

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I. P. C.  
CLASE L. 08  
SUBCLASE G

PATENTE DE INVENCIÓN

Le A 11 946-Sp.

**375296**

*Memoria Descriptiva*

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE ESPUMAS  
DE POLIAMIDA.



*Solicitante*

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,  
entidad alemana, residente en :  
LEVERKUSEN-Bayerwerk, Alemania.

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de espumas de poliamida.

Ya se conoce que las espumas de poliamida se pueden obtener polimerizando lactamas en presencia de bases, tales como lactamas alcalinas, y un activador,

5.



375296

- tal como lactamas aciladas, en presencia de p. uctos formadores de gas o bien disociadores de gas, por ejemplo, azidas. También ha sido propuesto el introducir gases durante la polimerización, tales como por ejemplo, nitrógeno. En estos procedimientos se forman, sin embargo, por lo general espumas muy heterogéneas y de poros gruesos. Debido al breve tiempo de polimerización, tales procedimientos son difíciles de reproducir.
- 5.
- También se conoce que las espumas de poliamida se pueden obtener calentando con agitación mezclas capaces de espumar, tal y como se describieron en la patente US 3 382 195, patente británica 1 112 515 y patente belga 701 945, así como según una proposición anterior (Sol. de patente P 17 20 735.1). Según otra proposición anterior se emplea en este caso un sistema de aparatos que se compone de una caldera de fusión, una bomba y una cámara de reacción provista de un agitador.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

Se ha descubierto ahora un procedimiento para la obtención de espumas de poliamida de lactamas con ayuda de la polimerización iónica activada que se carag

375296

11 FEB 1951



5. teriza porque en la mezcla, capaz de polimerización de lactama fundida, catalizador básico y un activador bajo presión, se disuelve un gas y la masa de reacción se descomprime a la temperatura de polimerización y a continuación se termina de polimerizar en un molde.

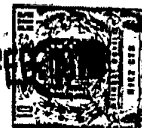
10. Se ha descubierto que la turbulencia, extraordinariamente importante para la obtención de espumas de poros finos, se puede lograr si la mezcla de polimerización se satura bajo presión con un gas y se descomprime durante la polimerización previa, efectuándose la polimerización previa preferentemente en tubos con un

15. diámetro relativamente pequeño. Se suprimen así, de este modo, tanto la agitación como el transporte a través de la bomba. El gas cumple tres funciones: transporte del producto a reaccionar, generación de la turbulencia durante la polimerización previa por la descompresión y la formación de burbujas que ésto implica y la de propulsor para la espuma. La turbulencia crece con el aumento de la velocidad de flujo unido a la dilatación.

20. Es conveniente si las dimensiones del tubo de reacción se seleccionan de manera que se superen velocidades de flujo de 0,5 m/seg.

25. Una ventaja esencial del procedimiento, según la presente invención, en comparación con los procedimientos conocidos de introducir y agitar nitrógeno en la fusión de la lactama es que se forma una espuma de poros extraordinariamente finos. Además, este proceso se puede reproducir con toda exactitud.

30. El procedimiento se realiza saturando con un gas bajo presión una mezcla adecuada para la polimeri-



- zación iónica estable a la temperatura de fusión de la lactama, compuesta de lactama, de un catalizador básico y de un activador a una temperatura justo por encima del punto de fusión de la lactama. A través de una
5. válvula en el fondo se impulsa el líquido por la presión del gas hacia un tubo calentado en el que se inicia la polimerización previa. Por la rápida caída de presión se forman burbujas finas que producen una elevada turbulencia durante la polimerización previa. La
10. mezcla de reacción fluye entonces en un molde calentado o aislado donde termina de polimerizar la masa con formación de espuma.

- La temperatura de la mezcla de reacción puede encontrarse en la zona de 70 a 110°C; preferentemente se trabaja a una temperatura ligeramente por encima del punto de fusión de la lactama.
- 15.

- Fundamentalmente se pueden emplear para el procedimiento de la presente invención todas las mezclas iónicamente polimerizables de lactama, activador y catalizador que a la temperatura de fusión son estables durante un período de tiempo determinado y que al calentar a temperaturas más elevadas terminan de polimerizar con rapidez. Ejemplos de tales lactamas son la
20.  $\epsilon$ -caprolactama y la laurilactama, especialmente adecuada es la  $\epsilon$ -caprolactama. Como activadores se pueden emplear las lactamas N-aciladas conocidas, tales como la
25. lactama acetilica y los productos de adición de isocianatos con lactamas. Para la espumación se pueden emplear también los catalizadores básicos usuales, tales como
30. las lactamas alcalinas o los productos de los cuales se

- 5 -  
375296



forman sales, especialmente también las bases más débiles, tales como las sales alcalinas o alcalino-térreas de los ácidos carboxílicos que conducen a mezclas estabilizadas.

5. Especialmente adecuadas son, sin embargo, aquellas mezclas de polimerización en las cuales se emplea un isocianato en cantidades tales que actúe, tanto como espumante como propulsor, es decir, el isocianato se emplea preferentemente en una cantidad de
  10. 1 mol-% como mínimo, referido a la lactama, siendo la proporción molar entre isocianato y compuesto alcalino o alcalino-térreo básico preferentemente superior a 5:1. Cuando se emplean poliisocianatos, tales como hexametildisocianato, 4,4'-difenilmetandisocianato
  15. y toluilendisocianato se forman por disociación de dióxido de carbono policarbodiimidas que se ramifican por unidades de isocianato. Esta reacción transcurre en el tubo de reacción anteriormente descrito en el que, debido a la descompresión simultánea, se presenta una formación de burbujas, que se refuerza por la formación
  20. química de dióxido de carbono. Se forma de esta manera, una elevada turbulencia que se aumenta más aún por la elevada velocidad de flujo. Debido a un cierto aumento de la viscosidad por la formación de policarbodiimida
  25. se forma una masa cremosa, relativamente estable, que después de salir del tubo de reacción termina de polimerizar con espumación en un molde previamente calentado o aislado.
- Como catalizadores son especialmente adecuados
30. las sales alcalinas de los ácidos carboxílicos,

375296

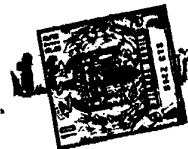


tales como el ácido fórmico, ya que las mezclas con tales catalizadores también son estables a la temperatura de fusión de la lactama.

- Según el procedimiento de la presente invención se puede emplear fundamentalmente cualquier gas que se disuelva en la lactama y sea inerte con relación a la mezcla. Cuando como catalizadores se emplean bases débiles, tales como sales alcalinas de ácidos carboxílicos es especialmente adecuado el dióxido de carbono.
5. Con bases más fuertes, tales como la lactama alquílica o borohidruro sódico, reacciona el dióxido de carbono. Esto se puede evitar empleando o bien un gas inerte tal como nitrógeno o saturando la fusión de lactama-activador con dióxido de carbono y solo entonces mezclando en el tubo reactor con el catalizador. El catalizador se puede impulsar en el tubo de reacción con ayuda de un gas inerte.
- 10.
- 15.

- La densidad de la espuma se puede variar por la presión de saturación y por la selección de los gases con más o menos solubilidad en las lactamas. Según el procedimiento de la presente invención, se pueden preparar espumas con una densidad de 0,05 a 0,95 g/cm<sup>3</sup>, preferentemente de 0,1 a 0,7 g/cm<sup>3</sup>. En comparación con los procedimientos conocidos se pueden preparar con cantidades iguales de agente propulsor (por ejemplo, isocianatos) espumas de poliamida de peso específico menor, o se puede prescindir del empleo de agentes de propulsión adicionales. Las espumas de poliamida preparadas, según el procedimiento de la presente invención, se pueden emplear en todas partes donde, además de un buen
- 20.
- 25.
- 30.

-7-  
375296



efecto aislante, se exijan buenas propiedades térmicas y mecánicas.

EJEMPLO 1 -

5. Una mezcla de 20 kg de caprolactama, 140 g de formiato de sodio y 20 g de gel de sílice según Stahl se calientan a 200°C hasta que se haya disuelto el formiato de sodio y agitando fuertemente se enfría a 70 - 80°C de manera que el formiato de sodio se precipite en forma finamente repartida. Se agregan 800 g  
10. de diisocianato de hexametileno y 20 g de polímero de bloque de poliéter de polisilicona como regulador de poros. La fusión se descostra a continuación con ayuda de un cilindro enfriador.

15. 6 kg de la mezcla preparada se funden con agitación en una caldera calentada con vapor de agua. Bajo una presión de 2 atmósferas de sobrepresión se satura la fusión a una temperatura entre 90 y 100°C con dióxido de carbono. Después se abre la válvula del fondo y la fusión fluye hacia un tubo de acero de 1,5 mm de diámetro y 1,50 m de longitud. Mediante una calefacción por resistencia eléctrica se mantienen 1,10 m del tubo a unos 200°C, los siguientes 0,40 m a 240°C. Con un flujo de 10 kg/hora se encuentra la temperatura de salida en unos 220°C. La fusión sale hacia un molde calentado  
20. a 210°C en el que polimeriza con espumación. Densidad de la espuma 0,23 g/cm<sup>3</sup>.

EJEMPLO 2 -

30. Como en el ejemplo 1; se satura la fusión con 5 atmósferas de sobrepresión de CO<sub>2</sub> en lugar de con 2 atmósferas de sobrepresión. Las espumas tienen una den-

idad de 0,12 g/cm<sup>3</sup>.

375296



EJEMPLO 3 -

5. Como en el ejemplo 1; se satura con 3 atmósferas de sobrepresión de nitrógeno, en lugar de con dióxido de carbono. Las espumas tienen una densidad de 0,28 g/cm<sup>3</sup>.

EJEMPLO 4 -

10. Como en el ejemplo 1; en la preparación de la mezcla espumable se emplean solamente 70 g de formiato de sodio y 150 g de diisocianato hexametilénico. La mezcla se satura con 1 atmósfera de sobrepresión de nitrógeno y se hace espumar como se ha descrito en el ejemplo 1. La densidad de las espumas es de 0,8 g/cm<sup>3</sup>.

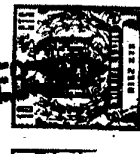
- N O T A -

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.
20. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania, con fecha 10 de enero de 1969, bajo el Nº P 19 01 031.2, 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 Invención, por 20 años en España:
25. PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESPUMAS DE POLIAMIDA; caracterizándose por lo siguiente:

30. 1ª.- Procedimiento para la obtención de espumas de poliamida, de lactamas, por polimerización iónica

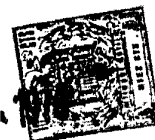
375296

11 FEB



- activada, caracterizado porque en la mezcla fundida, capaz de polimerización, de lactama, catalizador básico y un activador, se disuelve un gas bajo presión y la masa de reacción se descomprime a la temperatura de polimerización y a continuación se termina de polimerizar en un molde.
5. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el gas se disuelve a una temperatura ligeramente por encima de la temperatura de fusión de la lactama.
10. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la descompresión y el calentamiento a temperatura de polimerización se efectúa en un tubo a una velocidad de flujo superior a 0,5 m/seg.
15. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque los activadores y agentes de propulsión son diisocianatos.
20. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el catalizador básico es una sal alcalina de ácidos carboxílicos.
25. 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado porque el diisocianato es hexametilendiisocianato.
- 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado porque el diisocianato es difenilmetan-4,4'-diisocianato.
- 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado porque el diisocianato es toluilendiisocianato.
30. 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,

375<sup>10</sup>296 11 FEB. 1970



caracterizado porque el gas es dióxido de carbono.

10ª.- Procedimiento según la reivindicación

1ª, caracterizado porque el gas es nitrógeno.

11ª.- Procedimiento según la reivindicación

5. 4ª, caracterizado porque el isocianato orgánico se emplea en una cantidad de 1 mol-% como mínimo referido a la lactama.

12ª.- Procedimiento para la obtención de es-

10. pumas de poliamida; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 11 FEB. 1970

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY  
p. p. ~~Hernández Ruiz~~