



MEMORIA DESCRIPTIVA  
de una Patente de Invención a nombre de:  
Dr. Plate Gesellschaft mit beschränkter  
Haftung, de nacionalidad alemana, domi-  
ciliada en Dransdorfer Weg 21, Bonn, Ale-  
mania; por: "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION  
DE POLIAMIDA EN POLVO FINAMENTE DISPERSO".

-----oop0000poo-----

Es conocida la práctica de fabricar polvo a base de poli-caprolactama y poli-enantlactama por polimerización de los monómeros en forma disuelta utilizando sodio metálico como catalizador y dióxido de carbono como activador. (Die Makromolekulare Chemie, vol.XXXVIII, pág. 159-167). En la patente alemana 1.183.680 se describe asimismo un método de fabricación de polvos de poliamida. Un procedimiento de fabricación de polvo de polipirrolidona se conoce por la DAS 1.203.467.

Estos métodos conocidos adolecen de serios inconvenientes. En el caso citado en primer lugar, cuando se trata de prepara-



rados voluminosos resulta difícil llevar cuantitativamente a solución el sodio metálico, siendo así inevitables grandes fluctuaciones del peso molecular y del tamaño de grano. Los rendimientos en polímeros son también muy escasos ascendiendo los mismos, después de separar las porciones monómeras y oligómeras, tan sólo como al 20 % del teórico, según ha resultado de los ensayos comparativos en serie realizados. Por el procedimiento descrito en DAS 1.203.467 no se obtiene más que como un 52 % de polímero. El método dado a conocer por la patente alemana DBP 1.183.680 requiere el empleo de recipientes de presión que tienen que resistir más de 100 atm. Los tiempos de reacción señalados en ella oscilan entre 6 y 10 horas.

El presente invento se ha propuesto la tarea de elaborar polvo de poliamida con diámetro de grano finísimo, de modo sencillo y reproducible y en escala técnica, con rendimientos prácticamente cuantitativos. El estado actual de la técnica demuestra que esta tarea no ha podido ser solucionada hasta ahora a pesar de los muchos ensayos realizados. En consecuencia, el presente invento tiene por objeto un procedimiento de fabricación de polvo de poliamida finamente disperso por polimerización aniónica sin presión en solución, en presencia de catalizadores y activadores, seguida del tratamiento ulterior, que está caracterizado porque los catalizadores y/o activadores en forma finamente dispersa, de preferencia en forma disuelta, se agregan poco a poco a intervalos y en varias porciones a los monómeros disueltos. Por el procedimiento según la

339951



idea del invento se resuelve la tarea antes señalada de modo sorprendente y en forma casi ideal. Este procedimiento según el invento es realizable en forma extraordinariamente sencilla. Por ejemplo en principio no es necesario secar y purificar especialmente los monómeros y disolventes, pudiéndose más bien emplear los productos técnicos. Por polimerización "aniónica" se entiende, como es sabido, el empleo de metales alcalinos o alcalinotérreos o de compuestos Grignard o de compuestos organometálicos como iniciadores de la polimerización.

Para la ejecución del procedimiento sugerido por el invento se pueden emplear los disolventes conocidos para la fabricación de polvo de poliamida. Están particularmente indicados los disolventes de punto relativamente bajo de ebullición, tales como hidrocarburos alifáticos y aromáticos y, condicionadamente, también hidrocarburos halogenados alifáticos y aromáticos. Para la utilidad del disolvente es condición que no estén presentes átomos activos de hidrógeno. Los disolventes y mezclas disolventes de bajo punto de ebullición favorecen la formación de un grano fino. Dentro de la idea del invento se dará preferencia al margen de ebullición de 80 a 150°C.

El tiempo de reacción de la polimerización hasta su total terminación es por lo regular de 2 a 2 1/2 horas, prolongándose más todavía esta duración cuando se emplean disolventes de un punto de ebullición más bajo.

De un modo ya conocido en la fabricación de poliamidas,

339951

28 ABR



los catalizadores y activadores se adaptan a los pertinentes productos de partida y al grado deseado de polimerización.

5 Como catalizadores en el sentido del invento son apropiadas las sustancias alcalinas corrientes en este campo técnico, tales como lactamas alcalinas y alcalinotérreas, compuestos Grignard y dispersiones de sodio, amida sódica e hidruro sódico en disolventes indiferentes. Se pueden emplear asimismo metales alcalinos y alcalinotérreos en forma de trozos, aunque tienen menor importancia en relación con su utilidad y eficacia con miras a  
10 alcanzar una dispersión granular fina, buen rendimiento y una reacción rápida. La amida sódica y el hidruro sódico se manipulan mejor cuando están en trozos.

El rendimiento logrado por el procedimiento según el invento y el grado de polimerización del polvo de poliamida obtenido dependen en gran manera del grado de dispersión fina del catalizador y/o activador. La dispersión más fina se consigue por lo regular cuando se emplean soluciones de activador y/o catalizador. Si el catalizador y/o activador son sustancias líquidas que son solubles o miscibles en el disolvente monómero empleado para disolver, no es necesario entonces, naturalmente, agregar activador y/o catalizador en forma de solución. La solución se produce más bien al añadir la sustancia líquida. Si por cualquier razón no se puede o no se debe emplear una solución de catalizador y/o de activador, por ejemplo porque no es posible preparar soluciones apropiadas, la dispersión de estas sustancias debe llevarse  
20  
25

339951



a cabo entonces lo más ampliamente posible de cualquier manera. Lo más apropiado para esto es la precipitación de catalizador y/o activador desde una solución vertiendo la misma en gran cantidad de un líquido en el que no se disuelva el catalizador y/o el  
5 activador, siendo ahí conveniente remover fuertemente al mismo tiempo. El catalizador y/o activador se precipita así de ordinario en forma finísimamente dispersa o aproximadamente coloidal.

Mientras que haciendo uso de catalizador finamente molido en el disolvente sólo se obtienen pequeños rendimientos de  
10 un material de bajo peso molecular, por disolución del catalizador en disolventes adecuados se consigue llegar a rendimientos cuantitativos. Así, por ejemplo, una fina dispersión de caprolactama sódica en bencina juntamente con un activador apropiado suministra tan sólo una cantidad de polimerizado del 7,8 % de un peso  
15 molecular de 5481. En cambio, empleando una solución del mismo catalizador en dimetilformamida, los rendimientos son del 100 % y el peso molecular de unos 15.000.

Para el procedimiento del invento pueden emplearse como  
20 activadores, sustancias ya conocidas para la obtención de polimerizados rápidos aniónicos. Estos activadores son, por ejemplo, acil-lactamas, tales como lactamas de acetilo y de benzoilo; lactamas de amida de ácido N-carboxílico, tales como caprolactama de anilida del ácido N-carboxílico, caprolactama de hexametilendiamida del ácido bis-N-carboxílico, mono- y poliisocianatos alifáticos y aromáticos, carbodiimidas, uretanos, cianamidas, ésteres,  
25



339951

anhídridos de ácido, halogenuros de ácido de origen orgánico e inorgánico, por ejemplo cloruro de tionilo, ureas N,N-sustituídas y ésteres nitrosos.

5           Aparte de lo anterior, como activadores para la ejecución del procedimiento sugerido por el invento se han evidenciado como adecuados, por ejemplo los ésteres del ácido carbámico de lactamas, tales como caprolactama de etiléster del ácido N-carbóxico.

10           En la mayoría de las aplicaciones, el empleo de lactamas alcalinas en solución de dimetilformamida ha dado excelente resultado como catalizadores y, el uso de derivados de N-acilo de lactamas, como activadores.

15           Como ya se ha señalado, el grado de la dispersión y de catalizador tiene una influencia decisiva en el éxito del procedimiento sugerido por el invento. Por lo mismo se prefieren tales combinaciones de disolvente-catalizador-activador en las que el catalizador y/o el activador se hallan en estado disuelto. Los disolventes tienen que ser indiferentes ya que no deben reaccionar con el producto monómero de partida ni con la poliamida formada.

20           La finura del grano del polímero es determinada principalmente por los siguientes factores:

1. por adición paulatina y dosificada de catalizador y/o de activador;
2. por el grado de temperatura de la solución;
- 25   3. por la intensidad de la agitación durante la polimerización.



Para alcanzar un resultado bueno, dentro del espíritu del invento es suficiente con añadir poco a poco sólo el catalizador o sólo el activador en cantidad dosificada. Por ejemplo, toda la cantidad de catalizador en forma disuelta de puede añadir ya desde un principio al preparado, y agregar el activador en varias porciones. Si el activador fuese una sustancia sólida, habrá que añadirlo en forma disuelta con miras a lograr una dispersión lo más fina posible.

El número de adiciones oscila de acuerdo con los productos de partida. Por regla general, para obtener buenos resultados es preciso añadir el activador y/o catalizador por lo menos en unas tres porciones, aunque de preferencia en unas 7 porciones. Esta adición paulatina debe hacerse en intervalos de por lo menos unos 5 minutos, pero de preferencia en intervalos de unos 15 minutos. Sería conveniente aquí una velocidad de agitación relativamente grande, o sea unas 400 a 1000 rpm en un agitador de 0,25 m de diámetro, con el fin de evitar que se forme una película en las paredes calientes del recipiente de reacción.

Según el invento se pueden introducir también mezclas de catalizadores y/o mezclas de activadores. La cantidad total de catalizador asciende por lo menos como al 1 %, de preferencia al 2 - 2,5 %, referido al monómero introducido. La cantidad total de activador asciende aproximadamente al 0,5 - 5 %, referido al monómero.

El procedimiento sugerido por el invento está muy indicado



para la fabricación de polvo de poliamida en forma finamente dispersa a partir de lactamas con 6 a 12 átomos C. Como se ha dicho ya, como producto de partida pueden emplearse lactamas de calidad técnica.

5 El tratamiento se hace de forma ya conocida. De ordinario el polímero formado se separa de la solución por filtraje o centrifugado. Para determinados campos de aplicación es conveniente además, que el polvo separado del disolvente sea lavado con alcoholes, de preferencia metanol, con el fin de eliminar las porciones  
10 nes monómeras.

Los polvos de poliamida finamente dispersos preparados según el invento tienen excelentes propiedades, por las cuales es posible emplearlos en forma óptima en los más distintos procesos técnicos que son necesarios para los polvos de poliamida.  
15 Pertencen a ellos, por ejemplo, el sinterizado por turbulencia, la inyección a la llama, el recubrimiento electrostático por capas, la preparación de pastas, dispersiones y emulsiones, la producción de aglutinantes de barniz y aglutinantes termoplásticos.

A continuación se dan unos ejemplos:

20 EJEMPLO 1

Este ejemplo muestra que con insuficiente dispersión del catalizador, son poco satisfactorios el rendimiento y el peso molecular.

40 g de laurilactama se disuelven en caliente bajo  
25 refrigeración por retorno en 100 ml de una fracción de bencina del



margen de ebullición de 100/140°C y luego se añaden 0,46 g (1/100 mol) de caprolactama de N-carboxi-anilida bajo intensa remoción simultánea. Después de un breve período de actuación (2 a 3 min) se añaden 0,54 g (1/100 mol) de caprolactama sódica finamente moli-  
5 da en bencina del punto de ebullición de 100/140°C. La temperatura de la solución es de unos 135°. Se va formando paulatinamente un polvo fino, que después de un período de reacción de 60 min. es separado del disolvente por aspiración. El rendimiento es de 3,1 g = 7,8 % del teórico. El peso molecular determinado por el  
10 método de solución, asciende sólo a 5481; el contenido de monómero es del 0,64 %.

#### EJEMPLO 2

En este ejemplo se muestra que se logra un aumento del rendimiento y del peso molecular dispersando en forma mucho más  
15 fina el catalizador por disolución en un disolvente apropiado, y añadiéndolo poco a poco. Finísimamente disperso por adición a la solución de monómero en bencina, se precipita el catalizador a partir de la solución original.

15 g de laurilactama se disuelven bajo reflujo en 60 ml  
20 de bencina del punto de ebullición de 100/140°, y bajo remoción simultánea se añaden 0,2 g de caprolactama de anilida del ácido N-carboxílico. 0,2 g de caprolactama sódica se disuelven por calentamiento en 10 ml de dimetilformamida, la mitad de la solución se agrega al preparado y después de 15 min. de actuación se deja



5 entrar la otra mitad. Después de un período de reacción de 60 min. se obtienen 6 g (= 40 % del teórico) de un polvo blanco de poliamida. El peso molecular es de 16.200 y el contenido de monómero es de un 2,76 %. El polvo es relativamente grueso (tamaño de partícula unos 300  $\mu$ ). Un alargamiento del tiempo de reacción no da por resultado ningún aumento del rendimiento.

### EJEMPLO 3

10 Se explica aquí que se consigue otro aumento considerable del rendimiento aumentando las porciones de catalizador y de activador, así como por adición alternativa. Se trabaja lo mismo que se indica en los ejemplos 1 y 2, aunque introduciendo alternativamente en intervalos de 10 minutos, 4 veces en cada caso una cantidad del 1 % de catalizador y activador, referido al monómero introducido. Después de un tiempo total de reacción de 4 horas se  
15 obtiene un fino polvo blanco de polimerizado en un rendimiento del 82 % del teórico. La viscosidad relativa es de 1.365, y el contenido de monómero sigue siendo todavía del 5,08 %.

### EJEMPLO 4

20 Se demuestra que se consiguen resultados óptimos si, a la inversa que en el método de trabajo anterior, se añade primero el catalizador disuelto en dimetilformamida, y luego se suministra poco a poco el activador dosificado a intervalos.

500 g de laurilactama se disuelven bajo reflujo en 500 ml



de bencina del punto de ebullición de 100/140°C, en caliente y  
 removiendo al mismo tiempo. A continuación se disuelven 20 g de  
 caprolactama sódica en 50 ml de dimetilformamida y se añaden de  
 una vez al preparado. Después de un corto intervalo de actuación  
 5 se introduce en siete porciones la solución de 10 g de caprolac-  
 tama de anilida del ácido N-carboxílico en 50 ml de benzol sin  
 dejar de remover ni de calentar, en un intervalo de 15 minutos.  
 Después de transcurrido el tiempo correspondiente de reacción  
 y de aspirar y de lavar con metanol caliente, el rendimiento as-  
 10 ciende a 502 g(= 100 % referido al monómero introducido). Los 2 g  
 de exceso proceden de las porciones de catalizador y de activador.

Valores característicos:

	Punto de fusión	177 a 178°
	Peso molecular	16.210
15	Viscosidad relativa	1,648
	Contenido en monómero	0,16
	Tamaño medio de grano	25 μ.

El polvo obtenido forma una película sinterizada fija-  
 mente adherida sobre una chapa de acero calentada a 200 - 300°.

20 EJEMPLO 5

Preparación de una poliamida mixta

75 g de caprolactama y 75 g de laurilactama se poli-  
 merizan juntas por el método descrito en el ejemplo 4. Al cabo de



un tiempo total de reacción de 2 1/2 horas se obtienen 92,5 % del teórico de polvo de poliamida mixta.

Valores característicos:

	Punto de fusión	181 a 186°
5	Peso molecular	10.810
	Viscosidad relativa	1,445
	Contenido de monómero	3,04 % laurilactama 1,52 % caprolactama
	Tamaño de grano	30 a 50 $\mu$ .

EJEMPLO 6

10 El preparado obtenido en el ejemplo 5 se modifica en el sentido de que en lugar de la solución de caprolactama de anilida del ácido N-carboxílico se emplean 3 g de una solución semejante de N-acetilcaprolactama. El rendimiento en polvo blanco asciende al 92 % del teórico.

15 Datos característicos:

	Punto de fusión	191 a 194°
	Peso molecular	11.500
	Viscosidad relativa	1,52
	Contenido de monómero	3,2 % laurilactama 1,4 % caprolactama
20	Tamaño de grano	30 a 35 $\mu$ .

339951



EJEMPLO 7

Preparación de una *mi*amida mixta ternaria

60 g de caprolactama, 60 g de laurilactama y 30 g de caprillactama se disuelven juntamente en caliente, bajo remoción  
5 simultánea, en 150 ml de bencina del punto de ebullición de 100/140°C y se polimerizan tal como se explica en el ejemplo 4. Como activador se emplean 3 g de N-carbetoxi-caprolactama. El rendimiento asciende al 97 % del teórico.

Datos característicos

10	Punto de fusión	127 a 137°
	Peso molecular	9.864
	Viscosidad relativa	1,38
	Contenido de monómero	2,1 % laurilactama 1,2 % caprolactama
15	Tamaño de grano	40 a 50 $\mu$ .
	Aplicación	de preferencia como aglutinantes termoplásticos

EJEMPLO 8

20 El preparado y la forma de llevar a cabo la polimerización vienen a ser igual que en el ejemplo 7, con la diferencia de que en lugar de N-carbetoxicaprolactama se emplean 3 g de caprolactama de anilida del ácido N-carboxílico y, en lugar de la bencina, una mezcla de bencina/benzol en la relación de 3:1. El rendimiento es del 99,0 % del teórico.

339951



Datos característicos

	Punto de fusión	143 a 145°
	Peso molecular	15.237
	Viscosidad relativa	1,616
5	Contenido de monómero	0,87 % caprolactama
	Tamaño de grano	12 a 20 $\mu$ .

EJEMPLO 9

500 g de laurilactama se disuelven en caliente, bajo remoción simultánea, en una mezcla de 400 ml de bencina del punto de ebullición de 100/140°C y 100 ml de benzol. Después de introducir 9,63 g de una dispersión al 30 % de amida sódica en toluol se deja reaccionar 1/2 hora, y acto seguido se deslíe la mezcla en siete porciones iguales con una solución de 10 g de caprolactama de anilida del ácido N-carboxílico en 50 ml de benzol, precisamente en intervalos de 15 minutos. El tratamiento ulterior suministra un polvo de polilaurilactama de estado arenoso en un rendimiento del 95 del teórico.

Datos característicos

	Punto de fusión	162°C
20	Peso molecular	19.114
	Viscosidad relativa	2,009
	Contenido de monómero	4,5 %
	Tamaño de grano	100 a 150

339951



EJEMPLO 10

5 500 g de caprolactama se disuelven en 500 ml de toluol y luego se añaden 33 g de una dispersión al 30 % de sodio metálico en toluol. Después de la reacción completa se agrega una solución de 10 g de caprolactama de anilida del ácido N-carboxílico en 50 ml de benzol en 7 partes iguales, a intervalos de 15 minutos cada una. El polvo de poliamida incoloro que se ha formado se obtiene en su rendimiento del 94 % del teórico.

Datos característicos

10	Punto de fusión	212°C
	Peso molecular	8.560
	Viscosidad relativa	1,38
	Contenido de monómero	3,57%
	Tamaño de grano	25 a 30 $\mu$ .



----- N O T A -----

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

- 5 1.- Procedimiento de fabricación de poliamida en polvo finamente disperso por polimerización aniónica sin presión en solución, en presencia de catalizadores y activadores, seguida de tratamiento ulterior, caracterizado porque los catalizadores y/o activadores se agregan poco a poco a intervalos, en varias porciones, a los monómeros disueltos, en forma finamente dispersa, de preferencia en forma disuelta.
- 10 2.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque el catalizador y activador se agregan por lo menos en unas 3, de preferencia en unas 7 porciones, y en intervalos de por lo menos unos 5, de preferencia unos 15 minutos.
- 15 3.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque como catalizadores se emplean lactamas alcalinas en solución de dimetilformamida.
- 20 4.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque se emplean catalizadores de lactama alcalina preparados in situ, para lo cual se añaden a la solución reaccionante dispersiones de sodio metálico, amida sódica y/o hidruro sódico.
- 5.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque al preparado se añade



toda la cantidad de catalizador en forma disuelta y el activador, asimismo en forma disuelta o líquida, por lo menos en 3 porciones, de preferencia en unas 7, y en intervalos de tiempo de por lo menos unos 5 min., de preferencia de unos 15 minutos.

5

6.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque como activadores se emplean N-acilderivados de lactamas.

10

7.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque el catalizador se emplea en una cantidad de por lo menos como el 1 %, de preferencia como del 2 al 2,5 %, referido al monómero introducido.

8.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque el activador se emplea en una cantidad como del 0,5 al 5 %, referido al monómero.

15

9.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque como monómeros se emplea una o varias lactamas con 6 a 12 átomos C, de calidad pura o técnica.

10.- PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE POLIAMIDA EN POLVO FINAMENTE DISPERSO.

20

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva que consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28 ABR 1967

CARLOS FERNANDEZ SANDELA  
P. P.