

343028 14 JUN



PATENTE DE INVENCION
=====

Your File No. 37781/RE-3248.

343028

Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento de polimerizacion prácticamente
anhidra catalizada por base de lactamas!"

Solicitante: MONSANTO COMPANY, entidad norteamericana,
residente en: 800 North Lundbergh Boulevard,
St. Louis 66, Missouri, EE. UU. de A.

=====

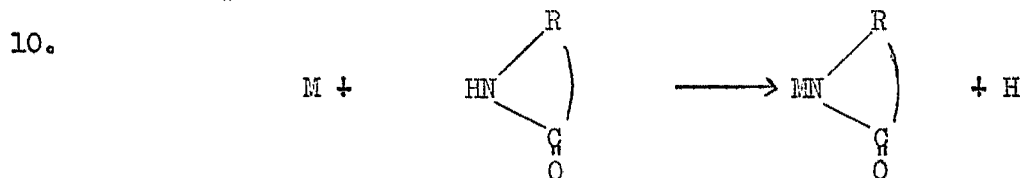
Este invento se refiere a la
polimerización prácticamente anhidra, catalizada
por base aniónica, de lactamas, para formar polia-
midas. Mas especialmente, un aparato de este in-
5. vento se refiere a un disolvente para el catali-



343028

zador aniónico y a un procedimiento para polimerizar lactamas utilizando la solución de catalizador aniónico.

5. Las Patentes Norteamericanas 3.017.391 y 3.017.342, describen un procedimiento para polimerizar lactamas utilizando como precursor de catalizador una substancia susceptible de formar una sal de iminio por reacción con el monómero de lactama, por ejemplo:



15.

Substancia susceptible + de reaccionar	Monómero de lactama	Sal de iminio
--	---------------------	---------------

20. la sal de iminio es el catalizador activo del sistema de polimerización de la lactama. Las Patentes antes citadas, describen distintas substancias susceptibles de reaccionar que forman sales de iminio por reacción con el monómero de lactama, así como distintas sales de iminio por si mismas. Algunas de las sales de iminio sugeridas, son las lactamas de metales alcalinos tales como litio, sodio y potasio, las lactamas de metales alcalinotérreos, tales como magnesio,

25. calcio, estroncio y bario, la lactama de cinc y la lactama de aluminio.

30. En cualquier proceso con grandes volúmenes, utilizando técnicas descritas en las Patentes anteriores, la mezcla eficiente de monómero, iniciador, cata-

343028



- lizador y otros aditivos antes de la gelación del sistema, reviste importancia máxima. Un método consistía en mezclar entre sí el monómero, el iniciador y todos los demás aditivos, excepto el catalizador y añadir luego éste al sistema monómero, cuando se precisa realizar la polimerización. Cuando el monómero inicial se prepara en grandes partidas, se cataliza e inmediatamente se moldea en moldes pequeños que permiten un efecto de mezcla reducido
- 5.
- 10.
- 15.
- o nulo después de verterlo, el catalizador se añade con preferencia a través de algún sistema de cabezal mezclador. El no realizar una mezcla adecuada, da por resultado, periodos de polimerización más prolongados, productos incompletamente polimerizados, polímero de bajo peso molecular en el producto y por otra parte, composiciones insatisfactorias generalmente.

- Los recientes desarrollos en el campo de la polimerización aniónica de lactamas, permiten la preparación de composiciones reforzadas de polilactama dotada de propiedades mecánicas muy superiores a la polilactama sin reforzar. El refuerzo se consigue por la trabazón adhesiva a la polilactama de materiales inorgánicos tratados con organosiloxano.
- 20.
- 25.
- 30.
- La adición de suficiente compuesto inorgánico para hacer máximas las propiedades mecánicas de las composiciones polimerizadas, aumenta sin embargo la viscosidad de la pasta monómera y dificulta más aun la mezcla de catalizador y pasta inorgánica monómera inicial. Asimismo, algunos de los catalizadores ta-



343028

14 JUL 1967

- les como la lactama de sodio y la lactama de magnesio, que proporcionan composiciones polimeras reforzadas, con las mejores propiedades mecánicas, pueden mezclarse solamente con la pasta monómera, con dificultades considerables, dada su naturaleza normalmente sólida a la temperatura ambiente, Para conseguir la mezcla adecuada, el cabezal mezclado, y todos los conductos desde el generador de catalizador, pueden calentarse con objeto de mantener un material fluido. A temperaturas elevadas, la hidrolisis del catalizador por trazas de cantidades de agua o la iniciación del catalizador con trazas de cantidades de dióxido de carbono, puede dar lugar a la acumulación de viscosidad y a la gelación de la corriente de catalizador en el cabezal de mezcla, o en el conducto que se dirija al cabezal. Otros precursores del catalizador que reaccionan con el monómero de lactama para dar una sal de iminio, pueden desde luego utilizarse en lugar de la lactama sólida de metal alcalino o alcalinoterreo. Un ejemplo de este material es un reactivo de Grignard tal como bromuro de etilmagnesio. Los reactivos de Grignard, sin embargo, por reacción con el monómero de lactama, producen subproductos gaseosos tales como el etano en el caso del bromuro de etilmagnesio. Los subproductos gaseosos han de eliminarse de la pasta o lechada, antes de la gelación, para proporcionar composiciones de superficies lisas exentas de huecos. Los hidruros de metal alcalino son nuevos ejemplos de catalizadores de poli-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



343028

- merización que proporcionan polilactamas de buenas propiedades mecánicas, pero bastante difíciles de usar en polimerización a gran escala. Los hidruros de metales alcalinos, tales como el hidruro de sodio, son normalmente sólidos a la temperatura ambiente y tan reactivos en o cerca de su punto de fusión, de 200 a 300°C, que su uso en forma líquida es intolerable. Además, los hidruros metálicos, al catalizar una polimerización de lactama, desprenden un subproducto gaseoso, hidrógeno que ha de eliminarse antes de la gelación del monómero.
- 5.
- 10.

- Un sistema catalizador de polimerización de lactamas, susceptible de evitar las dificultades antes descritas, constituiría una adición muy bien recibida en la técnica. Para reducir o eliminar el problema descrito, el sistema catalizador ha de ser tal que no se realice desprendimiento alguno de gas al añadir el catalizador al monómero. El catalizador desde luego, ha de inducir una polimerización rápida que de origen a una pieza fundida con buenas propiedades mecánicas. Además el catalizador ha de estar en estado líquido en o cerca de la temperatura ambiente, ha de ser razonablemente estable ante los efectos de la presencia de trazas de agua, y de dióxido de carbono, mientras esté en las condiciones líquidas, y ha de tener una duración razonablemente prolongada en su almacenamiento. El proporcionar un sistema catalizador capaz de portarse del modo anterior, constituye el principal objeto de este invento. Otro objeto importante de este invento es el proporcionar una polimerización de lacta-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



343028

14 JUL 1937

5. ma utilizando el sistema catalizador. Todavía otro objeto es el facilitar un nuevo procedimiento para preparar una solución de una lactama metálica, con una combinación desusadamente ventajosa de propiedades. Los objetos adicionales así como los beneficios y ventajas resultaran evidentes de la descripción detallada de este invento que figura a continuación.

10. El sistema catalizador perfeccionado, sugerido para usarse en una polimerización de lactamas, practicamente anhidra, y catalizada mediante bases, comprende una lactama metálica disuelta en una amida N,N-disubstituida, de la fórmula



20. en la que R, R₁ y R₂ pueden ser cualquier radical hidrocarbonado monovalente, y dos de las R pueden unirse entre sí para formar un anillo heterociclico. Las soluciones de catalizador especialmente preferidas son las líquidas total o aproximadamente, a la temperatura ambiente. Cuanto más baja sea la temperatura a la que la solución del catalizador puede mantenerse, tanto más difícil es que se deteriore y pierda su actividad.

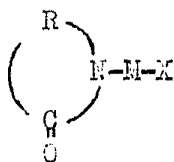
25. Por esta razón, las soluciones de catalizador líquidas a temperaturas inferiores a 35 ó 40°C, son especialmente útiles.

30. La lactama metálica puede ser cualquier lactama de metal. Las lactamas de metal alcalino, tales como las lactamas de sodio o potasio, constituyen

343028



5. un grupo preferido. Las lactamas metálicas que contienen metales menos electropositivos que los metales alcalinos, son también objeto de una posible aplicación, aún cuando su empleo da por resultado periodos de polimerización más prolongados. Estas lactamas metálicas se prefieren especialmente para usarse en este caso cuando se modifican por reacción con un generador de halógeno como se describe en la Solicitud de Patente, pendiente, nº de Serie 507.682, presentada el 15 de noviembre de 1.965. Los ejemplos de estas lactamas metálicas, incluyen la lactama de magnesio y la de aluminio. Cuando los componentes anteriores de catalizador se hacen reaccionar, con un generador de halógeno, se asegura que el catalizador activo resultante tiene la fórmula
- 10.
- 15.



20. en la que M es un metal, X es un átomo de halógeno, y R es una cadena alquilénica. El componente lactama de la lactama metálica, puede ser cualquier lactama. A menudo, el componente lactama será idéntico al monómero especial que se polimeriza, pero esta restricción
25. no es esencial en modo alguno. Las concentraciones de lactama metálica se expresan convenientemente en términos de milimoles por mol de monómero. La concentración aplicable puede variar desde 0,1 milimoles por mol de monómero o menos, hasta 200 milimoles por mol
30. de monómero, o más. Si el generador de halógeno se



343028

5. utiliza para modificar la reactividad del catalizador de lactama metálica, los datos facilitados en la Solicitud de Patente pendiente Nº de Serie 507.682 presentada el 15 de noviembre de 1.965, pueden utilizarse en combinación con los ejemplos que figuran más adelante, para proporcionar unos sistemas catalizadores aceptables.

10. El disolvente para el catalizador es la característica más importante de este invento. El descubrimiento de un disolvente adecuado para el catalizador de polimerización de lactama, ha hecho posible la eliminación de una etapa completa del procedimiento de moldeo y ha simplificado la ejecución de otras varias etapas del procedimiento. Además, el uso

15. de disolventes ya descritos, ha facilitado la preparación del catalizador para la polimerización de lactamas, de mayor actividad y de superior estabilidad en su almacenamiento. Los disolventes utilizables en este caso, son las amidas N,N-disustituidas, con la

20. fórmula antes indicada. Los grupos R pueden ser grupos hidrocarbonados de cualquier tamaño, pero con preferencia, no tienen más de 20 átomos de carbono. Los grupos R incluyen grupos alquilo, alquenoilo, alquini-

25. lo, arilo, alcarilo, aralquilo y arílico de anillo condensado. Desde luego, los grupos R pueden substituirse además con grupos adicionales, tales como grupos amino y carbonilo, que no se opongan a la polimerización de las lactamas. Como ejemplo de disolventes pueden citarse N,N-dimetilacetamida, N,N-dimetilpro-

30. pionamida, N-fenilo, N-metil acetamida, N-naftilo,

343028



5. N-etilacetamida, N,N-dietilisobutiramida y N-metilformanilida, N-etilacetanilida, N-etil-4-nitroacetanilida, N-n-butylacetanilida, N-metil-o-aceto-toluidida, N,N'-p-fenilenbisacetanilida, 2-cloro-N-etilacetanilida, N,N-difenilacetamida, N,N-difenilformamida, N,N-dietilformamida, N-metilo, N-1-naftilacetamida, N,N-di-n-butylacetamida, N,N-di-isopropilpropionamida, N-butyl-N-octildecanamida, N,N-dimetilbenzamida, N,N-dietil-p-toluamida,
10. N-metilpirrolidona, N-octil-piperidona, N-fenil caprolactama, y otros. Cuando los grupos R y R₁ se unen para formar un anillo heterociclico, como en la N-metil- α -pirrolidona, el grupo heterociclico con preferencia, pero no necesariamente contiene hasta alrededor de 12 átomos de carbono, los ejemplos incluyen, N-etil- α -
15. pirrolidona, N-fenil piperidona, N-isobutil caprolactama y N-ciclohexil dodecano-lactama. Cuando los grupos R₁ y R₂ se unen para formar un anillo heterociclico, el grupo heterociclico con preferencia, tiene cinco o seis átomos de carbono. Los ejemplos incluyen N-acetil piridina,
20. N-acetil piperidina, N-propionil morfolina, y N-acetil morfolina. Como antes se indicó las soluciones de catalizador líquidas a temperaturas inferiores a 35 ó 40°C, son especialmente preferidas. Las soluciones líquidas a bajas temperaturas, pueden prepararse seleccionando un disolvente de la clase antes descrita, que a su vez sea líquido a temperatura inferior, Los puntos de fusión de dichos compuestos, pueden averiguarse fácilmente de una serie de referencias. Constituyen ejemplos de disolventes de la clase anterior, líquidos a
25. temperaturas inferiores a 40°C: N-metilpirrolidona,
- 30.



343028

N,N-dimetilacetamida, N-metilformanilida, N-n-butylacetanilida, N,N-dietilformamida, y N-acetil piperidina.

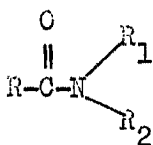
- Las proporciones relativas de disolvente y catalizador activo en la solución de catalizador
5. variaran de acuerdo con varios factores tales como la solubilidad de un catalizador determinado en un disolvente dado, la temperatura a que se medirá en el número la solución catalizadora, y la facilidad con
10. que se mezclarán entre sí el monómero y el catalizador. En general las soluciones líquidas que contengan 50 % ó más en peso de catalizador activo, pueden prepararse especialmente si la solución pueden mantenerse a temperatura superior a 80 ó 100°C. Corrientemente pueden prepararse soluciones que contengan 25 ó
15. 30 % en peso de caprolactama de sodio o magnesio, en N-alquilpirrolidonas a temperatura ambiente. Desde luego pueden usarse satisfactoriamente soluciones mucho más diluidas.
20. El descubrimiento de un disolvente adecuado para lactama metálica, ha hecho posible también la preparación de un catalizador activo en forma líquida, dotado de buena estabilidad en su almacenamiento. La síntesis convencional de una solución de catalizador líquido antes de este invento, precisaba la
25. preparación de lactama metálica en exceso de lactama. Después de la reacción del metal y la lactama, los productos volátiles de reacción se eliminaban por destilación, junto con algo de disolvente de lactama. La
30. lactama, tiene un punto de fusión elevado, por ejem-



343028

5. plo funde a 69°C- y se solidificaba en los conduc-
tos de destilación a menos que se calentaran, y la
destilación se realizará a temperatura elevada. La
temperatura elevada, combinada con incluso trazas
de agua o de dióxido de carbono, daba por resultado
la gelación de la solución a causa de la polimeri-
zación parcial de dicha solución, o la reducción de
la lactama metálica catalíticamente activa por la al-
quilamina catalíticamente inactiva. Además, la solu-
10. ción de catalizador después de la preparación, te-
nia una duración relativamente corta en almacenaje,
desde pocas horas a pocos días, y a menudo acusaba
una actividad catalítica reducida. El procedimiento
de este invento consigue en la solución preparada
15. de catalizador, la combinación paradójica de activi-
dad a la vez aumentada y disminuida con respecto a
su efecto catalítico y a la estabilidad en su alma-
cenamiento, respectivamente. El procedimiento para
preparar el catalizador para la polimerización de
20. lactama, comprende el hacer reaccionar un hidruro
metálico, hidróxido metálico, alquilo metálico, al-
coxido metálico, amida metálica, carbonato metálico,
etc, con monómero de lactama en presencia de una ami-
da N,N-disustituida, de la fórmula

25.



30. en la que R, R₁ y R₂ pueden ser cualquier radical hi-
drocarbonado monovalente, y en la que dos de las R

343028



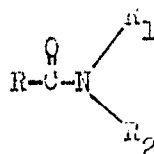
- pueden unirse entre sí para formar un anillo heterocíclico, seguido por una eliminación de productos volátiles de reacción. Un procedimiento útil ha sido poner en contacto el metal con agua o alcohol en exceso, y
5. luego añadir el disolvente y el monómero de lactama. El grupo hidroxido o alcoxido del compuesto metálico, se desplaza por la lactama. La reacción del hidroxido o alcoxido metálico con la lactama, pueden acelerarse mediante aplicación de calor a la mezcla, después de cuyo
10. periodo, el alcohol o agua se retira por destilación opcionalmente a presión reducida. Como variante, el disolvente del catalizador pueden mantenerse hasta que la reacción del compuesto metálico y la lactama sea completa, después de cuyo periodo, el disolvente puede añadirse y los productos de reacción y los reactivos en exceso, eliminarse. Para asegurar la completa eliminación
15. de todos los productos volátiles, es a menudo conveniente continuar la destilación hasta que se elimina también alguna parte del disolvente. Como antes se indicó
20. los hidruros metálicos y los alquilos metálicos pueden usarse también en el procedimiento que se describe. La elección de qué compuesto metálico ha de reaccionar con la lactama, dependerá, en cierto grado, de las condiciones de reacción. Por ejemplo, puede añadirse directamente un alquilmagnesio a un monómero de lactama para formar rápidamente la lactama de magnesio correspondiente. Un alcóxido de magnesio, puede esperarse que reaccione
25. más lentamente. Un alcóxido de aluminio, sin embargo, reacciona tan lentamente que el uso de un alquilaluminio para formar la lactama de aluminio, se prefiere de-
- 30.

343028



- finitivamente. Análogamente, la reacción de muchos metales distintos de los alcalinos, magnesio y aluminio con una lactama, se beneficiará del empleo de alquilo o hidruros metálicos para producir una cantidad satisfactoria de lactama metálica. Las temperaturas de reacción pueden variar desde la temperatura ambiente, o inferior, hasta 200°C o más, y la presión, desde la subatmosférica a varios kg/cm². Los periodos de reacción pueden variar también considerablemente desde pocos segundos a varias horas. Si se emplea un alquilo o alcóxido metálico, el grupo alquilo o alcóxido puede ser de cualquier tamaño o grado de ramificación, aunque se prefiere los grupos de cadena relativamente recta y hasta alrededor de 20 átomos de carbono. Las condiciones de reacción preferidas para los compuestos de metal alcalino, magnesio y aluminio con ϵ -caprolactama están comprendidos en la zona de 50 a 150°C a presiones atmosféricas, desde alrededor de 10 minutos a 1 hora.
- 5.
- 10.
- 15.

- La tercera característica de este invento es la mejora en la polimerización de lactamas, prácticamente anhidra, catalizada por bases, hecha posible por las nuevas soluciones de catalizador descritas en esta Memoria. En su aplicación general, la mejora comprende el disolver un catalizador de polimerización de lactama metálica, en una amida N,N-disustituida de la fórmula
- 20.
- 25.



30. -en la que R, R₁ y R₂ pueden ser cualquier radical hi-

343028



- drocarbonado monovalente y dos cualesquiera de las R pueden unirse entre sí para formar un anillo heterocíclico antes de la adición del citado catalizador a dicho monómero. Como han reconocido muchos técnicos, existen varios catalizadores de polimerización de lactamas, adaptables, que no necesitan añadirse en forma líquida al monómero, para producir un polímero aceptable. Pero muchos de los aditivos catalíticos, tales como hidruro sódico, hidruro potásico, metóxido magnésico, trietilaluminio, bromuro de etilmagnesio y cloruro de metilmagnesio reaccionan con monómero de lactama para proporcionar productos de reacción volátiles, tales como hidrógeno, etano, metanol y etanol. Los materiales volátiles han de separarse del monómero antes de la gelación, para proporcionar productos exentos de burbujas, con propiedades uniformes. La eliminación de los productos volátiles, requiere corrientemente una etapa de evacuación antes de la polimerización, y que puede consistir en la destilación a presión reducida. Si la mezcla de monómero es viscosa a causa de la polimerización parcial, o debido a la gran cantidad de aditivos tales como un agente de refuerzo inorgánico, el problema de la eliminación de los productos volátiles aumenta. Si los precursores catalíticos se hacen reaccionar previamente con el monómero para formar una sal activa de iminio en ausencia de cualquier iniciador u otros aditivos, los productos volátiles pueden eliminarse del catalizador antes de su adición al monómero. Pero las lactamas metálicas son sólidas y solamente pueden dispersarse con dificultad en una pasta viscosa de monómero. Si se disuelve en una pequeña parte de monómero antes de la adición a la pasta mo
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

343028



- nómera, el catalizador puede dispersarse si se calien-
ta a 100-200°C, para mantenerlo en forma líquida. Pe-
ro a temperaturas elevadas, el catalizador es muy sus-
ceptible a la degradación o autocatálisis si se hallan
5. presentes trazas de agua ó de dióxido de carbono. Es-
te invento evita todas las dificultades anteriores.
Además, proporciona un catalizador que produce poli-
meros fundidos, dotados de buenas propiedades metáli-
cas, característica importante de este invento.
10. Un procedimiento preferido comprende el
añadir el iniciador de estabilidad, los pigmentos,
tintes, cargas, agentes de refuerzo u otros aditivos,
al monómero fundido y mezclar la solución catalítica
15. de este invento con la pasta o lechada de monómero, al
perderse esta en los moldes calentados. Para reducir
el período de permanencia en los moldes, la pasta de
monómero inidiada, puede también calentarse previa-
mente a una temperatura de polimerización aceptable,
antes del moldeo. Mediante el empleo de un cabezal mez-
20. clador, puede conseguirse la amplia distribución de ca-
talizador en el monómero. Los demás aditivos pueden
agregarse en cualquier orden, y la dispersión eficien-
te de la carga o agente de refuerzo, si se emplean,
25. pueden facilitarse añadiéndolos al principio, junto
con cualesquiera adyuvantes de dispersión, seguidos por
el iniciador y luego por la solución de catalizador.
Como se indicó, el orden de adición de los distintos
aditivos al monómero de lactama puede variarse de cual-
30. quier modo deseado, Por ejemplo, la solución de cata-
lizador e iniciador pueden añadirse simultáneamente al

343028



5. monómero, y la carga, agregarse a continuación, o puede mezclarse entre sí toda la masa de ingredientes, a cualquier temperatura inferior de 80 ó 90°C, y luego calentarse rápidamente a la temperatura de polimerización y verterse en moldes. Dentro del alcance de este procedimiento de polimerización están incluidos otros ordenes de adición.

10. Un tipo importante de aditivo utilizado en la aplicación práctica de los tipos preferidos de este invento, son las cargas o agentes de refuerzo. Como se describe ampliamente en la Solicitud de Patente Norteamericana, pendiente, Nº de Serie 284.375 presentada el 31 de mayo de 1.963, incorporada por referencia, la incorporación de agentes inorgánicos de refuerzo en el producto polimerizado, representa un avance importante en la técnica.

20. Aunque este invento es muy útil en la producción de piezas moldeadas polímeras sin cargar, resulta especialmente aplicable en la manufactura de polímeros altamente cargados o reforzados. Esto es así debido al aumento de viscosidad de una pasta de monómero que contenga una fase sólida, y su consiguiente efecto en la distribución completa de aditivos en la pasta. La denominación "carga" como se usa en esta

25. Memoria, se refiere a cualquier substancia normalmente sólida, no polimerizable, susceptible de dispersarse en un polímero, Aunque las cargas pueden variar de forma desde granularse, pasando por aciculares a fibrosas, la dispersión en un polímero precisará que

30. la carga sea suficientemente pequeña para encapsular-

343028



14 JUL 1967

- se por la masa de polímero que forme el objeto terminado. Para muchos fines, es conveniente que la carga tenga una solubilidad en agua de 0,15 g/litro, o inferior. Los ejemplos incluyen materiales elegidos de una gran variedad de arcillas tales como montmorillonita, caolinita, bentonita, hecitolita, beidellita y attapulgita, otros minerales y sales minerales tales como crisolita, alúmina, saponita, hercinita, feldespato, cuarzo, wollastonita, nullita, kianita, cristobalita, crisolita, crocirolita, carbonato cálcico, mica, espodumeno y granate; metales por ejemplo aluminio, estaño, plomo, magnesio, calcio, estroncio, bario titanio, zirconio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, cinc, oxidos metálicos tales como los de los metales anteriores, sales metálicas, tales como fosfato férrico, fosfato mercurico, fosfato de plomo, aluminato férrico y aluminato de cinc, substancias silícicas no-minerales, tales como carbonato calcico precipitado, gel de sílice, fume silice, fibras de vidrio, silicato de aluminio fibroso, de la fórmula Al_2SiO_5 y copos o escamas de vidrio, materiales celulósicos tales como virutas de madera, serrín, fibras de algodón y flóculos de algodón, otros materiales orgánicos tales como polímeros termolabiles y termoplásticos, en forma granular o fibrosa, y materiales varios tales como filamentos de grafito, filamentos de carbón, cristales de silicio, carburo de silicio y similares.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- Estas cargas antes citadas que tienen o pueden adquirir grupos hidroxilo acoplados a sus superficies, pueden convertirse en aductos de refuerzo por
- 30.

343028



- reacción con un agente de acoplamiento. La denominación "aductos de refuerzo" se refiere al producto de reacción de una carga con un agente de acoplamiento. Las cargas especialmente preferidas para la conversión en aductos de refuerzos son los materiales silíceos caracterizados por una naturaleza algo refractaria con un punto de fusión superior a 800°C, una dureza Mohs de por lo menos 4, una solubilidad en agua inferior a 0,1 g/litro y una configuración cristalina tridimensional en oposición a la configuración cristalina bidimensional o superficial que tienen algunas de las arcillas. Son especialmente preferidos para usarse en el proceso de este invento, las cargas o agentes de refuerzos antes descritas con una relación de longitud a diámetro (l/d) de alrededor de 25 a 1, o inferior. Las cantidades de aducto de refuerzo, sus tamaños y formas, tipos y cantidades de acoplador, y métodos de combinación con las cargas para formar aductos de refuerzo, se describen ampliamente en la Solicitud de Patente Norteamericana nº de Serie 413.456 presentada el 24 de noviembre de 1.964 incorporada en ésta, para referencia. Se describen también una serie de otros aditivos y técnicas que pueden emplearse para preparar una forma polímera de alta calidad, fundida directamente a partir de un monómero. Los agentes de acoplamiento antes mencionados, son compuestos poli-funcionales que tienen, por lo menos, un grupo funcional susceptible de reaccionar con los grupos hidroxilo y, como mínimo un grupo funcional susceptible de reaccionar químicamente con un polímero polimerizado
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

343028



5. o monómero de polimerización. Constituyen agentes de acoplamiento especialmente preferidos para usarse en la preparación de polilactamas reforzadas, los organosilanos dotados a la vez de grupos alcoxi y de grupos funcionales lactama reactivas, acoplados al átomo de silicio, Los ejemplos de acopladores preferidos, incluyen el propionato de metil- γ -trimetoxisilipropionato y el 3-aminopropiltriétoxissilano.

10. Existen bastantes patentes referentes a la polimerización de lactamas, catalizada por bases. Entre ellas figuran las norteamericanas 3.017.391; 3.017.392; 3.018.273; 3.028.369; 3.086.962 y 3.120.503. En ellas se describen varios iniciadores, reguladores y condiciones de reacción para llevar a cabo una polimerización de lactama catalizada por base.

15. En general los componentes de la reacción y las condiciones de estas descritas en las patentes anteriores, son tan adecuadas para el sistema catalítico descrito en esta Memoria, como lo son para los sistemas catalíticos indicados en dichas patentes.

20.

Este invento se comprenderá más fácilmente, por la consideración de los ejemplos detallados siguientes. Todas las cantidades que figuren a continuación se expresan en partes o porcentajes en peso, salvo advertencia en contrario.

25.

EJEMPLO 1 - A una solución de 10 g de magnesio metálico, disueltos en 280 cc, de metanol, se le añade 102 g de caprolactama. Se elimina metanol por destilación, después de la cual se agregan 85 g. de N-metilpirrolidona. Se elimina el metanol restante,

30.

343028



14 JUL 1953

5. para dejar un residuo de precipitado blanco, al que se añaden 37 g, de caprolactama y 30 g de N-metilpirrolidona. Por destilación se elimina todavía más alcohol y algo de N-metilpirrolidona. El residuo sin destilar presenta la forma de una solución color púrpura que constituye un fluido viscoso a la temperatura ambiente. El peso final de la solución, que contiene alrededor de 33% de caprolactama de magnesio, es de 182 g. La dilución de la solución con N-metilpirrolidona, para reducir el contenido de caprolactama de magnesio a menos del 22 %, da por resultado un fluido claro, color púrpura, no viscoso a la temperatura ambiente.

10. El almacenamiento de la solución durante 30 días a la temperatura ambiente, no introduce cambios apreciables, ni tampoco el almacenamiento a 110°C durante 10 días.

15. EJEMPLO 2 - A 97 g de N-metilpirrolidona, se agregan 6 g de sodio metálico, y 34 g de caprolactama. Los reactivos se calientan a 80-100°C para producir una reacción suave. Después de terminar la reacción, la solución se somete a reflujo durante 15 minutos. La solución se vierte en un frasco y se solidifica a la temperatura ambiente. La solución es fluida a 60°C. El almacenamiento de la solución a la temperatura ambiente durante 30 días ó a 110°C durante 10 días, no introduce cambio apreciable.

20. EJEMPLO 3 - Se repite el ejemplo 2, excepto que en lugar de la N-metilpirrolidona, se usan 170 g de N,N-dipropilpropionamida. La solución resultante es un líquido claro hasta alrededor de 30°C. Almacena-

25. 30.

343028



da a la temperatura ambiente o a 110°C, la solución es estable.

- EJEMPLO 4 - A una solución de 10 g de magnesio disueltos en 300 cc, de metanol se añaden 102 g de caprolactama. De la mezcla se destila metanol hasta formarse un precipitado blanco. Al residuo del recipiente de reacción, se le añaden 100 g. de N,N-dimetilacetamida, y se continua la destilación. Se agregan otros 50 g de dimetilacetamida, y se elimina el metanol residual. La solución residual es un líquido claro y no viscoso a la temperatura ambiente. La solución es estable a la temperatura ambiente y a la temperatura de 110°C.
- 5.
- 10.

- EJEMPLO 5 - Se repite el ejemplo 4 excepto que en lugar de la dimetilacetamida, se utiliza una cantidad igual de N,N-dimetilformamida. La solución resultante es un líquido claro, semiviscoso a la temperatura ambiente, estable a ésta temperatura y a 110°C.
- 15.

- EJEMPLO 6 - En este ejemplo se repite el procedimiento descrito en los ejemplos 3 a 5 anteriores, utilizando en lugar del disolvente en ellos especificados, otros varios líquidos orgánicos elegidos a causa de su utilidad potencial como disolventes de una lactama metálica. Los disolventes propuestos y el modo de comportarse, se indican a continuación:
- 20.
- 25.
- 30.
- Caprolactama - produjo una solución clara que cristalizó lentamente para formar un sólido que no se transformó en líquido por calentamiento ulterior.



343028

- Triamilamina - produjo una mezcla de dos fases, una líquida, y una sólida.
- Trietilendiamina - produjo un precipitado blanco.
- N-etilmorfolina - " " " "
- 5. Trifenilamina - " " " "
- Fenilamina - " " " "
- Naftilamina - " " " "

10. Por comparación, los disolventes incluidos en el alcance de este invento, producen soluciones claras a las mismas temperaturas.

15. EJEMPLO 7 - A 3,250 partes de sílice anhidra de 10 micras con un tamaño medio de partículas de 2,1 micras se les añaden 10 partes de 3-aminopropil trietoxisilano. Los dos materiales se mezclan en seco durante 25 a 30 minutos a 110°C, después de cuyo tiempo los agregados se dispersan de nuevo mediante molienda en un molino de bolas. A 2.250 partes de ε-caprolactama fundida, en una atmósfera de nitrógeno seco, se le añade la sílice tratada, 28 partes de una

20. mezcla 80/20 de 2,4- y 2,6 tolueno diisocianato (TD-80) y 0,2 partes de trietilendiamina (Dabco) se añaden también 28 partes (12 moles/mol) de bromuro magnésico. La mezcla se mantiene a 120°C y los subproductos gaseosos se eliminan por extracción a una presión reducida de unos 6 mm de mercurio. La extracción se continúa hasta haberse eliminado también 500 partes de caprolactama. El vacío se interrumpe y se substituye por una capa de nitrógeno. La pasta se calienta a 175°C

25. y se introduce en un molde a través de un cabezal mezclador que añade caprolactama de magnesio disuelta en

30.

343028



5. N-metilpirrolidona. La solución de catalizador se introduce en una pasta monómera a una proporción tal que facilite 7 moles de caprolactama de magnesio por mol de monómero. El artículo moldeado se calienta previamente a 175°C y se mantiene a esta temperatura o próximo a ella, durante 10 minutos después de la colada, después de cuyo periodo, la pasta monómera se ha solidificado. Al abrir el molde, aparece una placa maciza sin huecos ni burbujas. La placa es completamente polimerizada y mecánicamente isotropica.

10.

EJEMPLO 8 - Se sigue el procedimiento descrito en el ejemplo 7 excepto que no se añade bromuro magnésico a la pasta de monómero, y se utiliza caprolactama de sodio como catalizador en lugar de la caprolactama de magnesio. La caprolactama sólida se añade a la pasta monómera, en forma de una solución al 33 % en N-metilpirrolidona. La placa polimera es análoga en todos los aspectos a la placa polimerizada obtenida en el ejemplo 7.

15.

EJEMPLO 9 - A 2.000 partes de ε-caprolactama en una atmósfera de nitrógeno seco se añaden 25 partes de una mezcla 80/20 de 2,4- y 2,6-tolueno diisocianato. La mezcla se mantiene a 120°C y luego se calienta a 175°C y se vierte en un molde a través de un cabezal mezclador que se utiliza para obtener una solución al 33 % de caprolactama sólida en N-metilpirrolidona en el monómero. La solución de catalizador se añade en una cantidad que proporcione 10 moles de caprolactama sólida por mol de monómero en la mezcla de reacción. El cuerpo moldeado se calienta previamente a 175°C y se man-

20.

25.

30.



tiene en esta temperatura próximo a ella durante 5 minutos, después de los cuales el material se ha solidificado. Al retirar del molde, el polímero terminado es liso, y está exento de burbujas y huecos, y se halla completamente polimerizado.

5.

N O T A

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 corresponde a una solicitud de Patente presentada en Norteamérica con fecha 14 de julio de 1966, bajo el número Ser 565.076, acciéndose por tanto a los beneficios que conceden 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, sobre: "PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION PRACTICAMENTE ANHIDRA CATALIZADA POR BASE DE LACTAMAS"; caracterizándose por lo siguiente:

10.

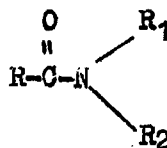
15.

20.

1.- Procedimiento de polimerización

prácticamente anhidra catalizada por base de lactamas, empleando un catalizador de lactama metálica, caracterizado porque la lactama metálica se disuelve en una amida N,N-disustituída, de fórmula general:

25.



30.



- en la que R, R₁ y R₂ pueden ser cualquier radical hidrocarburo monovalente y en la que dos cualesquiera de las R pueden unirse entre sí para formar un anillo heterocíclico, antes de añadir la lactama metálica al monómero de lactama.
5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el citado catalizador se prepara mediante reacción de un compuesto metálico ó un metal, con una lactama en presencia de dicha amida N,N-disustituída.
10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicho compuesto metálico se elige del grupo consistente en un hidruro metálico, hidróxido metálico, alquilo metálico, ó alcóxido metálico.
15. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque dicho compuesto metálico es un alcóxido sódico ó magnésico.
20. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la amida N,N-disustituída es una lactama N-alquílica.
25. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la citada amida N,N-disustituída es N-metilpirrolidona.
30. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha amida N,N-disustituída es N,N-dimetilacetamida.
- 8.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores caracterizado porque el catalizador se prepara mediante reacción de un alcóxido



sódico ó magnésico con caprolactama en presencia de dicha lactama N-alquílica.

5. 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque al monómero de lactama se añade, antes de añadir el catalizador de lactama metálica, un material inorgánico, como aducto de refuerzo, y un iniciador de la polimerización.

10. 10.- Procedimiento de polimerización prácticamente anhídrica catalizada por base de lactama, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

14 JUN. 1967

MONSANTO COMPANY.

J. GOMEZ ACEBO Y MODLI
p. p. Firmado: F. Hernández Rola