

202509

15



202509

**MALA REPRODUCCION  
POR DEPECTO DEL ORIGINAL**

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a

la solicitud de

una PATENTE DE INTRODUCCION por DIEZ AÑOS en ESPAÑA

a favor de

Don FERNANDO SEGURA VIDAL, residente en MADRID, Fernán  
González -47,

por

» PROCEDIMIENTO DE UNA SOLA ETAPA PARA LA POLIMERIZACION  
DE CAPROLACTAMA A POLIAMIDA LINEAL DE PESO MOLECULAR  
ELEVADO »

Fuente de origen: Patente de Estados Unidos

nº 2.562.797.

////



Esta invención se refiere a la preparación de poliamidas lineales de peso molecular elevado por polimerización o condensación de caprolactama de fórmula



5

Uno de los principales objetos de la presente invención es dar un nuevo y mejorado método para la preparación de productos de policondensación macromoleculares a partir de caprolactama monómera. Un objeto ulterior de la invención es dar un método para la preparación de productos de condensación poliamídicos lineales de elevado peso molecular a partir de caprolactama en donde los productos poliméricos obtenidos se caracterizan por que son prácticamente incolores, o al menos por ser mucho más claros que el material de partida en los casos en donde por alguna razón, la caprolactama está apreciablemente coloreada.

10

15

La manera por la que se consiguen estos y otros objetos y rasgos de la invención aparecerán más completamente de la siguiente descripción de ella, en la que se hace referencia a procedimientos típicos y preferidos con el fin de indicar más completamente la naturaleza de la invención, sin entender, sin embargo, por ello limitada la invención.

20

Se conoce ya que los productos de policondensación macromoleculares del tipo poliamídico lineal se pueden hacer a partir de ácido formamidocaproico.

25

Una extensión de esta idea se encuentra en la patente holandesa nº 60.070, en donde el ácido formamidocaproico se prepara por calentamiento de la caprolactama con ácido fórmico y llevándole a la deseada condensación o polimerización, inmediatamente después, al continuar el calentamiento a elevada temperatura del ácido formamidocaproico así producido.

30

Es una característica del procedimiento de la patente

15 MAR 1953



35  
40  
45  
50  
55  
60

holandesa que no hay separación del ácido formamidocaproico. Del contenido completo de la declaración de la patente holandesa se deduce que el producto de condensación macromolecular se deriva del ácido formamidocaproico el cual se forma como producto intermedio. Aun cuando la patente holandesa contiene una exposición general para deducir que los reactivos iniciales no necesitan que se empleen en cantidades equivalentes y que pueden estar presentes en exceso otros reactivos (pág. 18, líneas 39-44), es sin duda por obvias razones el que se recomienda que se deben emplear cantidades aproximadamente equivalentes de reactivos puesto que, un mol de ácido fórmico se requiere para reaccionar con un mol de caprolactama. Así, los cinco ejemplos de la patente holandesa emplea 1,4, 1,0, 1,5, 1,1, y 1,1 moles de ácido fórmico por mol de caprolactama, respectivamente, requiriendo el ácido formamidocaproico un mol de cada uno de estos reactivos para su formación. Estas proporciones molares corresponden a apropiaciones en peso de 56,7%, 40,7%, 62,2%, 44,3% y 44,3% de ácido fórmico calculado sobre el peso de caprolactama.

Así pues, los ejemplos de la patente holandesa en los que, en general, se utiliza un pequeño o incluso un exceso molecular bastante grande de ácido fórmico así como en su reivindicación, nuestra que en primer lugar el fin de la patente es convertir completamente en ácido formamidocaproico toda la caprolactama que se utiliza para la polimerización y solamente entonces terminar, inmediatamente después, la polimerización del ácido formamidocaproico en una 2ª fase a una temperatura todavía más alta, pero en ningún caso sin aislamiento intermedio del ácido formamidocaproico.

Sin embargo, el procedimiento de la patente holandesa

202509



65

tiene importantes <sup>des.</sup> ventajas. En primer lugar, el ácido fórmico cuando está en una concentración tan alta ataca bastante a los aparatos metálicos. El ataque químico en los aparatos de polimerización por la mezcla de ácido fórmico, caprolactama o por el ácido fórmico solo, es muy importante, a las temperaturas de polimerización, en algunas circunstancias, aun cuando el aparato sea de un buen tipo de acero especial, tal como acero V<sub>2</sub> a, V<sub>4</sub> a, Inconel o materiales semejantes.

70

Segundo, una gran parte del ácido fórmico se descompone, liberándose monóxido de carbono, siendo el resultado la formación de burbujas gaseosas en la masa viscosa del producto de condensación que se está formando; estas burbujas pueden ser funestas para un buen hilado de hilos finos a partir de esta masa, particularmente cuando el procedimiento de polimerización y el de hilado se llevan a cabo en una operación continua.

75

80

Tercero, el ácido fórmico produce un importante aumento en el coste sin que parezca intervenir de manera permanente en el producto final.

85

90

De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto que los productos de condensación del tipo poliamídico lineal, prácticamente libres de lactama, se pueden formar por calentamiento de caprolactama con 0,5% a 5% de ácido fórmico, calculado sobre el peso de caprolactama, llevando a cabo el calentamiento en una sola etapa a una temperatura de polimerización o condensación situada aproximadamente entre 150° y 300° C. El calentamiento se continúa hasta que se alcance el grado deseado de polimerización, el cual se puede determinar fácilmente midiendo la viscosidad intrínseca del producto polimérico. Por "viscosidad intrínseca" se quiere decir la viscosidad intrínseca del producto poliamídico li-

202509



95 neal de peso molecular elevado medido en solución de meta-  
cresol, como se describe en la patente holandesa nº 49.796.

Entre las ventajas del procedimiento de acuerdo con la  
presente invención, está el que la polimerización o conden-  
sación se puede llevar a cabo a presión atmosférica normal,  
100 por lo que no se necesitan autoclaves de presión elevada  
salvándose las dificultades que llevan consigo el trabajar  
con aparatos de esta clase.

Una última, y extremadamente importante, ventaja del  
procedimiento de la presente invención se basa en el hecho  
105 de que las lactamas, tal como la paprolactama, tienden nor-  
malmente a oscurecerse más o menos durante la polimeriza-  
ción, indudablemente bajo influencias oxidantes. Por esta  
razón se ha admitido siempre hasta aquí (ver ejemplo paten-  
te holandesa nos. 52.931 y 49.796) que el oxígeno o gases  
110 que contienen oxígeno se deben excluir rigurosamente de la  
zona de reacción. Por el contrario, se ha encontrado ahora  
que cuando se usa 0,5% a 5% de ácido fórmico de acuerdo con  
la presente invención, no es en modo alguno necesario to-  
mar precauciones extremas para excluir el oxígeno o los ga-  
115 ses que contienen oxígeno de la zona de reacción puesto que  
las fuertes propiedades reductoras del ácido fórmico son  
suficientes para evitar o al menos para disminuir mucho las  
dificultades debidas a esta causa. Naturalmente, es induda-  
ble que cerca del final de la reacción se puede aconsejar  
120 mantener el oxígeno o los gases que contienen oxígeno lejos  
de la mezcla de la reacción puesto que, por entonces, el  
ácido fórmico inicialmente presente puede haber desapare-  
cido por evaporación y/o descomposición.

Como corolario a las materias expuestas en el preceden-  
te párrafo, se ha descubierto que el uso de 0,5% a 5% de  
125



1

130

135

140

145

150

155

ácido fórmico de acuerdo con la presente invención, no solamente es capaz de evitar el ennegrecimiento sino también es aun capaz de ejercer una importante acción blanqueante sobre un material de partida inicialmente coloreado. Es indudable que ésto es una característica muy ventajosa del presente procedimiento en vista del hecho de que el material de partida monomérico tiene la desagradable propiedad de colorearse en amarillo cuando se expone a la luz. El color de la caprolactama como material de partida que es determina por consiguiente un mínimo en la intensidad del color de los productos polimerizados que se obtienen a partir de ella, por lo que cuando la caprolactama de la cual se parte está al empezar amarillenta (como es frecuente) se sigue que resultará un polímero desagradablemente teñido de amarillo. Consecuentemente, cuando es necesario preparar productos de polimerización que sean prácticamente incoloros, se ha considerado hasta aquí como esencial emplear caprolactama incolora como material de partida. Hasta el presente, por lo tanto cuando no se dispone más que de caprolactama monómera algo coloreada, o debido al método de su preparación o a causa de una inevitable exposición a la luz, la única manera por la que se podían obtener polímeros lineales completamente incoloros era someter la caprolactama monómera a procedimientos de purificación muy costosos, tales como la redestilación. Tales procedimientos de purificación llevan consigo, indudablemente, pérdidas económicas en forma de tiempo, energía y materiales.

Operando de acuerdo con la presente invención se ha encontrado, bastante sorprendentemente, que se puede polimerizar o condensar como material de partida, caprolactama

202509



160

monómera que está bastante coloreada y que durante el curso de la polimerización o condensación se le va todo o casi todo color. Por ejemplo, calentando una caprolactama coloreada con 0,5% de ácido fórmico durante 4 horas a 250° C, se le quita el 55% del color primitivo. Tan pronto como se calienta otra muestra de caprolactama coloreada con 1% de ácido fórmico durante el mismo tiempo y a la misma temperatura desaparece el 82% del color primitivo. Estas determinaciones

165

colorimétricas se hicieron con un colorímetro de Klett. En otras palabras, se ha encontrado que de acuerdo con la presente invención se pueden obtener productos de condensación o polímeros perfectamente blancos cuando la caprolactama monómera se calienta en presencia de 0,5% a 5% de ácido fórmico, calculado sobre el peso de la caprolactama, aun cuando el empezar el material de partida que es la caprolactama monómera, esté más o menos coloreado.

170

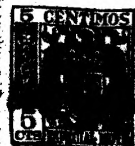
175

Como última justificación de los conceptos fundamentales de la presente invención, se ha llevado a cabo una detallada investigación de la importancia del ácido fórmico para la condensación de la caprolactama, particularmente con el fin de responder la pregunta de si la conversión de toda la caprolactama en ácido formamido-capróico, trabajando en proporciones equimoleculares, es verdaderamente necesaria.

180

185

Como resultado de esta investigación se encontró sorprendentemente que no es en modo alguno necesario efectuar una conversión cuantitativa intermedia de la caprolactama polimerizable en ácido formamido-capróico y que la operación se puede realizar con un escalón de temperatura único, es decir, la temperatura de polimerización, mientras que, además, en esta polimerización se puede trabajar con éxito con una adi-



190

ción sorprendentemente pequeña de ácido fórmico con lo que la caprolactama se puede fácilmente polimerizar a una viscosidad intrínseca útil. Un repentino decrecimiento de la polimerizabilidad de la caprolactama ocurre solamente por debajo de 0,5% de ácido fórmico, calculado sobre el peso de la caprolactama.

195

El repentino decrecimiento del efecto de polimerización es tan pronunciado que a una temperatura de polimerización de 255° C. todavía se puede alcanzar en 24 horas una viscosidad intrínseca de casi 0,70 cuando se utiliza 0,8% de ácido fórmico mientras que se paraliza la reacción a una viscosidad intrínseca de 0,05 cuando la adición de ácido fórmico se reduce a la mitad, es decir, a 0,4% calculado sobre el peso de caprolactama.

200

Por el contrario, se ha observado además durante los experimentos que los efectos desventajosos del ataque químico en los aparatos, el transporte de caprolactama por los gases de descomposición y el efectuado por el vapor de agua como resultado de la destilación por vapor (estos tres efectos se ha encontrado que acompañan las operaciones de acuerdo con el procedimiento de la mencionada patente holandesa nº 60.070). Se elimina inesperadamente tan pronto como la cantidad de ácido fórmico empleado es del 5% o menos, calculada sobre el peso de la caprolactama, por lo que entonces en el procedimiento continuo de columna las operaciones se pueden llevar a cabo sin inconvenientes. Cuando se trabaja de acuerdo con la presente invención se puede obtener un producto de polimerización notablemente claro e hilable si se aplican las precauciones corrientes.

205

210

215

De acuerdo con la demostración experimental la adición de ácido fórmico en un 5%, aproximadamente calculado sobre

202509

15 MAR.



220

el peso de caprolactama, es más que suficiente para verificar el proceso de polimerización bastante rápidamente y alcanzar las viscosidades intrínsecas deseadas, mientras que experimentos ulteriores han demostrado que un aumento en el porcentaje de ácido fórmico por encima del 5% no tiene prácticamente influencia sobre la viscosidad intrínseca del polímero después de un calentamiento de 24 horas. De aquí

225

se establece definitivamente que la conversión de toda la caprolactama en ácido formamidocaproico es por completo superflua. Se prefiere emplear ácido fórmico de la más alta

230

concentración posible para llevar a cabo la práctica de la presente invención, siendo preferido concentraciones de ácido fórmico de cerca de 98 a 100%. Se pueden emplear concentraciones más bajas aunque es menos ventajoso.

235

Cuando se emplea ácido fórmico como único agente de condensación de acuerdo con la presente invención, se logran resultados muy satisfactorios cuando la cantidad de ácido fórmico que se emplea está más cercana al límite inferior de 0,5% a 5%, calculado sobre la caprolactama monómera. En cualquier caso es indudable que esta cantidad relativamente

240

baja de ácido fórmico se debe considerar como un acelerador de la polimerización y, bajo ninguna circunstancia, como un componente de un producto intermedio que puede o no ser adecuado para aislarlo. Se puede hacer notar de paso que el uso de 1% de ácido fórmico, que en la práctica es con frecuencia suficiente, representa una proporción molecular de ácido fórmico a caprolactama de alrededor de

245

1:40. El procedimiento de la presente invención se pueda combinar ventajosamente con el procedimiento descrito y reivindicado en la petición serial nº 42,283 de 3 de agosto de 1948. De acuerdo con esta última mencionada solicitud,

202509

15 MAR



250

las lactamas monómeras que tengan por lo menos 6 átomos de carbono, incluyendo la caprolactama se condensan calentándoles en presencia de cantidades relativamente pequeñas de poliamidas lineales de peso molecular elevado, cuya viscosidad intrínseca sea por lo menos 0,4. Combinando los dos procedimientos se efectúa una reacción de polimerización acelerada y al mismo tiempo se obtiene más fácilmente un producto polimérico ligeramente coloreado.

255

260

Se ha mencionado ya que la polimerización o condensación de las lactamas en autoclaves de presión elevada es relativamente menos sencilla, encontrándose dificultades cuando un método tal se lleve a cabo continuamente. El procedimiento presente permite trabajar a las presiones atmosféricas ordinarias, proporcionando por lo tanto un método sencillo para operar de una manera continua en donde se emplea una vasija de reacción alargada verticalmente cuyo fondo comunica por medio de un conducto con una bomba adecuada que a su vez comunica con las cabezas de hilar, suministrándose el material de partida monomérico y el ácido fórmico por la parte superior de la vasija de reacción en la proporción correspondiente a la de salida del fondo de la vasija de la poliamida lineal fundida para su introducción en las cabezas de hilar.

265

270

275

280

Además para que permanezcan todas las ventajas del uso del ácido fórmico como se expone en la patente holandesa n.º 60.070 mencionada antes, las mejoras de acuerdo con la presente invención tienen las siguientes específicas ventajas que el procedimiento anterior no posee. La mezcla de la reacción es menos corrosiva para el reactor. El procedimiento es menos costoso. Se obtiene un producto que tiene pocas o ninguna burbujas gaseosas, por lo que permite el



hilado de hilos finos. El calentamiento en dos temperaturas es superfluo.

285

Con el fin de indicar todavía más completamente la naturaleza de la presente invención, se dan los siguientes ejemplos del procedimiento típico, entendiéndose que esta descripción se presenta solamente a manera de ilustración y no como límite del alcance de la invención. Las partes se dan en peso a menos que se indique otra cosa.

290

EJEMPLO 1.- Se mezclan 100 gramos de caprolactama con 4 gramos de ácido fórmico de 98% de concentración. La mezcla de reacción se calienta en una vasija abierta que tiene una camisa de calefacción por la cual pasa el vapor de un líquido de calefacción a unos 255° C. La mezcla de reacción originalmente amarillenta se convierte pronto en un fundido tan claro como el agua. Después de un calentamiento de 4 horas la masa de la reacción se pone viscosa habiendo un leve desprendimiento de gas. Después de 20 horas el proceso está substancialmente completo y después de enfriar se obtiene una masa dura y perfectamente blanda de poliamida lineal cuya viscosidad intrínseca, medida en metacresol, es de alrededor de 0,8. El material polimérico así obtenido se puede hilar satisfactoriamente en hilos incoloros.

295

300

305

310

EJEMPLO 2.- Se mezclan 25 partes de un polímero que consiste en poli-zeta-εptanomida teniendo una viscosidad intrínseca de 0,9 medida en metacresol, con 100 partes de caprolactama calentada a 200° C, añadiéndose luego 3 partes de ácido fórmico anhidro a la mezcla caliente. La mezcla fundida resultante se le hace pasar continuamente a través de un tubo de reacción dispuesto verticalmente desde la parte superior hacia abajo. La altura del tubo de reacción



315

se de unos 5 metros, se calienta a 255° C, por medio de vapor del líquido de calefacción de Dowtherm que fluye a través de una camisa exterior. El fondo del tubo comunica con una bomba y una cabeza de hilar por medio de la cual se hila un filamento continuamente a partir del producto de reacción fundido siendo introducida la mezcla de la reacción en la parte superior del tubo en la misma proporción que se saca del material polimerizado del fondo de él por medio de una bomba de hilar. El tiempo durante el cual cada parte de la mezcla de la reacción permanece en el tubo de reacción caliente es alrededor de 15 horas.

320

Cuando se lleva a cabo la condensación similar pero sin usar ácido fórmico, se encuentra que es necesario elevar el tiempo de reacción de 15 a 24 horas con el fin de obtener un producto final de la misma viscosidad intrínseca. En el último caso, sin embargo, el color del polímero resultante es notoriamente mas oscuro.

325

EJEMPLO 3.- Se mezclan en una vasija de reacción 100 kilos de caprolactama por kg. de ácido fórmico concentrado. Después de fundida esta mezcla se bombea por medio de una bomba de medida a un tubo vertical de acero V<sub>4a</sub> de cerca de 4 metros de alto.

330

El tubo se calienta a 265° C por medio de vapor de difenil bajo presión.

335

El monómero que se ha de polimerizar cae gradualmente dentro de la columna caliente, y alrededor de las 24 horas se convierte completamente en un polímero de una viscosidad intrínseca de 0,8.

340

La parte mas baja de la columna se mantiene a una temperatura de 230° C solamente, porque de otro modo la viscosidad de hilatura sería mas bien baja.

15 MAR 1956

La amida policaproyica así obtenida se puede fácilmente hilar en filamentos sin operaciones ulteriores y se puede someter entonces a un estirado en frío o en caliente.

345

Aun cuando se han descrito ejemplos específicos de los métodos preferidos que informan la presente invención, es indudable que se pueden hacer muchos cambios y modificaciones en los métodos del procedimiento. Se comprenderá por lo tanto que los ejemplos citados y las proporciones particulares y métodos del procedimiento dichos anteriormente se dan solamente a manera de ilustración y no para limitar el alcance de la invención.

350

NOTA

355

En resumen: La Patente de Introducción que se solicita recaerá sobre las reivindicaciones siguientes:

360

1ª.- Procedimiento de una sola etapa para la polimerización de caprolactama a poliamida lineal de peso molecular elevado, que comprende calentar la caprolactama con 0,5% a 5% de ácido fórmico, calculado sobre el peso de la caprolactama, a una temperatura que permanece entre 150° y 300° C aproximadamente.

365

2ª.- Procedimiento, según reivindicación primera, caracterizado porque el calentamiento se verifica a presión atmosférica normal.

370

3ª.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende el abastecimiento continuo a una zona de reacción verticalmente alargada de una mezcla que comprende caprolactama y ácido fórmico como acelerador de la polimerización, el último que esté presente en la mezcla en una proporción de 0,5% a 5% calculado sobre el peso del primero, calentar la mezcla en la zona de reacción a una temperatura situada entre 150° y 300° C aproximadamente



375

para efectuar la polimerización de la caprolactama a la des-  
seada poliamida lineal de peso molecular elevado, y sacar  
continuamente el producto poliamídico lineal de peso mole-  
cular elevado de la zona de reacción de un punto separado  
del de introducción de la mezcla ácido fórmico caprolactama  
monómera.

380

4a.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores,  
caracterizado por que comprende introducir continuamente en  
un punto de la zona de reacción caliente dicha caprolactama  
mezclada con ácido fórmico concentrado como acelerador de  
la polimerización en donde el ácido fórmico está presente  
en la mezcla en una proporción de 0,5% a 5% calculado sobre  
el peso de la caprolactama monómera, y sacar continuamente  
el producto poliamídico lineal de peso molecular elevado  
derivado de la polimerización de la caprolactama de otro  
punto de la zona de reacción en proporción semejante a la  
que se introduce la mezcla ácido fórmico-caprolactama, man-  
teniéndose dicha zona de reacción a una temperatura que  
permanece situada entre 150º y 200º C aproximadamente.

385

390

5a.- Se reivindica, por último, como objeto sobre el  
que ha de recaer la Patente de Introducción que se solici-  
ta: "PROCEDIMIENTO DE UNA SOLA ETAPA PARA LA POLIMERIZACION  
DE CAPROLACTAMA A POLIAMIDA LINEAL DE PESO MOLECULAR ELEVA-  
DO".

395

Todo conforme queda descrito en la presente Memoria,  
que consta de catorce páginas escritas a máquina.

Madrid, 15 de marzo de 1952

400

ALEJANDRO UNGRIA