

187406

PATENTE DE INVENCION

RD. 185

187406



MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento y aparato para la fabricación en
"continuo de superpoliamidas".

Solicitante:

SOCIÉTÉ RHODIACETA[®],

domiciliada en 21 Rue Jean Goujon,
Paris, Francia.

La presente invención tiene por objeto un procedimiento y aparato para la fabricación de superpoliamidas lineares sintéticas y más especialmente se refiere a perfeccionamientos en el procedimiento para la fabricación en continuo de superpoliamidas lineares sintéticas.

5.

Hasta ahora, las superpoliamidas lineares sintéticas se han fabricado en escala industrial, por un procedimiento discontinuo. Un procedimiento discontinuo tal, necesita, sin embargo, la formación del polímero visco, su colada sobre una rueda refrigerada con agua, yendo seguida la trituración

10.



- en grano de la banda así formada, se le puesta en valor radio y después de una refusión para la operación de hilatura. Este modo de actuar lleva consigo evidentemente un número considerable de operaciones suplementarias si se le compara
15. con un procedimiento en continuo en el que el polímero fundido, preparado por un procedimiento tal, se hilaría inmediatamente. Además, el examen de las irregularidades presentes en el hilo superpoliamídico, ha revelado que los defectos más importantes se producen durante la refusión y la hilatura,
20. debido a la falta de control del equilibrio hidrolisis-oxidación y de las reacciones de degradación que intervienen. Se puede comprender con facilidad que un procedimiento de polimerización en continuo ofrece una posibilidad excelente de mejorar la calidad del hilo suprimiendo la
25. operación de refusión, lo cual permite un control exacto de la evolución térmica del polímero.
- En la patente francesa n° 922.945 depositada con fecha 26 de febrero de 1946, se describe un procedimiento en continuo. Este procedimiento consiste en hacer pasar
30. de modo continuo a través de un tubo largo, cuyas diferentes partes pueden mantenerse a distintas presiones y temperaturas, una solución acuosa de una sal diaminodiácida a una presión superior a la presión atmosférica y a una temperatura que permite la formación de la amida. Las condiciones iniciales,
35. temperatura presión son tales que se impide la formación de vapor y el caudal de la solución es tal que la mayor parte de la sal se transforma en superpoliamida. Se pone entonces la masa de reacción a temperaturas apropiadas para producir grupos amidas y a una presión que permitan la formación
40. de vapor, efectuándose ésto con ayuda de por lo menos un

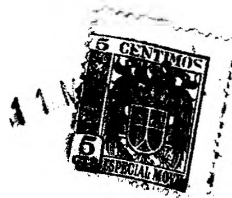


compartimiento auxiliar donde se elimina, de la composición de reacción, el agua en forma de vapor, hasta que la masa esté constituida esencialmente por superpoliamidas y hasta que la presión sea sensiblemente atmosférica.

45. En el aparato descrito en la patente francesa a que se ha hecho referencia anteriormente, se encuentran, sin embargo, partes en que la presión se reduce bruscamente lo cual dá lugar a un descenso importante e igualmente brusco de la temperatura que provoca, por rechazo, un aumento de las irregularidades en el polímero obtenido.
50. Además, en este procedimiento conocido, la temperatura de la masa de reacción disminuye bruscamente, cuando el rendimiento aumenta. Estas dificultades, pueden naturalmente evitarse aplicando localmente una calefacción suplementaria en el punto en que la presión se reduce bruscamente y donde se forma vapor, y manteniendo el sistema a una temperatura suficientemente elevada para compensar los cambios térmicos insuficientes sobre una gran parte del caudal. Estos factores llevan sin embargo consigo complicaciones evidentes en la instalación y en la puesta en práctica del sistema y perjudican en grado considerable su economía.

El objeto principal de la presente invención es introducir perfeccionamientos en el procedimiento y en la instalación para la fabricación en continuo de superpoliamidas, gracias a los cuales se evitan las dificultades a que antes nos hemos referido.

La invención abarca asimismo el procedimiento mediante el cual se evita en la fabricación en continuo de las superpoliamidas, una refrigeración perjudicial de la masa de reacción superpoliamídica, debida a un desprendimiento de



vapor.

El procedimiento objeto de la invención asegura igualmente y de modo continuo la eliminación del agua a partir de la mezcla agua-superpoliamida en circulación recalentada con relación a la presión atmosférica, de modo que se evacue el agua en fase de vapor y se obtenga la superpoliamida en estado de fusión.

También tiene la invención por objeto establecer un dispositivo reductor de presión, que opera en continuo, para efectuar una reducción de presión sobre una mezcla agua-superpoliamida, inicialmente a una presión superior a la presión atmosférica, de modo que se pueda aplicar calor suficiente para suministrar el calor latente de vaporización del agua, manteniendo a la vez fundida la superpoliamida a una temperatura eficaz. Otros objetos y ventajas de la invención resaltarán a continuación.

Lo anteriormente expuesto puede ejecutarse con la presente invención que, en resumen, consiste en hacer pasar una mezcla acuosa diamina-diácida que se ha concentrado y hecho reaccionar parcialmente a presión a la temperatura de reacción, a través de un tubo calentado de longitud conveniente y de preferencia, de forma circular, cuyo diámetro aumenta escalonadamente con relación al rendimiento, como se explicará con más detalle a continuación.

El tubo provoca una reducción gradual de la presión de la mezcla a consecuencia de la frotación líquida durante el paso a través del mismo. Esta reducción de presión permite al líquido volátil vaporizarse a la temperatura a que se trabaja, mientras que al mismo tiempo el calor latente necesario para la evaporación se suministra

80.



exteriormente, de modo que el polímero se mantiene en estado de fusión. Una mezcla binaria de vapor y polímero líquido sale del tubo. Entonces se puede calentar este polímero a temperaturas que permitan la formación de amidas a una presión

85. de vapor próxima a la presión atmosférica, como se ha descrito en la patente francesa nº 922.945 depositada el 26 de febrero de 1946 hasta que la polimerización se haya prácticamente completado. La superpoliamida fundida se puede entonces utilizar directamente para fabricar por los métodos habituales de hilatura

90. en estado de fusión o de colada, filamentos, fibras, películas, etc.

Es preferible que el tubo esté constituido por tres partes, y que cada una de ellas tenga un diámetro superior a la sección precedente; tal dispositivo vá representado en

95. el dibujo adjunto.

La fig. 1 representa esquemáticamente una instalación para efectuar la fabricación en continuo de las superpoliamidas lineares sintéticas utilizando los principios de esta invención.

100. La fig. 2 es un gráfico, que representa las condiciones de marcha comparadas entre un tubo de diámetro que vá aumentando escalonadamente y de un tubo de diámetro uniforme.

Sin embargo, debe sobrentenderse que el tubo puede tener cualquier número deseado de secciones; el número

105. óptimo en cada caso depende, naturalmente en gran parte de la proporción en agua de la mezcla de reacción, de la temperatura de reacción o del intervalo de temperatura a observar y del rendimiento. Cuando sea necesario poder operar de modo conveniente con un tubo único de gran capacidad, pueden unirse

110. dos o varios tubos análogos en paralelo.



Utilizando, por ejemplo, un tubo de 3 secciones, las dimensiones del tubo por donde circula el líquido pueden predeterminarse con ayuda de las ecuaciones siguientes:

115. (1) -
$$D_a^{1,6} = 0,084 \frac{L_o^{1/2} W^{1/2}}{\Delta p}$$
 (considerando el descenso de presión).

en la que:

D_a = el diámetro interno medio de los tubos, valuado en cm. basado sobre la superficie interna del tubo.

120.
$$D_a = \frac{L_1 D_1 + L_2 D_2 + L_3 D_3}{L_o}$$

en la que D_1 , D_2 y D_3 son los diámetros internos individuales en cm. de las tres secciones del tubo de paso.

L_o = la longitud total del tubo de paso en cm.

125. $L_o = L_1 + L_2 + L_3$ en la que L_1 , L_2 y L_3 son las longitudes individuales en cm. de las tres secciones.

W = el caudal de polímero en circulación en Kg./hora.

Δp = los descensos de presión en kg/cm².

Así, pues, ^{si se conoce} el caudal deseado y el descenso de presión

130. que el procedimiento exigirá, en condiciones normales, será suficiente elegir una longitud de tubo conveniente L_o (basada en la primera aproximación sobre consideraciones de concepción de la instalación) y resolver la ecuación (1) para tener el diámetro D_a . Para comprobar el valor elegido

135. de L_o , los números hallados u obtenidos a partir de la ecuación (1) son sustituidos en la ecuación (2).

(2) -
$$T = 0,184 \frac{L_o^2}{D_a^2 W}$$
 (considerando el tiempo de paso del polímero)

donde: T = el factor tiempo del paso del polímero.

140. Si el valor elegido para L_o es aproximadamente

el correcto T deberá ser por lo menos igual a 1 y , de preferencia, del orden de 1 a 3. Si el valor no es de este orden, se deberá utilizar evidentemente un valor más aproximado para L_0 hasta que se satisfaga esta condición.

145.

Para un control suplementario de L_0 se deberá utilizar la ecuación (3) calculando la diferencia de temperatura Δt que deberá ser una diferencia de temperatura razonable, basada sobre consideraciones mecánicas y habitualmente del orden de 30 a 50° C.

150.

$$(3) - \Delta t = 342 \frac{W}{L_0 D_a} \quad (\text{considerando los cambios térmicos.})$$

en la que:

Δt = el logaritmo de la diferencia de temperatura media entre el vehículo de calefacción y la temperatura del polímero, a la entrada y a la salida en ° C.

155.

Si no se obtiene un valor correcto ya sea de T, o ya sea de Δt , se debe elegir otro valor de la longitud total del tubo y calcular de nuevo.

160.

Cuando se han determinado valores convenientes para L_0 y D_a , se obtienen las longitudes y diámetros individuales de las tres secciones del tubo, a partir de la definición de L_0 y D_a dadas las relaciones (4) y (5), siguientes:

$$(4) - L_1 / L_2 / L_3 = 2 / 1 / 1$$

$$(5) - D_1 X / D_2 / D_3 = 1 / 2 / 3.$$

165.

Por medio de este método se puede calcular fácilmente por aproximación un tubo capaz de transportar una cantidad cualquiera deseada de un producto viscoso que contenga de 10 a 15% de un compuesto volátil. Deberá tenerse en cuenta, naturalmente, ^{si} que/hay presente una cantidad mayor o menor de un compuesto volátil la capacidad de un tubo dado deberá

170.



- reducirse o aumentarse en consecuencia por un factor notable, puesto que el calor de evaporación necesario y el volumen de vapor formado son los factores principales que influyen en la capacidad. Sin embargo, se puede obtener con facilidad una relación correcta para determinar la capacidad basándose sobre el aumento de volumen calculable fácilmente y del calor necesario. Por lo general, se puede decir que la capacidad es inversamente proporcional a la cantidad de agua presente. En otros terminos, si la mezcla contiene dos veces la cantidad de agua normal, un tubo dado, no podrá pues, rendir más que la mitad de la cantidad normal de polímero.
- 175.
- 180.

- Es evidente que se puede fabricar un tubo de paso utilizable entre una diferencia de dos presiones elegidas de acuerdo con el presente procedimiento. En la producción de superpoliamidas, las presiones útiles están comprendidas entre 35 kgs./cm² y la presión atmosférica. La temperatura óptima a la que puede utilizarse el tubo, varía con las características de la superpoliamida que se haya de preparar. De un modo general, se puede decir que las temperaturas útiles pueden variar de 220° C. a 320° C., siendo las temperaturas preferentes entre 250° y 300° C.
- 185.
- 190.

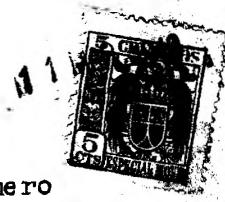
- Las isopoliamidas e interpoliamidas que tienen una viscosidad intrínseca comprendida entre 0,5 y 2,0 límites que permiten la formación de filamentos, pueden prepararse fácilmente utilizando el procedimiento y aparato según la presente invención.
- 195.

- La ejecución de este invento del modo preferente va ilustrada en el Ejemplo siguiente, refiriéndose a la Fig. 1 del dibujo adjunto, en el que las cifras utilizadas para designar los diferentes elementos corresponden a las mismas
- 200.



cifras y elementos mencionados en la descripción siguiente.
Las partes y los porcentajes son en peso, salvo indicación en contrario.

- El aparato típico consiste en un tubo de paso 4 formado por un tubo de acero inoxidable de tres secciones en serie, dispuestas del modo siguiente:
- 1 tubo de 3 m. de longitud y 3,2 mm. de diámetro interno.
 - 1 " " 1,5 m. " " 6,4 mm. " " "
 - 1 " " 1,5 m. " " 9,6 mm. " " "
210. Una solución acuosa de 47% de sal de adipato de hexametilendiamonio llega por 1 al polimerizador evaporador 2 (calentado mediante introducción por 3 de vapor de Dowtherm "A", mezcla comercial de 26,5 % de difenilo y 73,5 % de óxido de difenilo) y una vez calentada, el vapor se desprende por 4, hasta que la temperatura alcanza 230° C. a una presión de 17,6 kilogramos/cm². La solución de superpoliamida parcialmente formada que contiene un 14% de agua es impulsada a través de un tubo de escape 5 calentado por introducción en 6 de Dowtherm (290° C.) al que se
215. suministra el calor destinado a compensar el calor latente de evaporación del agua, cuando escapa debido a la distribución de la presión durante el paso a través del tubo, y al mismo tiempo destinado a aumentar gradualmente la temperatura del polímero efluyente a una presión próxima sensiblemente a la
220. presión atmosférica. La mezcla binaria vapor-superpoliamida, pasa después al acabador 7 calentado a 275° C. por el vapor de Dowtherm, donde se elimina el vapor de agua en la atmósfera en 8. El polímero pasa a través del acabador, a la presión atmosférica durante 1 hora aproximadamente; eliminando gradual-
225. mente el agua de reacción hasta que la masa de reacción
- 230.



consiste esencialmente en superpoliamidas. El polímero formado se evacua por 9, en una proporción de unos 3,6 kg./h. Una muestra de polímero preparado por este procedimiento tiene una viscosidad intrínseca de 0,9. La figura 2 representa un

235. diagrama de caudal para este tipo de tubo escalonado.

En este diagrama se ha señalado en abscisas la velocidad de paso expresada en gr.min. y en ordenadas la temperatura del polímero expresada en grados C. En los ensayos correspondientes a las curvas 1 y 3, se ha utilizado según la

240. invención un tubo escalonado de tres diámetros respectivamente:

- 3m. de 3,2 mm. de diámetro interior
- 1,5 m. de 6,4 mm. " " "
- 1,5 m. de 9,6 mm. " " "

245. En el ensayo comparativo correspondiente a la curva 2 el tubo utilizado era de diámetro uniforme 3,2 mm. (interior) longitud 6 m. En todos los ensayos el polímero entra a 230° C. y 17,5 kg./cm². En los ensayos correspondientes a las curvas marcadas A la temperatura en la camisa del tubo de escape

250. era de 290° C. en el ensayo representado por la curva marcada B la temperatura de la camisa de paso es de 275° C.

El tubo que queda descrito, se sobrentiende que tiene especial aplicación en un procedimiento de polimerización en continuo. Sin embargo, es evidente que se puede utilizar

255. igualmente con resultados muy satisfactorios, en los casos en que se desée efectuar las reacciones de evaporación de un modo discontinuo, y como es natural la invención abarca también semejante empleo.

Aun cuando el aparato que se ha descrito está construido

260. preferentemente de acero inoxidable pueden, como es natural,



emplearse otros materiales. Los factores que determinan la elección de la materia prima son: la resistencia a la corrosión, la ausencia de productos nocivos, propiedades aceptables de compensación térmica y una resistencia elevada a las temperaturas y presiones que intervengan.

265. En la utilización del procedimiento y de la instalación según la presente invención, la presión sobre un producto polimerizado puede reducirse y cualquier producto volátil vaporizado sin refrigeración del producto polimerizado por debajo de su punto de solidificación. Esta condición es especialmente ventajosa, puesto que cualquier dispositivo que permita una reducción rápida de la presión tendrá por consecuencia un descenso de la temperatura durante la evaporación que provoque ordinariamente la solidificación del

270. producto polimerizado fundido. Por el procedimiento en una sola fase que consiste en reducir de modo sensiblemente uniforme y gradual, la presión y al mismo tiempo suministrar calor, el producto volátil se evapora y se separa mientras que se calienta el producto fundido a cualquier temperatura deseada.

280.

N O T A

285. 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 patente presentada en los Estados Unidos de America, con fecha 12 de mayo de 1948 bajo el nº 24.535 acogándose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye

290.

la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente



de Invención por veinte años en España: "Procedimiento y aparato para la fabricación en continuo de superpoliamidas"; caracterizándose por lo siguiente:

295. 1^a.- Procedimiento y aparato para la fabricación en continuo de superpoliamidas caracterizándose porque se hace pasar una mezcla acuosa diamino-diácida que se ha concentrado y ha reaccionado parcialmente a presión a la temperatura de reacción, a través de un recinto o recipiente calentado, de longitud conveniente y de sección transversal aumentando por escalonado en el sentido del caudal de la mezcla.

300. 2^a.- Procedimiento y aparato para la fabricación en continuo de superpoliamidas, según lo especificado en la reivindicación 1^a, caracterizándose porque el aparato consiste en un evaporador-polymerizador donde se inicia la policondensación y en un tubo de sección circular atravesado por unos soportes, unido por una parte al expresado polymerizador, y por otra parte, a un vaso de expansión a la presión atmosférica donde el polímero pasa y donde el vapor de agua termina de desprenderse, recibiendo el expresado tubo calor en cantidad que compensa el calor latente de evaporación del vapor de agua en la mezcla.

310. 3^a.- Procedimiento y aparato para la fabricación en continuo de superpoliamidas; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, e ilustrado en el adjunto dibujo.

315. Esta memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 11 de marzo de 1949.

SOCIÉTÉ RHODIACETA.

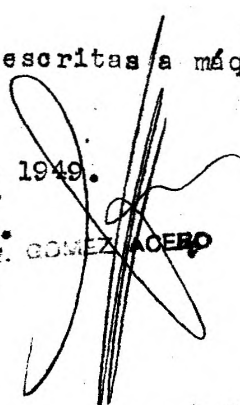
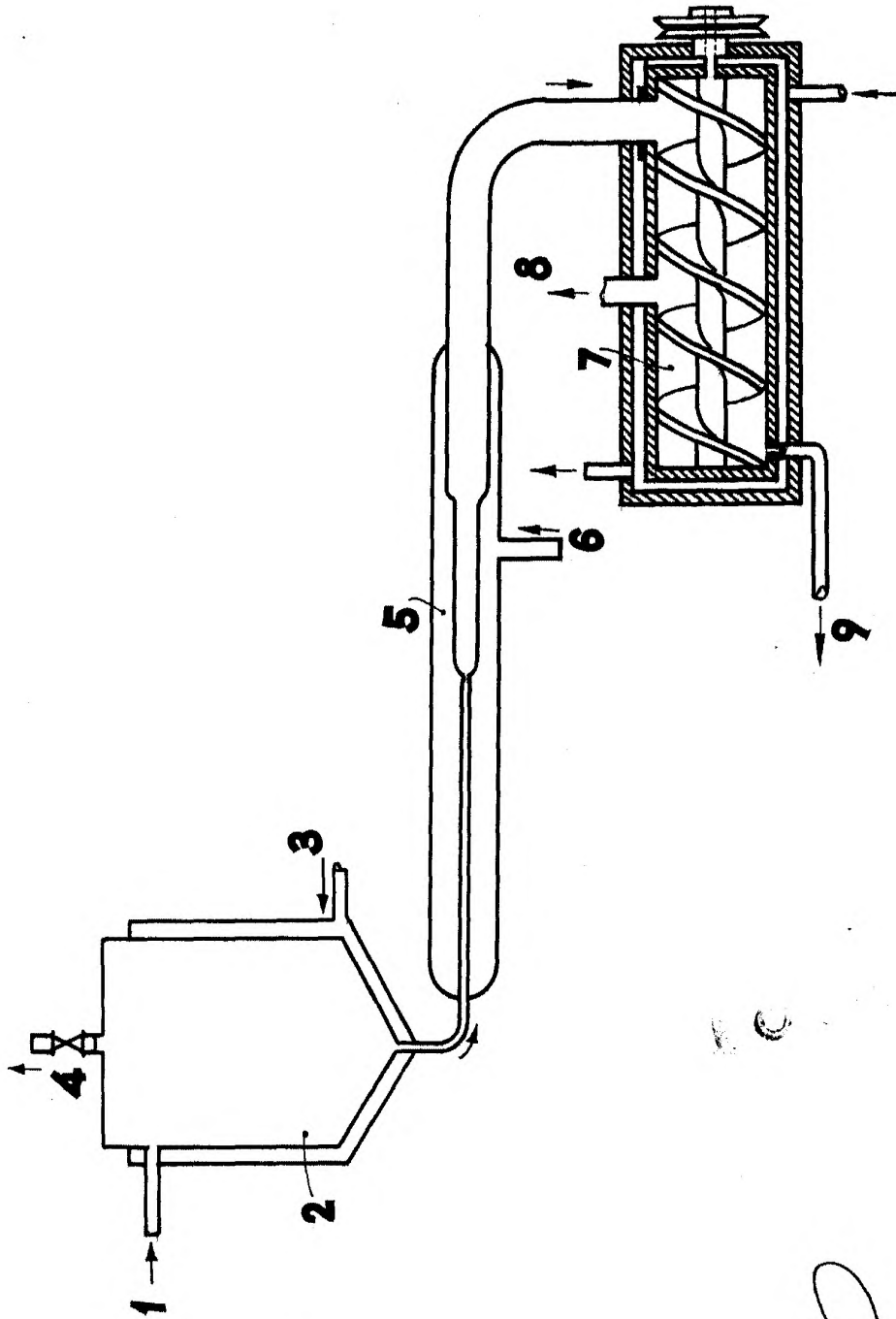
Por Poder de  GOMEZ ACERO



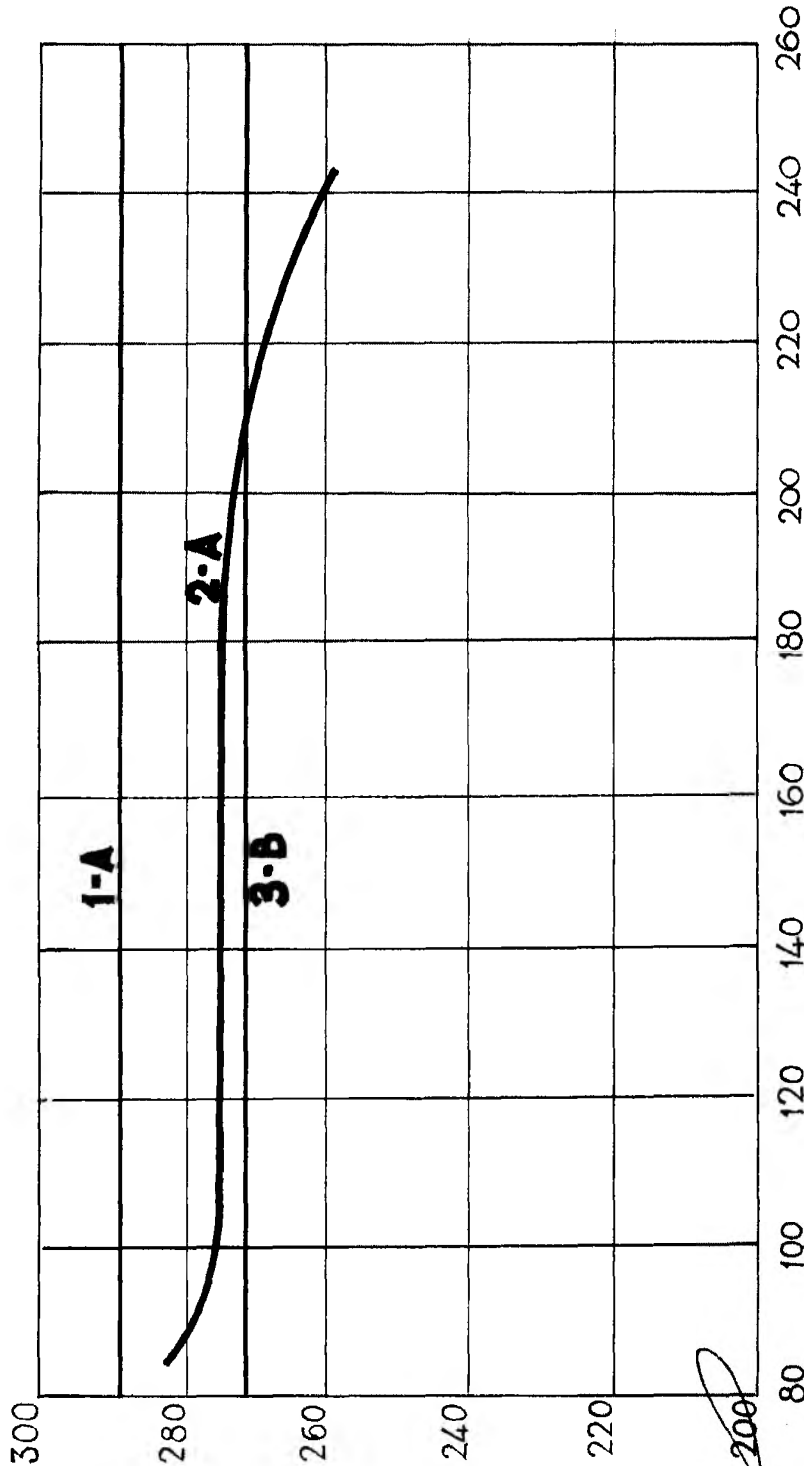
FIG. 1



MADRID 11 DE marzo
SOCIÉTÈ RHODIACETA.
P. P.

DE 1949

FIG. 2



MADRID 11 DE marzo
SOCIETE RHODIACETA.
P. P.

DE 929