

380222

PATENTE DE INVENCION

Le A 12 199-Sp.

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

380222



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ARTICULOS DE MOLDEO DE POLIAMIDAS A PARTIR DE LACTAMAS.

=====

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

=====

Este invención se relaciona con un procedimiento para la producción de artículos de moldeo de poliamidas mediante polimerización aniónica activada de lactamas en una máquina de moldeo por inyección con husillo, seguido por transformación o conformación.



Es conocido que las lactamas que contienen más de 5 átomos en el anillo pueden polimerizarse por calentamiento a temperaturas por encima de 130°C, en presencia de pequeñas cantidades de catalizadores alcalinos y activadores. Este procedimiento puede utilizarse para la producción de artículos de moldeo a partir de poliamidas cuando la polimerización de las lactamas se realiza en moldes calentados a la temperatura de polimerización. La ventaja de este procedimiento estriba en que es posible obtener artículos de moldeo a partir de poliamidas de peso molecular extremadamente elevado que no pueden obtenerse de otro modo. Los inconvenientes del procedimiento incluyen los largos tiempos de ciclo de las máquinas de moldeo por inyección, que hacen del procedimiento solamente económico para la producción de grandes artículos de moldeo, y el encogimiento o contracción durante la polimerización, que conduce a la formación de burbujas en el artículo de moldeo, particularmente en la producción de grandes artículos de moldeo.

La polimerización de lactamas para formar poliamidas en máquinas de moldeo por inyección con husillo implica varias dificultades. Se conoce ya que las lactamas pueden convertirse en poliamidas mediante polimerización aniónica activada en extruders. Si bien las lactamas pueden polimerizarse fácilmente en extruders de doble husillo, la polimerización de lactamas en extruders de husillo simple es afectada adversamente, sobre todo por el hecho de que, durante la polimerización, la inyección de poliamida se interrumpe con frecuencia por la descarga de lactama no polimerizada, especialmente cuando



el tiempo de residencia de las lactamas en el extruders esté limitado a velocidades de husillo relativamente altas, es decir, cuando el tiempo requerido para la polimerización es corto.

5. Incluso, se han previsto inconvenientes superiores en la polimerización de lactamas en máquinas de moldeo por inyección con husillo simple a causa de que estas difieren de los extruders con husillo simple en que los husillos se desplazan horizontalmente durante su funcionamiento.

10. Sorprendentemente, se ha descubierto ahora que las lactamas de \gg 5 átomos de carbono, pueden polimerizarse fácilmente en presencia de catalizadores y activadores, teniendo la precaución de tomar las medidas necesarias para asegurar que la lactama sea alimentada a la máquina de moldeo por inyección con husillo como un fundido mediante una fuerza, es decir, bajo el efecto de una presión externa.

15. La presente invención proporciona un procedimiento para la producción de artículos de moldeo de poliamidas mediante polimerización aniónica de lactamas acompañada por la transformación o conformación en una máquina de moldeo por inyección con husillo, en el que una mezcla polimerizable de una lactama, que contienen el menos 5 átomos de carbono, un catalizador básico y un activador, se alimenta a una máquina de moldeo por inyección con husillo a través de una abertura de alimentación de la misma y se polimeriza en el cilindro de inyección por encima de la temperatura de fusión de la poliamida formada, inyectándose la poliamida fundida ob-

20.

25.

30.



tenida en un molde en donde se enfría y del cual se libera posteriormente, en cuyo procedimiento la mezcla polimerizable se introduce en la zona de alimentación del husillo como un líquido bajo una presión de por lo menos 2 atmósferas, preferiblemente de 4 a 8 atmósferas, por medio de un generador de presión en el cual la mezcla polimerizable se introduce en forma sólida.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, la mezcla polimerizable se funde en el generador de presión mismo o bien en la abertura de alimentación inmediatamente precedente a la zona de alimentación del husillo, dependiendo del tipo de generador de presión usado. El mantenimiento de la presión en la zona especificada es de crucial importancia en cuanto a la aplicación práctica se refiere, a causa, primeramente de que proporciona la impulsión, a través del husillo de la máquina de moldeo por inyección y, secundariamente, porque evita que cualquier lactama no polimerizada abandone el cilindro de inyección.

El problema de alimentación de lactamas en las máquinas de moldeo por inyección con husillo es resuelto por el procedimiento según la invención. Las máquinas de moldeo por inyección con husillo normales solamente pueden aceptar y procesar materiales termoplásticos granulados. No pueden aceptar o procesar lactamas, por ejemplo caprolactama, que funden realmente en la abertura de alimentación de las máquinas de moldeo por inyección calientes. La razón de esto consiste en que solo las lactamas sólidas, granuladas o en polvo, pueden ser aceptadas y procesadas mediante husillos simples; los fundidos de lactamas no pueden aceptarse y procesarse debido a que



su viscosidad en fundido es demasiado baja. En el procedimiento de acuerdo con la invención, las lactamas se introducen en la máquina de moldeo por inyección con husillo bajo el efecto de presión externa. Los fundidos de lactamas de baja viscosidad se introducen también a lo largo del cilindro de la máquina de moldeo por inyección bajo el efecto de esta presión, calentándose a la temperatura de polimerización y polimerizándose. Por consiguiente, la producción de artículos de moldeo a partir de poliamidas obtenidas por la polimerización de lactamas, por ejemplo caprolactama, en máquinas de moldeo por inyección, solamente es posible por medio del procedimiento según la invención.

La presión requerida para alimentar las lactamas en las máquinas de moldeo por inyección y para impulsar los fundidos de lactamas en las máquinas de moldeo por inyección, puede generarse por medio de diferentes clases de generadores de presión. Los generadores de presión tales como estos, incluyen a los extruders de husillo simple y doble que impulsen a las lactamas a polimerizar como sólidos en la abertura de alimentación de las máquinas de moldeo por inyección, o extruders de pistón a través de los cuales las lactamas a polimerizar son forzadas a la abertura de alimentación de las máquinas de moldeo por inyección en forma de sólidos o de fundidos. Los fundidos de lactamas pueden introducirse también en las máquinas de moldeo por inyección por medio de bombas, por ejemplo bombas de engranajes. La impulsión de los fundidos de lactamas desde un recipiente de suministro



✓ e las máquinas de moldeo por inyección, para realizarse de una forma particularmente fácil bajo la presión de gases, convenientemente gases inertes, por ejemplo nitrógeno.

5. Cuando se empleen extruders de husillo y bombas de engranajes, resulte posible llenar continuamente las máquinas de moldeo por inyección con lactamas polimerizables.

10. El régimen en el cual las lactamas a polimerizar se alimentan a la máquina de moldeo por inyección, se encuentra gobernado por la intensidad de la presión bajo la cual se introduce la lactama en las máquinas de moldeo por inyección. Por consiguiente, resulte posible variar el tiempo disponible para la polimerización de la lactama mediante variación de la presión.

15. Una ventaja particular del procedimiento según la invención reside en que la mezcla de lactamas a polimerizar, que contiene un activador y un catalizador, pueden utilizarse en forma de un fundido o incluso en fase sólida. Resulta particularmente fácil y conveniente utilizar mezclas de lactamas polimerizables sólidas ya que estas mezclas son mucho más fáciles de almacenar que las que se encuentran en forma fundida.

20. La producción de mezclas sólidas polimerizables como estas a partir de lactamas, catalizadores y activadores, ya es conocida.

25. En el procedimiento según la invención, puede utilizarse cualquier lactama iónicamente polimerizable, por ejemplo, pirrolidona, caprolactama, caprilactama, lactama oenéntica, lactama del ácido ω -amino-undecánico y lactama láurica. La ξ -caprolactama puede emplearse con



una especial ventaja.

5. Como catalizadores, son particularmente adecuados los catalizadores básicos normalmente utilizados para la polimerización aniónica de lactamas, por ejemplo, alcoholatos de metales alcalinos, sales de metales alcalinos de ácidos carboxílicos y borohidruros de metales alcalinos. Los lactamatos de metales alcalinos, especialmente el lactamato sódico de la lactama particular a polimerizar, es especialmente adecuado.

10. Como activadores útiles en el procedimiento de la invención pueden emplearse cualquiera de los activadores normalmente usados para la polimerización iónica de lactamas. Los isocianatos y los compuestos que rinden isocianatos a temperaturas elevadas son particularmente adecuados. Los productos de adición de isocianatos con lactamas son especialmente preferidos.

15. EJEMPLO 1

20. La polimerización se realiza en una máquina de moldeo por inyección con husillo de 80 mm de diámetro con una longitud de 10 D, cuyo husillo es un husillo de tres zonas. A la abertura de alimentación se encuentra acoplado un extruders de doble husillo con husillo de 25 mm de diámetro y con una longitud de 12 D. El cilindro de la máquina de moldeo por inyección con husillo se calienta a 230°C. El husillo de la máquina de moldeo por inyección con husillo es empujado hasta la parada frontal. La boquilla de la máquina de moldeo por inyección descansa sobre el molde. El husillo de la máquina de moldeo por inyección gira a 80 rpm, mientras que los husillos del extruders de doble husillo giran a 40 rpm. Una mezcla poli.

25.

30.



- merizable sólida de ξ -caprolactame que contiene 0,35 % en peso de lactamato sódico y 1% en peso de ξ -caprolactame-N-carboxil-N'-fenilamida, se introduce en el extremo posterior del extruder de doble husillo. El extruder de doble husillo impulsa a la mezcla bajo una presión de 6 atmósferas en la abertura de alimentación de la máquina de moldeo por inyección en donde la mezcla funde. El fundido es tomado por el husillo de la máquina de moldeo por inyección bajo la presión ejercida por el extruder. Al mismo tiempo, el fundido se calienta a 230°C y se polimeriza. La poliamida viscosa formada se impulsa mediante el husillo al espacio que precede al extremo del husillo. Bajo la presión creada allí, el husillo se desplaza horizontalmente hasta que entra en contacto con un tope predeterminado.
5. Una vez que se ha alcanzado este tope, el husillo y los husillos dobles se detienen. La poliamida formada se fuerza al interior del molde mediante desplazamiento horizontal del husillo en su posición inicial o de partida. La poliamida solidifica en el moldeo bajo la presión continua ejercida por el husillo y después del próximo ciclo de alimentación, se libera del molde. El husillo y el doble husillo se ponen en marcha de nuevo, se toma la mezcla de lactama y se polimeriza a la poliamida. El artículo de moldeo de poliamida formado en el molde se inyecta al final de cada ciclo de alimentación y polimerización. El tiempo del ciclo requerido para producir artículos de moldeo con un peso de 450 g es de 1 a 1,5 minutos.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 2

30. La polimerización se realiza en la misma máquina de inyección y bajo idénticas condiciones de trabajo



- que en el ejemplo . El extruder de doble husillo se reemplaza por un extruder de pistón cuyo pistón puede subirse y bajarse hidráulicamente, La parte más inferior del cilindro del extruder de pistón se calienta convenientemente a 100°C. La mezcla sólida de lactama descrita en el ejemplo 1 se introduce lateralmente en el extruder de pistón por debajo del pistón elevado. El pistón se mueve descendientemente durante el ciclo de alimentación del husillo. A medida que este se mueve descendientemente, comprime a la lactama sólida la cual funde en la zona de alimentación de la máquina de moldeo por inyección con husillo y se impulsa bajo una presión de 6 a 8 atmosferas ejercida por el extruder de pistón en la máquina de moldeo por inyección, en la cual tiene lugar la polimerización. En otros aspectos, los artículos de moldeo de poliamidas se producen como en el ejemplo 1. El tiempo de ciclo requerido para producir artículo de moldeo con un peso de 450 g varia de 1 a 1,5 minutos, dependiendo de la presión ejercida por el extruder de pistón.

EJEMPLO 3

- La máquina de moldeo por inyección utilizada es la misma que la de los ejemplos anteriores. Debajo de la abertura de alimentación hay una bomba de engranajes por encima de la cual existe una tolva calentada cuya sección cilíndrica se calienta a 100°C. La mezcla polimerizable de ϵ -caprolactama, activador y catalizador se introduce en la tolva. La mezcla pasa al interior de la bomba de engranajes a medida que funde la lactama. La bomba de engranajes bombea el fundido al interior de la



- máquina de moldeo por inyección bajo una presión de 6 atmosferas. La bomba de engranajes opere solamente cuando gire el husillo, es decir, solo durante el ciclo de alimentación y polimerización. Los artículos de moldeo de poliamida se producen al igual que en el ejemplo 1.
- 5.

NOTA

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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 el número y fecha siguiente: P 19 27 922.2 de 31 de mayo de 1.969, escogiéndose 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 una Patente de Invención por 20 años, sobre:
10. PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ARTICULOS DE MOLDEO DE POLIAMIDAS A PARTIR DE LACTAMAS; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1.- Procedimiento para la producción de artículos de moldeo de poliamidas a partir de lactamas, caracterizado porque una mezcla polimerizable de una lactama, un catalizador básico y un activador, se introduce a una presión de por lo menos 2 atmosferas, bajo la influencia de un generador de presión, a través de una abertura de alimentación, a la zona de alimentación de una máquina de moldeo por inyección con husillo, polimerizándose en la misma para formar una poliamida a una tempe-
- 20.

25.

30.



temperatura superior a la temperatura de fusión de la poliamida, y forzándose el fundido de poliamida resultante al interior de un molde mediante la máquina de moldeo por inyección.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla polimerizable se introduce en el generador de presión en forma sólida.

10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, o 2, caracterizado porque la lactama tiene 5 o más átomos de carbono.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la lactama es caprolactama.

5.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la lactama es lactama láurica.

15. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla polimerizable se funde en la abertura de alimentación inmediatamente antes de la zona de alimentación del husillo.

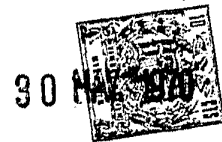
20. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el generador de presión es un extruder de husillo.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el generador de presión es una bomba de engranajes.

25. 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el generador de presión es una bomba de pistón.

30. 10.- Procedimiento para la producción de artículos de moldeo de poliamidas a partir de lactamas; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente

- 12 - 380222



Memoria.

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid. 30 MAY. 1970

FARBENFABRIKEN BAYER AGTIEGENGESELLSCHAFT.

SOMEZ ACEO Y MODER
De la Empresa, S. de Representación

A large, handwritten signature or scribble in the bottom left corner of the page. It consists of several overlapping, fluid lines that form an abstract shape, possibly representing a name or initials.