos de alto peso molecular, que tienen la forma del espacio de reacción en el que
30



se efectua la polimerización.

Para efectuar la polimerización en el molde lo más rápidamente posible, es deseable introducir la mezcla de reacción a la mayor temperatura posible, de manera que se pierda poco tiempo en calentar más la mezcla en el molde. Sin embargo, la temperatura de la mezcla no ha de ser tan alta que la mezcla se polimerice, fuera del molde de polimerización, en grado tal que resulte perjudicada su capacidad de fluir.

Dado que la lactama se mezcla con el catalizador en el recipiente 5, en ausencia de promotor, se obtiene un prepolimerizado líquido que se puede mantener a una temperatura comprendida entre 140 y 160°C durante un cierto periodo de tiempo, por ejemplo 1 hora, sin que la viscosidad se haga demasiado alta. Lo mismo es válido para la mezcla del recipiente 8. Cuando las dos mezclas se juntan después en el dispositivo de mezclado, la reacción de polimerización es acelerada considerablemente, y durante un cierto periodo de tiempo, por ejemplo de 4 a 5 minutos, la mezcla permanece en un estado tal que puede ser vertida. Sin embargo, este tiempo es ampliamente suficiente para mezclar de forma adecuada las cantidades retiradas de los recipientes 5 y 8, y para hacer que fluyan a la tolva 23 de alimentación. Las cantidades guardan una proporción tal que inicialmente son suficientes para llenar completamente el molde, junto con una reserva para el encogimiento producido durante la reacción de polimerización.

En los recipientes 5 y 8 se pueden añadir otras sustancias usualmente empleadas, por ejemplo cargas, pigmentos, ablandadores y antioxidantes. Además es posible mezclar



la cantidad total de lactama requerida con el catalizador o el promotor, en uno de los recipientes, y añadir los otros componentes en el dispositivo 19 de mezclado.

5 La mezcla de reacción fluye desde la tolva 23 de alimentación al espacio 26 de moldeo, que está delimitado por dos mitades de molde, 27 y 28. Las dos mitades del molde han de ser herméticamente cerradas entre sí de tal forma que la mezcla líquida no pueda escapar por entre las caras que están a tope. Se han de tomar medidas para
10 que el aire u otra atmósfera gaseosa, tal como nitrógeno, por ejemplo, puede escapar del molde cuando entra la mezcla de reacción. Así, se pueden disponer tubos ascendentes en sitios adecuados, o se puede conectar la tolva de alimentación al punto más alto del molde, de forma que el aire
15 o el gas pueda escapar por la tolva.

El molde se pone en un horno 29, por ejemplo un horno eléctrico, que se mantiene a una temperatura mayor que la de la mezcla de reacción introducida en él, y que es, por ejemplo, de 165 a 170°C, con lo que las paredes
20 del molde alcanzan también esta temperatura. Cuando la mezcla de reacción que entra en el molde se pone en contacto con las paredes calentadas, la polimerización se inicia en estas paredes. El polímero formado se disolverá en la mezcla de reacción, pero, dado que la temperatura de fusión de la poliamida es de 215 a 225°C, al aumentar la con-
25 centración empezará a solidificar el polímero, desde estas paredes hacia el centro. Dado que la cantidad de lactama transferida a la tolva de alimentación es mayor que el volumen del espacio de moldeo, y el exceso corresponde
30 al encogimiento causado en la polimerización (por ejemplo



aproximadamente 10%), no se formará ninguna cavidad de en
cogimiento en el centro del artículo, cuando la polimeriza
ción transcurre hacia el centro.

5 La mezcla transferida a la tolva 23 fluye al
molde de forma virtualmente inmediata, salvo la cantidad
en exceso, aproximadamente igual al 10%, que es retenida
en la tolva durante algún tiempo, y no puede fluir al mol-
de hasta el final de la reacción de polimerización. La tol
va está rodeada por un enfriador 30 en espiral, por el que
10 circula un medio de enfriamiento tal como agua. Debido a
este enfriador, la parte de la mezcla que es retenida en
la tolva se enfría hasta una temperatura de 130°C, por e-
jemplo, Como resultado, se retrasa la reacción de polime-
rización en la tolva, de manera que la mezcla de reacción
15 seguirá siendo fluida en grado tal que puede fluir fácil-
mente al molde, para compensar el encogimiento.

Dado que al menos una parte de la tolva de ali-
mentación se proyecta fuera del horno, también habrá algo
de enfriamiento a la atmósfera. En muchos casos, este en-
20 friamiento basta para hacer que la temperatura de la mez-
cla de reacción en la tolva sea lo suficientemente baja
para retrasar la reacción de polimerización, de manera que
se puede prescindir del enfriador en espiral. Si se desea,
la tolva de alimentación puede estar provista de unas ale-
25 tas 31 de enfriamiento en su parte exterior, como se indi-
ca en la figura 2.

La tolva de alimentación se proyecta por una a-
bertura 32 de la parte superior del horno. Esta abertura
puede ser una ranura que se extiende paralelamente a la
30 longitud del horno. Así se puede poner en el horno un cier-



to número de moldes 27, 27', de tal manera que se pueden desplazar, por ejemplo mediante un par de ruedas 34, a lo largo de los raíles 33, o mediante otro medio de transporte adecuado. En la realización que se muestra en la figura 2, los moldes están conectados mediante unos miembros 35 de acoplamiento, de manera que, mediante un mecanismo adecuado, sus tolvas de alimentación 23, 23', se pueden poner una tras otra bajo la abertura de salida del dispositivo de mezclado. El horno puede tener forma oblonga, y puede estar diseñado de tal forma que los moldes pasen sucesivamente por la zona de precalentamiento, por el dispositivo de llenado y por una zona de enfriamiento. Después de salir del horno, los moldes son abiertos y se retira el artículo moldeado, volviéndose a cerrar los moldes, que son devueltos a la entrada del horno. Así se pueden acoplar los moldes de manera que formen una cadena sin fin. Las tolvas están provistas de unas bandas 36 de cierre hermético, que cierran herméticamente la parte superior de la abertura 32, en forma de ranura, del horno. Con esta disposición, la cantidad de lactama preparada en el dispositivo 19 de mezclado es suficiente para llenar un cierto número de moldes. Naturalmente, también es posible hacer que el dispositivo de mezclado sea móvil, de manera que unos moldes situados uno al lado de otro, en el horno, puedan ser llenados uno tras otro.

La invención no está restringida al ejemplo antes descrito e ilustrado en los dibujos adjuntos. En general, la invención se puede usar en la polimerización de amidas cíclicas, tal como caprolactama, enantolactama, caprilolactama, decanolactama, undecanolactama, dodecanolactama,



pentadecanolactama, hexadecanolactama, metilciclohexanona
isoximada, y hexametilénadipamida cíclica, y mezclas de
ellas, en presencia de un catalizador generador de iones,
tal como, por ejemplo, compuestos metálicos de lactama que
5 contienen un átomo metálico unido al átomo de nitrógeno de
la lactama, por ejemplo caprolactama sódica y caprolacta-
ma potásica. También se puede hacer uso de sustancias de
las que se derivan tales compuestos metálicos de lactama
por reacción con la lactama, por ejemplo compuestos alco-
10 hólicos metálicos, incluyendo hidruro de diisobutil-alumi-
nio, trietil-aluminio, triisopropil-aluminio, dietil-cinc,
y compuestos de estos metales que den reacción alcalina,
por ejemplo hidruros, óxidos, hidróxidos, alcoholatos y
carbonatos, y también compuestos de Grignard, tal como bro-
15 muro de alcohol-magnesio y bromuro de aril-magnesio.

Entre las sustancias que se pueden usar como pro-
motores se incluyen los compuestos de nitrógeno, tal como,
por ejemplo, isocianatos, carbodiimidas, cianamidas, y en
general compuestos con un átomo de nitrógeno terciario uni-
20 do a grupos carbonilo, tiocarbonilo, sulfonilo o nitroso,
y también éteres de diimida, tal como éter dicaprolactími-
co.

La relación en que se usan los diversos componen-
tes de reacción depende del tiempo de que se disponga, que
25 a su vez está determinado por el tamaño y la forma del ar-
tículo a moldear. La tabla, siguiente muestra el tiempo ne-
cesario para la polimerización de epsilon-caprolactama,
para diversas cantidades en peso de éter biscaprolactínico
como promotor, y de hidróxido como base catalítica, y para
30 diversas temperaturas de reacción.



Esta tabla muestra que, por ejemplo, un líquido de polimerización que contiene 0,3% en moles de éter dicaprolactínico y 0,6% en moles de KOH, se polimeriza en 3 min en un molde que tenga una temperatura de 170°C, y en 1 min. a 185°C. Sin embargo, a una temperatura de 140°C, el tiempo necesario para polimerizar esta mezcla es 25 min, lo que demuestra que por enfriamiento de la tolva de alimentación se puede retrasar la reacción de polimerización en la tolva, hasta que el encogimiento que tiene lugar en el polimerizado permita que fluya más material de alimentación al molde.

<u>Eter dicaprolactínico, % en moles</u>	<u>KOH, % en moles</u>	<u>Temperatura °C</u>	<u>Tiempo de polimerización, min</u>
0,1	0,6	150	50
0,1	1,5	150	19
0,1	1,5	170	12
0,1	1,5	185	9
0,1	2,4	150	21
0,3	0,1	150	22
0,3	0,6	140	25
0,3	0,6	150	12
0,3	0,6	170	3
0,3	0,6	185	1

339944



<u>Eter dicaprolactí nico, % en moles</u>	<u>KOH, % en moles</u>	<u>Temperatura °C</u>	<u>Tiempo de poli- merización, min</u>
0,3	2,4	150	12
0,6	0,6	140	13
0,6	0,6	150	8
0,6	0,6	170	2,5
0,6	0,6	185	1
0,6	1,5	140	14
0,6	1,5	150	5
0,6	1,5	170	4
0,6	1,5	185	2
0,6	2,4	150	5
1,2	0,6	150	3,5
1,2	1,5	150	4
1,2	2,4	150	4

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el 29 de Abril de 1.966, bajo el número 66-05769 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- N O T A -

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:

27.6.67

- 13 -

339944



1.- Un procedimiento para preparar una poliamida de elevado peso molecular, del tipo en que una lactama monómera es mezclada con un catalizador de polimerización y un promotor para acelerar la polimerización, y la mezcla resultante, antes de que haya tenido tiempo de polimerizarse en grado tal que se impida que fluya, es transferida, estando en fase líquida, por un dispositivo de alimentación, a un molde calentado en el que se completa la reacción de polimerización, estando caracterizado dicho procedimiento porque la temperatura de la mezcla que está en el dispositivo de mezclado, y que está fluyendo al molde, es reducida en el dispositivo de alimentación, por eliminación de calor desde el dispositivo de alimentación, hasta una temperatura comprendida entre la temperatura de la mezcla en el dispositivo de mezclado y la temperatura de fusión del monómero, y que es menor que la temperatura de la pared de la superficie del molde.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde la cantidad de mezcla a polimerizar que es suministrada al dispositivo de alimentación es suficiente para corresponder al volumen del (de los) espacio(s) de moldeo, más un volumen que corresponde al encogimiento que tiene lugar durante el procedimiento de polimerización.

3.- Un procedimiento para preparar una poliamida de elevado peso molecular.

339944



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

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

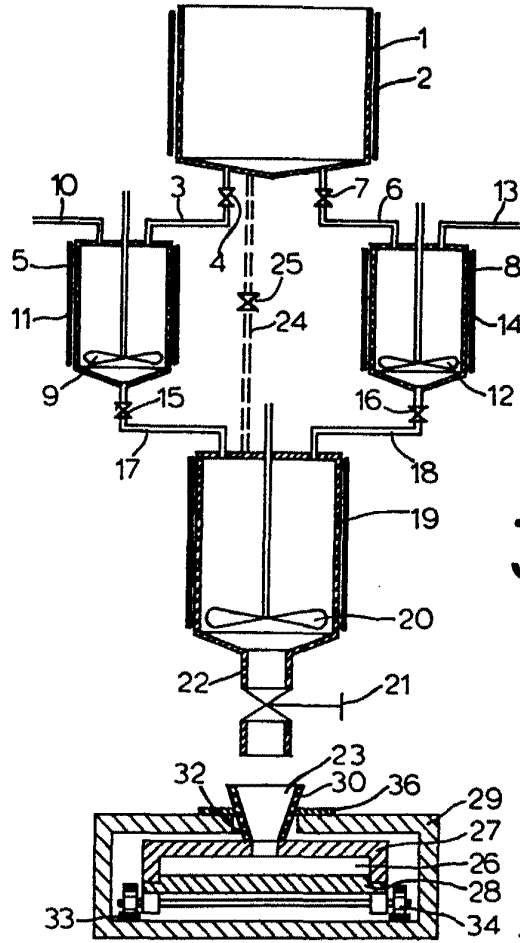
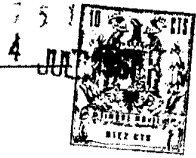
Madrid,

26 ABR. 1968

P.A.

Alberto de Elcheve
P.A.

339944



339944

FIG. 1

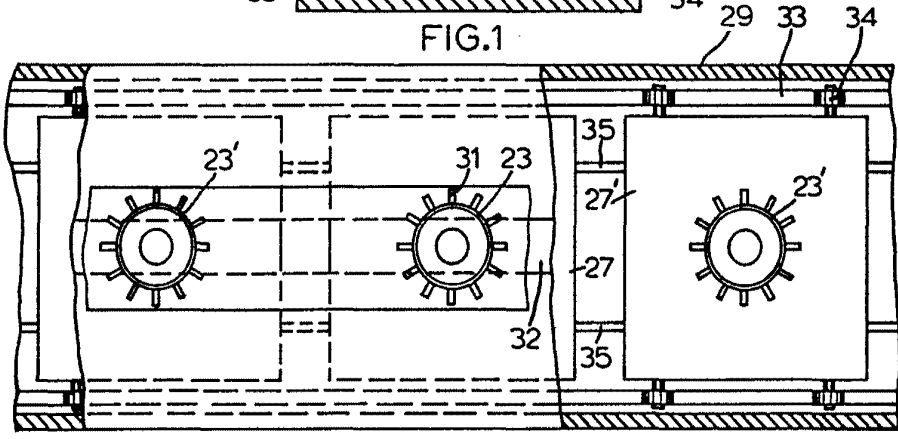


FIG. 2