



1968

PATENTE DE INVENCION

Le A 11 090-Sp.

359328

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESPUMAS DE POLIAMIDA".-

-----

*Solicitante* FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana,  
residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

-----

La presente invención tiene por objeto un procedimiento para la obtención de espumas de poliamida uniformes y de poros finos, mediante adición de reguladores de poros.

Ya se conoce que los copolímeros en bloque de organosiloxanoalquileo se pueden utilizar como reguladores de po-

5.

19 OCT



- ros en la preparación de espumas de poliuretano. Muchos de éstos productos son inestables al aire y se hidrolizan parcialmente bajo la influencia de la humedad atmosférica a temperaturas tan bajas como la temperatura ambiente. En la preparación
5. de espumas de poliamida a partir de lactamas mediante polimerización iónica activada, son inevitables las temperaturas superiores a 140°C. En una serie de sistemas catalizador - activador, el espumado se efectúa ya a temperaturas que oscilan alrededor de los 200°C. Para obtener el anión lactama, el cual inicia la
10. polimerización, el producto de reacción deberá ser básico. Por lo tanto, no es de esperar que los polímeros en bloque de organosiloxanoxilquileno sean estables bajo las condiciones de la polimerización iónica.

- Se ha descubierto ahora sorprendentemente que la adición
15. de pequeñas cantidades de copolímeros en bloque de organosiloxanoxilquileno durante la polimerización iónica de lactamas, en presencia de activadores y catalizadores, bajo espumado, reduce considerablemente el tamaño de poro de las espumas de poliamida resultantes y unifica la distribución del tamaño de
20. poro. Cuando se emplean bases fuertes como catalizadores, tales como, por ejemplo, lactama sódica o borohidruro sódico, la polimerización se perturba a concentraciones superiores a 0,3 % en peso. Las concentraciones preferentes se encuentran entre 0,005 y 0,1 % en peso cuando las bases fuertes se encuentran presentes como catalizadores. En presencia de bases débiles tales como,
25. por ejemplo, las sales alcalinas de ácidos carboxílicos, se pueden emplear también concentraciones más elevadas, por ejemplo, cantidades de hasta un 5 % en peso.

- Los copolímeros en bloque de organosiloxanoxilquileno,
30. que son adecuados para utilizarse en el procedimiento según la

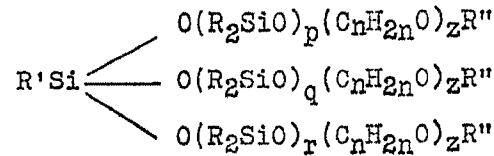
19 00



presente invención, como reguladores de poros son, por ejemplo, aquellos que se describen en la patente británica 923.403.

Especialmente adecuados son los compuestos de fórmula general:

5.



en la que R y R' significan restos hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos con 1 hasta 8 átomos de carbono que, en caso dado, tienen uno o varios grupos funcionales y que pueden estar sustituidos por halógeno, R'' significa hidrógeno

10.

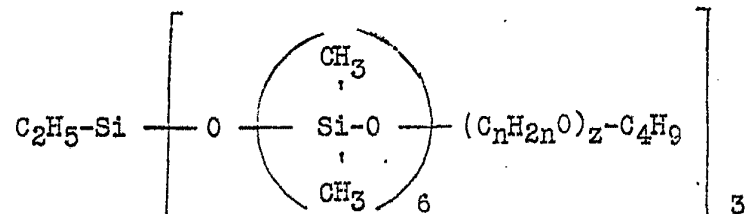
o un resto hidrocarburo alifático, cicloalifático o aromático con 1 - 8 átomos de carbono que contienen uno o varios grupos funcionales que pueden estar sustituidos por halógeno y p, q y r significan un número de 2 hasta 15 y (C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>O)<sub>z</sub> representa un bloque polioxialquileno con 10 - 50 unidades de oxialquileno, por ejemplo, un bloque de polioxipropilano y polioxibutileno.

15.

Preferentemente, (C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>O)<sub>z</sub> es una mezcla de unidades de oxietileno y oxipropileno con aproximadamente 17 - 19 unidades de oxietileno y 11 - 15 unidades de oxipropileno.

20.

Preferentemente, p, q y r tienen cada una un valor de 6. Se da preferencia, como regulador de poros según la presente invención, a un compuesto de fórmula





en la que  $(C_nH_{2n}O)_z$  significa 17 unidades de oxietileno y 15 unidades de oxipropileno.

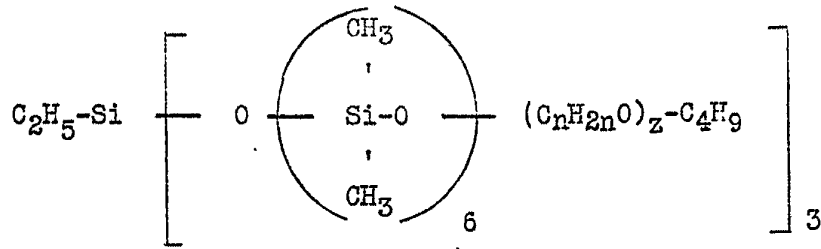
- Los copolímeros en bloque de organosiloxanoalquileno se pueden agregar en el así llamado espumado de recipiente único, es decir, los componentes se calientan juntos a las temperaturas de reacción, poco antes de la polimerización.
5. Pero también se pueden incorporar en las mezclas de espumado, que se emplean después de un largo almacenamiento. Cuando se espuma según el procedimiento de dos recipientes, es conveniente agregar el regulador de poros o bien a la fusión de activador-lactama o bien a la fusión de catalizador-lactama.
- 10.

- Como activadores para la polimerización iónica se pueden emplear los siguientes compuestos: N-acil-lactamas tales como N-acetilcaprolactama y N-carboalcoxicaprolactama, los isocianatos, tales como el hexametilendiisocianato y fenil-isocianato y los productos de adición de isocianato a lactamas, tales como la hexametilén-6-bis-carbamidocaprolactama, preferentemente compuestos de isocianato o donadores de isocianato.
- 15.

- Como agente de espumado o expansión se puede emplear un exceso de isocianato o de un compuesto que volatice a la temperatura de reacción, tal como dioxano, o de un producto que ceda tales gases, tales como azidas.
- 20.

Ejemplo 1

- Una mezcla de 70 g de caprolactama, 4 g de hexametilendiisocianato, 0,03 g de un copolímero en bloque de organosiloxanoalquileno de fórmula:
- 25.



en la que  $(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_z$  significa 17 unidades de oxietileno y 15 unidades de oxipropileno, se calienta a 200°C y agitando rápidamente se agrega a la citada mezcla una fusión de 30 g de caprolactama y 0,5 g de borohidruro sódico, que se mantiene a 80° hasta 100°C. El agitador se retira inmediatamente. Se forma una espuma de poliamida de poros finos.

5.

Ejemplo 2

Como en el ejemplo 1, pero se emplean 0,15 g del copolímero en bloque de organosiloxanoxialquileno. La polimerización no se inicia.

10.

Ejemplo 3

Una mezcla de 100 g de caprolactama, 4 g de hexametilendiisocianato y 0,75 g de formiato sódico y 0,03 g del copolímero en bloque de organosiloxanoxialquileno del ejemplo 1, se calienta bajo agitación a 200°C. Después de 2 minutos se forma una espuma de poros finos con una densidad de 0,25.

15.

Ejemplo 4

Como en el ejemplo 3, pero se emplean 0,15 g del copolímero en bloque de organosiloxanoxialquileno del ejemplo 1. Después de 2 1/2 minutos se forma una espuma de poliamida de poros finos de densidad 0,24. La espuma no se diferencia en tamaño de poro y uniformidad de la espuma preparada según el ejemplo 3.

20.



Ejemplo 5

Como en el ejemplo 1, pero sin que se use el copolímero en bloque organosiloxanoalquilenos. Se forma una espuma de poliamida de poros bastos de densidad 0,14.

5. El diámetro medio de poros de la espuma es aproximadamente 10 veces mayor que en el ejemplo 1 y mucho más irregular.

Ejemplo 6

Como en el ejemplo 3, pero sin que se use el copolímero en bloque de organosiloxanoalquilenos. La espuma que se forma tiene una densidad de 0,30. El diámetro medio de poros de la espuma de poliamida es unas 15 veces mayor que en el ejemplo 3. Además la espuma es poco uniforme.

N O T A

15. 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
20. presentada en Alemania con fecha y número siguientes: 20 de octubre de 1967, nº F 53 842 IVd/39c; acogiéndose por lo 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
25. Invención por 20 años en España sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE ESPUMAS DE POLIAMIDA; caracterizándose por lo siguiente:

- 1.- Procedimiento para la obtención de espumas de poliamida, uniformes y de tamaño de poro fino, mediante
30. polimerización iónica activada de lactamas, bajo espumado,



caracterizado porque la polimerización y el espumado se efectúan en presencia de copolímeros en bloque de organosiloxanoalquileo.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque a la mezcla de polimerización compuesta de lactama, activador y catalizador, se añade de un 0,005 a un 5 % en peso del citado copolímero en bloque de organosiloxanoalquileo.

10. 3.- Procedimiento para la obtención de espumas de poliámidas; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.

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

19 OCT. 1968

Madrid,

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

Dr. F. Hernández Ruiz