

0-0 107



PATENTE DE INVENCION

O.Z. 24 678

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para acelerar la polimerización aniónica de lactamas".

- - - - -

Solicitante: BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en Ludwigshafen/Rhein,
República Federal Alemana.

- - - - -

La presente invención se refiere a un procedimiento para acelerar la polimerización aniónica de lactamas con la ayuda de activadores.

Es conocida la producción de polímeros por medio de la polimerización, a temperaturas

5.



superiores a 200°C, de lactamas monómeras en presencia de catalizadores alcalinos, por ejemplo, metales alcalinos, tales como sodio y potasio o sus compuestos básicos, como son las amidas o hidruros, compuestos alcalinos de lactamas o compuestos organo-metálicos de metales del Grupo I hasta III del Sistema Periódico.

5. También es de conocimiento general el hecho de que este procedimiento, que se conoce por el nombre de "polimerización aniónica", puede realizarse, en caso de operar en presencia de activadores, bajo condiciones considerablemente más suaves.

10. Entre los activadores conocidos - figuran las lactamas aciladas, por ejemplo, la N-acetil-caprolactama, o compuestos de acción acilante, - tales como isocianatos, cetenas, cloruros de ácido, carbodiimidas, cianamidas y anhídridos de ácido, así como compuestos que llevan enlazados al átomo de nitrógeno de la lactama, radicales sulfonilo, fosfenilo, nitroso, tiocarbonilo o tiofosfenilo.

15. Estos compuestos son muy sensibles a la acción del agua y del oxígeno, por lo que se impone la necesidad de realizar el proceso en un medio exento de agua y en ausencia de oxígeno. Para la polimerización de lactamas técnicamente puras, que contienen siempre pequeñas cantidades de agua, los compuestos enumerados son, por consiguiente, poco adecuados.

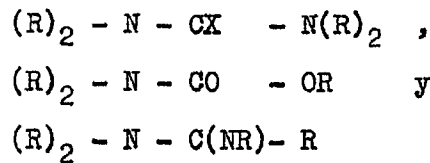
20. Otro grupo de activadores conocidos, lo representan los ésteres de ácidos carboxílicos,

25. 30.



5. uretanos y aminas aciladas en varias posiciones. Estos compuestos son fisiológicamente menos peligrosos que los activadores más arriba citados, entre los que se encuentran algunos de elevadísima corrosividad, pero les falta la eficacia aceleradora de estos últimos.

Y, por último, es conocido también el empleo de compuestos de fórmula,

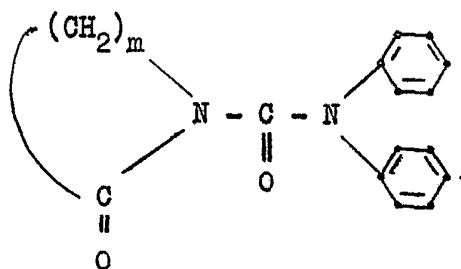


10. para acelerar la polimerización aniónica de lactamas, en cuyas fórmulas X significa oxígeno, azufre o el grupo bivalente $> NR$, y R representa hidrógeno o algún radical orgánico, significando por lo menos una R enlazada al nitrógeno, un radical orgánico. Los compuestos activos son derivados de los compuestos de base (úrea, tiourea, guanidina, uretano, amidina, isotiourea) resultantes de la substitución de por lo menos uno de los átomos de hidrógeno ligados al nitrógeno, por un radical orgánico.

15. La presente invención tiene por objeto un procedimiento particularmente ventajoso para acelerar la polimerización aniónica de lactamas que se lleva a cabo en presencia de catalizadores de polimerización alcalinos y activadores, a una temperatura comprendida entre 80 y 200°C, y eventualmente en presencia de disolventes inertes, caracterizado por que como activadores, se emplean compuestos de



fórmula general:



en donde m significa un número entre 2 y 11. Son particularmente apropiados aquellos compuestos en los que m representa la cifra 5 ó 7.

5. La gran ventaja que tienen los nuevos activadores sobre los compuestos conocidos reside en que permiten prescindir de los aditivos utilizados hasta ahora para regular la longitud de las cadenas. Ofrecen, además, la posibilidad de variar dentro de amplios límites la vida útil y los valores K.

10. Otra ventaja de los activadores objeto de la presente invención reside en que con su ayuda, se obtienen poliamidas que presentan grupos terminales extraordinariamente estables. Gracias a su inocuidad fisiológica, los nuevos activadores de la presente invención pueden utilizarse en la polimerización aniónica de lactamas sin que se imponga la necesidad de adoptar medidas de precaución especiales.

15. La polimerización puede realizarse de manera en principio conocida. No existe prescripción alguna en cuanto al orden por el que se añ



den los diversos componentes de la mezcla de polimerización.

- Los activadores, cuyo empleo constituye un objeto de la presente invención, pueden utilizarse en cantidades comprendidas entre el 0,01 y 15% en peso, preferentemente entre el 0,5 y 5% en peso, referido a la cantidad en peso de la lactama que se desea polimerizar. Sin embargo, en ciertos casos y para conseguir determinados resultados especiales, se puede operar también con cantidades mayores o menores.

- Se sobrentiende además que no existe inconveniente en emplear mezclas de los nuevos activadores, integradas por los diversos compuestos en cualquier relación deseada.

- La polimerización, como ya se ha dicho, se realiza de manera en principio conocida a temperaturas comprendidas convenientemente entre 80 y 200°C, preferentemente entre 100 y 160°C, siendo, sin embargo, también posible trabajar a temperaturas más elevadas o más bajas, según el fin que se desee lograr.

- Como catalizadores de polimerización alcalinos, entran en consideración los catalizadores conocidos tales como metales alcalinos o alcalinotérreos, por ejemplo, sodio, potasio, calcio, o sus compuestos básicos, como amidas o hidruros, los compuestos alcalinos de lactamas o compuestos organo-metálicos de metales del grupo I hasta III del Sistema Periódico. Son particularmente apropiados los



metales alcalinos y sus compuestos.

Entre las lactamas que pueden ser polimerizadas según el nuevo procedimiento objeto de la presente invención, figuran en primer lugar, la piperidona, piperidona, caprolactama, lactama caprílica, lactama enántica, lactama cáprica, lactama láurica, las lactamas sustituidas, tales como ξ -etil- ξ -caprolactama, φ -etil- φ -enantolactama o las metileno-bis-caprolactamas, las cuales, como es sabido, se obtienen por medio de la reacción de metileno-bis-ciclohexanonas con hidroxilamina y transposición subsiguiente según Beckmann, o mezclas de los compuestos arriba enumerados.

La polimerización puede llevarse a cabo en presencia de disolventes inertes, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos y aromáticos o éteres, en cuyo caso se obtienen poliamidas en polvo apropiadas, por ejemplo, para la obtención de recubrimientos según el método de recubrimiento por inmersión en lecho fluidizado, como productos para clarificar bebidas o como aglomerantes para telas sin tejer.

No hay tampoco inconveniente en añadir colorantes o rellenos solubles o insolubles a la mezcla de polimerización, a no ser que alteren la eficacia del sistema activador/catalizador. Entre los materiales adecuados en este respecto, figuran los plásticos usuales y, entre otros, también materiales inorgánicos tales como fibras de vidrio, amianto y otros materiales cerámicos, grafito, yeso, creta, bisulfuro de molibdeno y materiales naturales,



por ejemplo harina de madera pre-tratada, fibras na
turales, sintéticas y semi-sintéticas, etc.

- El procedimiento puede realizarse en discontinuo o en continuo, por ejemplo, en tubos
5. de polimerización o en torres de polimerización provistos de dispositivos de descarga adecuados, tales como bombas de hilar o husillos, los cuales permiten fabricar directamente, según procedimientos que no -
10. constituyen un objeto de la presente invención, tubos, varillas, planchas, hojas y películas, tiras y cintas, etc., y también hilos destinados, por ejemplo, para la obtención de cuerdas para neumáticos.

- El procedimiento objeto de la pre
sente invención es indicado, además, para la produc-
15. ción de grandes bloques de poliamida, de cuerpos moldeados complicados según los métodos del moldeo por colada en moldes, del moldeo por colada centrífuga o del rotomodelado, para la fabricación de cuerpos moldeados expandidos, de recubrimientos poliamídicos re
20. sistentes a la corrosión, para la obtención de capas y revestimientos intermedios viscoso-elásticos y para encolar, juntar y forrar y recubrir los materiales convencionales. Existe asimismo la posibilidad de -
25. granular las poliamidas obtenidas y elaborarlas entonces según los procedimientos usuales, por ejemplo por inyección, extrusión o hilatura.

- En cuanto a los activadores cuyo empleo constituye un objeto de la presente invención, se trata de compuestos sobre los cuales no existen -
30. publicaciones, por cuyo motivo se describe a continua



ción la preparación de la N,N-difenilcarbamoilcapro-
lactama:

5. 463 g (2 moles) de cloruro dife-
nilcarbámico se disuelven en caliente en 600 ml de -
tolueno. A esta disolución calentada a reflujo, se
añade lentamente una mezcla de 226 g (2 moles) de ca
prolactama seca y 202 g (2 moles) de trietilamina -
destilada sobre hidróxido de potasio, en 200 ml de -
tolueno seco. A continuación, se calienta el conjun
10. to por otras 6-10 horas a reflujo, se separa, por -
filtración en caliente, el clorhidrato precipitado -
de la base terciaria y se lava el residuo repetidas
veces con tolueno caliente.

15. El filtrado se concentra en el va
cio y el residuo se lava primero cuidadosamente con
agua destilada fría, luego con una disolución de so-
sa al 5 por 100 y, a continuación, otra vez con agua
destilada. Las últimas trazas de cloruro difenilcar
bámico sin convertir adheridas eventualmente al pro-
20. ducto, son fáciles de eliminar mediante un lavado re
petido con ciclohexano caliente.

Después de la recristalización en
alcohol, se obtienen cristales incoloros, cuyo punto
de fusión está comprendido entre 148 y 149°C.

25. Según un procedimiento análogo, -
se puede preparar el correspondiente compuesto de -
la lactama caprílica, que funde a 161°C.

Las partes y tantos por ciento in
dicados en los siguientes ejemplos se refieren al pe
30. so.

17 ENE 1968

Ejemplo 1:

5. 43 partes de caprolactama y 7 partes de una disolución al 17% de sodio-caprolactama - en caprolactama se unen por fusión y se mezclan luego íntimamente, a 120°C, con una disolución de 3 partes de N,N-difenilcarbamoilcaprolactama en 48,1 partes de caprolactama. La mezcla empieza entonces a polimerizar. Al cabo de 1 minuto y 30 segundos, se presenta en estado líquido-viscoso, y al cabo de 2 minutos, en forma sólida. La temperatura de la mezcla sube, al cabo de 2 minutos, a 170°C. El contenido en extracto del polímero obtenido asciende al 4,3%. Su valor K es muy elevado; en ácido sulfúrico al 96%, el polímero ya no se disuelve completamente. En la
- 10.
15. tabla 1 se indican las propiedades mecánicas del polímero obtenido.

Ejemplo 2.

- Los materiales de partida señalados en el ejemplo 1, se mezclan íntimamente a 150°C.
20. Al cabo de 21 segundos, la mezcla se presenta en estado líquido-viscoso, y al cabo de 1 minuto y 24 segundos, en forma sólida.

Ejemplo 3.

25. 45 partes de caprolactama y 4 partes de una disolución al 17% de sodio-caprolactama - en caprolactama se unen por fusión y se mezclan luego íntimamente, a 120°C, con una disolución de 1,5 partes de N,N-difenil-carbamoilcaprolactama en 38,4 partes de caprolactama. La mezcla empieza en seguida a polimerizar. Al cabo de 3 minutos y 3 segundos,
- 30.



se presenta en estado líquido-viscoso, y al cabo de 4 minutos y 45 segundos, en forma sólida. Transcurrido un espacio de tiempo de 4 minutos y 24 segundos, la temperatura de la mezcla sube a 170°C. El contenido en extracto del polímero así obtenido asciende al 4,3%.

Ejemplo 4.

43 partes de caprolactama y 7 partes de una disolución al 17% de sodio-caprolactama en caprolactama se unen por fusión y se mezclan luego íntimamente, a 120°C, con una disolución de 3,2 partes de N,N-difenil-carbamoil-capril-lactama en 48,1 partes de caprolactama. La mezcla empieza en seguida a polimerizar. Al cabo de 1 minuto y 10 segundos, se presenta en estado líquido-viscoso, y al cabo de 1 minuto y 36 segundos, en estado sólido. Después de 1 minuto y 36 segundos, la temperatura de la mezcla sube a 170°C. El polímero así obtenido posee un contenido en extracto del 4,4% y un valor K muy elevado; en ácido sulfúrico al 96%, ya no se disuelve completamente. Las propiedades mecánicas de este polímero se indican en la tabla 1.

Ejemplo 5.

45 partes de caprolactama y 4 partes de una disolución al 17% de sodio-caprolactama se unen por fusión y se mezclan luego íntimamente, a 120°C, con una disolución de 1,6 partes de N,N-difenilcarbamoil-capril-lactama en 38,4 partes de caprolactama. La mezcla empieza en seguida a polimerizar. Al cabo de 2 minutos y 27 segundos, se presenta en estado líquido-viscoso, y al cabo de 3 minutos y 30 segundos,



en forma sólida. La temperatura de la mezcla sube a 170°C al cabo de 3 minutos y 21 segundos. El contenido en extracto del polímero obtenido asciende al 3,6%.

5.

T A B L A 1

Propiedades mecánicas de los polímeros descritos en los ejemplos 1 y 4:

	Polímero del ej. 1	Polímero del ej. 4
10.	1. Ensayo de tracción según DIN 53 455	
	a) Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	910 860
	b) Alargamiento (%)	10,3 33,4
15.	c) Módulo de elasticidad (kg/cm ²)	46.300 42.900
	2. Ensayo de resistencia al choque en probetas entalladas según DIN 53 453	
	a) Resistencia al choque con entalladura (kgcm/cm ²)	3,5 3,8
20.	3. Ensayo de dureza a la penetración según DIN 53 456	
	a) Dureza a la penetración al cabo de 10 segundos	1 657 1 608
	b) Dureza a la penetración al cabo de 60 segundos	1 619 1 566

25.

Ejemplo 6.

En 900 g de aceite de parafina anhidro se disuelven, a 140°C y bajo agitación, primero 91,1 g de caprolactama, luego 3 g de N,N-difenilcarbamoil-caprolactama y luego 7 g de una disolución

30.

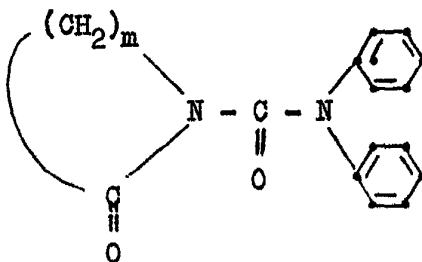


al 17% de sodio-caprolactama en caprolactama. Después de 4 horas de agitación y calentamiento a 140°C, se forma un precipitado granulado, el cual es separado por filtración, lavado con cloroformo y secado.

5. El valor K del producto así obtenido asciende a 104,5 (disolución al 0,25% en ácido sulfúrico concentrado, a 25°C).

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 Alemania con fecha 19 de enero de 1967, bajo el número B 90 790 IVd/39c, acogiéndose 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 PARA ACELERAR LA POLIMERIZACION ANIÓNICA DE LACTAMAS"; caracterizándose por lo siguiente:
25. 1ª.- Procedimiento para acelerar la polimerización aniónica de lactamas, en presencia de catalizadores de polimerización alcalinos y activadores, a 80 -200°C, caracterizado porque la citada polimerización se realiza en presencia de activadores
30. de fórmula general,



en la que m representa un número entre 2 y 11.

2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se realiza en presencia de disolventes inertes.

5. 3ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como activador, se emplea N,N-difenilcarbamoilcaprolactama.

10. 4ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como activador, se emplea N,N-difenilcarbamoilcapril-lactama.

5ª.- Procedimiento para acelerar la polimerización aniónica de lactamas; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

17 ENE. 1968

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK
AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
p. e. Firmado E. Hernández Ruiz