

207373

13ENE



207373

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de

PERFOGIT Società per Azioni - de nacionalidad italiana -
domiciliada en MILANO (Italia), Via Omenoni, 2,

por:

" Procedimiento y aparato para la policondensación continua
de aminoácidos ".

====:oOo:=====

M e m o r i a D e s c r i p t i v a

El objeto de esta patente es un procedimiento y
un aparato para la polimerización o más exactamente policon-
densación de aminoácidos.



1935 ENF

Esta invención puede aplicarse en general a todos los amino-ácidos con una longitud de cadena (que se definirá más adelante) de 6 por lo menos, pero se describirá detalladamente con relación al ácido amino-undecánico, cuya longitud de cadena es 11, ya que en el estado actual de la técnica químico industrial, este ácido es aquel cuya policondensación, conforme esta patente, presenta la máxima importancia práctica. Otro ácido al cual puede aplicarse muy ventajosamente esta invención es el ácido amino-enántico.

Constituyen más exactamente esta invención un procedimiento y una instalación para la policondensación continua de amino-ácidos.

Se han propuesto hasta ahora diversos métodos y aparatos para la polimerización continua de substancias varias, pero ninguno de ellos es aplicable industrialmente a la policondensación de amino-ácidos de la clase mencionada los cuales en la práctica han sido siempre sometidos a la policondensación por medio de procedimientos discontinuos. Los amino-ácidos que interesan, presentan la propiedad de que sus polímeros pueden producir fibras útiles para la industria textil, pudiendo también recibir diferentes otras formas como cintas, varillas, hojas y similares, especialmente por fusión y expulsión a través de orificios apropiados.

La longitud de cadena es una magnitud cuyo significado es ya conocido en la técnica, pero que para mayor claridad puede especificarse diciendo que queda determinada por el número de átomos de carbono que constituyen la cadena principal, incluyendo por consiguiente el átomo de carbono del grupo carboxilo pero no los átomos de car-



bono que forman parte de las ramificaciones o cadenas laterales o de grupos que eventualmente hayan substituído átomos de hidrógeno de la cadena principal.

5 La invención se describirá con referencia especialmente al ácido amino-undecanoico cuya fórmula es $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-COOH}$.

Este ácido se obtiene industrialmente bajo la forma de una pasta que contiene 45-55% del ácido monomero en estado sólido y el resto constituido por agua. El agua físicamente mezclada o incorporada al monomero se elimina en 10 la fase inicial del procedimiento como se dirá más adelante.

Durante la condensación se forma sin embargo nueva cantidad de agua pero precisamente en la proporción de una molécula (H_2O) cada vez que se unen dos grupos terminales o sean un grupo amínico y un grupo carboxílico. Para 15 mayor claridad de expresión daremos a esta agua el nombre de "agua de reacción" para distinguirla del agua incorporada físicamente al monomero y a la cual designaremos por "agua inicial". La eliminación del agua inicial constituye evidentemente una operación de desecación a la que nos referimos 20 con el nombre de "desecación del monomero".

Establecidos estos principios, la invención se comprenderá mejor con referencia a los planos adjuntos, en los cuales:

25 La figura 1, representa esquemáticamente un ejemplo de ejecución de la invención, y

La figura 2, otro ejemplo de ejecución.

Refiriéndonos en primer lugar a la figura 1, se indican por -10-, -10'- dos recipientes de carga y de desecación 30 constituidos prácticamente por autoclaves capaces



de resistir una presión conveniente de algunas atmósferas por ejemplo de 3 a 15 atmósferas y que están provistos de medios de caldeo indicados esquemáticamente con envolventes de circulación de fluido -11-, -11'- y serpentines -12-, -12'- cuya forma y disposición pueden variar a voluntad, como se comprenderá fácilmente. Los autoclaves están provistos de válvulas -13-, -13'- reguladas para permitir la salida del vapor cuando este alcanza una presión conveniente. Por -14-, -14'- se indican dos manómetros. Los autoclaves presentan las aberturas de descarga -15-, -15'-, cerradas por las llaves -16-, -16'- que comunican con el tubo -17- de carga del verdadero recipiente de condensación indicado por -18- y que se describirá luego. En los autoclaves -10-, -10'- se introduce el monómero -19-, -19'- mezclado con agua y se calienta hasta una temperatura por lo menos próxima al punto de fusión, que en el caso del ácido amino-undecanoico es de unos 185° C. Entre tanto, el vapor de agua se desprende por las válvulas -13-, -13'- cuando ha alcanzado la presión conveniente.

Se cargan alternativamente el uno o el otro de los autoclaves y se deja el monomero en cada uno de ellos hasta conseguir su desecación o hasta que el contenido en agua del monómero haya descendido al límite deseado. Cuando la presión del vapor ha descendido hasta el punto en que cesa de salir por las válvulas -13-, -13'- se completa la desecación manteniendo siempre el material, que puede haber comenzado a condensarse, al estado de fusión, abriendo la válvula y dejando que la presión en el interior se iguale a la presión ambiente, y se pone luego el autoclave en comunicación con el recipiente de condensación abriendo la válvula -16- o -16'-. La instalación se regula de modo que



5 uno de ambos autoclaves empiece a descargar en el recipiente de condensación -18- cuando el otro ha terminado de hacerlo, de modo que en dicho recipiente de condensación -18- se mantenga un flujo prácticamente ininterrumpido de material fundido que al entrar en dicho recipiente puede ya con- tener polímeros de bajo peso molecular.

10 El recipiente de condensación presenta de preferencia una forma prolongada y para mayor facilidad se ha representado cortado mostrando únicamente sus dos extremos y sus dimensiones dependen de la producción, es decir, de la cantidad de material que debe fluir a través del recipiente, permaneciendo en él el tiempo suficiente para que la condensación avance hasta el grado de viscosidad final deseado, como se explicará luego.

15 El recipiente -18- está dispuesto en forma tal que obligue al material fundido que desciende por él a recorrer una trayectoria mayor que la longitud del propio recipiente y se disponga en hilos o láminas relativamente delgadas.

20 La conformación interna del recipiente deba, sin embargo, adaptarse al hecho de que la viscosidad del material aumenta progresivamente de la parte superior a la inferior al aumentar su peso molecular a medida que avanza la condensación. Una disposición conveniente y que satisface los fines indicados es la representada como ejemplo en la figura 1. Según se representa en ella el recipiente -18- está provisto en su interior de planos inclinados -20- que en su conjunto determinan una especie de laberinto que obliga al material fundido -21- a recorrer la trayectoria indicada en la figura. Estos planos inclinados
25
30 reciben en la técnica el nombre de "chiranes".



5 Para mantener el flujo regular de material líquido en toda la altura del recipiente -18- mientras dura la condensación, la inclinación de los planos inclinados aumenta de la parte superior a la inferior de modo que la velocidad del material en condensación permanece prácticamente invariable a pesar del aumento en su viscosidad.

10 La presión interna del recipiente -18- se mantiene no sensiblemente superior a la presión ambiente y preferiblemente igual o inferior a la misma, lo que se consigue por ejemplo, por un tubo de escape -22- provisto de una llave -23-. Puede también establecerse en el interior del recipiente -18- una atmósfera de gas inerte. Por otra parte este recipiente está provisto de medios de calentamiento que se indican esquemáticamente como una envolvente de circulación de fluido -24- pero que pueden ser otros cualquiera convenientes.

15 Los planos inclinados internos se calientan también a temperatura igual o no demasiado diferente de la de las paredes, preferiblemente superior.

20 La temperatura de las diversas partes del aparato de condensación -18- se mantiene entre 190° y 270° C.

25 La reacción dura generalmente entre 6 y 10 horas y puede determinarse exactamente en cada caso midiendo la viscosidad del polímero formado. Por ejemplo cuando el polímero deba ser hilado para aplicaciones textiles, esta viscosidad, medida como viscosidad relativa en solución a 0,5% en cresol, (es decir, la relación entre el aumento de viscosidad del cresol al disolver en él el 0,5% de polímero y la viscosidad del cresol puro) debe aproximarse al valor óptimo de 0,85. Sin embargo, el tiempo indicado no constituye un valor limitativo por cuanto y como ya es sabido, una

30



18F

vez conseguida la viscosidad deseada puede prolongarse el calentamiento siempre que el producto contenga un estabilizador de la viscosidad apropiado.

5 Para obtener un producto dotado de las características satisfactorias se ha observado que el producto de condensación descargado fundido del recipiente -18- debe mantenerse en dicho estado de fusión durante un tiempo suficiente para obtener una uniformidad prácticamente constante en la longitud de cadena de la molécula del polímero.

10 Para ello y según se indica esquemáticamente se dispone un recipiente -25- provisto de la envolvente -26- en el cual puede dejarse al polímero fundido, en atmósfera de gas inerte, durante el tiempo necesario.

15 Este tiempo varia según los polímeros y según la temperatura empleada y puede determinarse exactamente por análisis fraccionados del polímero, por disolución o por precipitación, según los métodos ya conocidos.

20 En la práctica puede ser suficiente observar si se ha alcanzado la uniformidad deseada en la longitud de cadena del polímero por las propiedades de hilatura del mismo que puede ser hilado con regularidad y características constantes y elevadas.

25 El funcionamiento de la instalación resulta evidente por lo que se ha dicho. Se comprenderá que si el monomero y eventualmente los polímeros bajos o precondensados penetran en el recipiente de condensación fundidos y prácticamente libres del agua inicial, el agua de reacción a medida que vá formándose en el recipiente -18-, se elimina por el tubo de escape -22- de una manera especialmente eficaz gracias a la forma en que el material fundido avanza a
30 través del recipiente -18- y principalmente gracias al hecho



de que el material fundido en forma de hilillos o láminas delgadas ofrece una superficie suficientemente grande, como se ha observado en el práctica, para permitir una eliminación satisfactoria del agua de reacción a medida que se forma. Si por el contrario el monomero o los precondensados eventuales al entrar en el recipiente -18- contienen todavía agua inicial, esta se eliminará en el mismo recipiente -18- en el cual se completa o eventualmente se efectúa la desecación al mismo tiempo que se elimina el agua de reacción.

La figura 2 representa esquemáticamente otro ejemplo de ejecución de la invención, según el cual el monomero, especialmente el ácido amino-undecanoico en lugar de ser desecado y fundido al mismo tiempo, bajo presión, es previamente desecado, total o parcialmente, incluso a la presión normal o al vacío, siendo luego suministrado al aparato de condensación en forma de polvo seco. En este caso el polvo podría ser cargado de una manera continua en el recipiente de condensación por cualquier disposición conveniente, pero en general se considera preferible cargar el monomero al estado de fusión aún cuando ello no sea esencial y pueda efectuarse la carga con el monomero en polvo. Una disposición conveniente para ello es la representada en la figura 2. En ella se indica por -30- un recipiente en el cual se funde el monomero seco, este recipiente trabaja a la presión ambiente y está provisto de los medios de calentamiento convenientes que se indican esquemáticamente por la envolvente -31- y un serpentín -32-. El monomero sólido es cargado de un modo continuo en el recipiente -30- y fluye continuamente del mismo, fundido junto con los precondensados que eventualmente se hubieran formado. Para conducir



al monomero fundido en cantidad constante y regulable al recipiente de condensación, puede emplearse cualquier disposición conveniente, por ejemplo una rosca transportadora -33- como se representa en la figura 2.

5 Esta rosca puede ser convenientemente calentada, por ejemplo por medio de una envolvente -34- o por cualquier otro medio adecuado y en este caso puede ser alimentada también con el monomero sólido, pudiendo también efectuarse en ella una cierta precondensación. El recipiente de condensación con todos sus órganos correspondientes así como el
10 recipiente en el cual se deja el polímero fundido hasta completar la condensación, pueden ser iguales a los de la figura 1 y por tanto, tratándose de figuras esquemáticas se han indicado en igual forma y con iguales números de referencia que en la figura 1. Según otra forma de ejecución
15 de la invención podría introducirse el monomero húmedo e incluso en forma de pasta en el recipiente de condensación -18- efectuándose en este caso la desecación y fusión en el mismo recipiente. En este caso la carga podría efectuarse
20 mediante una disposición de carga como la rosca -33- u otra conveniente o también podrían ser introducidos directamente en el recipiente -18- el polvo húmedo o la pasta.

 Debe hacerse observar que aún cuando en todo lo que antecede se ha hablado únicamente del ácido monomero, de
25 su polimero, del agua inicial y del agua de reacción, no queda por ello excluido el hecho de que pudieran encontrarse presentes otras substancias durante la práctica del procedimiento. Puede ser conveniente, por ejemplo, añadir al monomero o añadir al producto durante una fase cualquiera de
30 la condensación, un estabilizador apropiado de la viscosidad, por ejemplo ácidos orgánicos de cualquier tipo capaces de



5 , bloquear los grupos aminicos terminales o también ácidos inorgánicos. Estos estabilizadores son ya conocidos en la técnica. Incluso el agua dejada en el producto en las debidas proporciones puede substituir en parte a dichos estabilizadores.

10 Se han descrito hasta ahora como ejemplo algunas formas de ejecución preferidas de la invención, aún cuando esta no queda limitada por ellas sino que comprende todas las variantes y modificaciones que los técnicos puedan introducir en ella. Conforme con lo que se ha dicho anteriormente cada vez que en las reivindicaciones se habla de "monomero" se entenderá que si este ha sido sometido a calentamiento y se ha fundido puede contener y generalmente contendrá precondensados constituidos por fracciones polímeras de bajo peso molecular.

-----: N O T A :-----

Se reivindica como objeto de esta patente:

20 1.- Procedimiento para la policondensación continua de amino-ácidos caracterizado por hacer pasar de una manera continua el amino-ácido a través de un espacio de condensación calentado, mientras el agua que se forma en la condensación es eliminada continuamente, siendo tales la temperatura del espacio de condensación y el tiempo durante el cual el producto permanece en él, que este se condensa hasta alcanzar una viscosidad final previamente determinada.

30 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el amino-ácido se hace llegar al espacio de condensación después de haber sido desecado hasta un contenido de

13 ENF



agua previamente establecido.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, en el cual la desecación es prácticamente total.

5 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual se hace llegar el amino-ácido al espacio de condensación en estado de fusión.

10 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el espacio de condensación se encuentra a presión no superior a la presión atmosférica y el producto durante la fase de condensación lo recorre en forma tal que presenta una superficie bastante extensa para favorecer la eliminación del agua de reacción.

15 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, en el cual el producto en fase de condensación recorre el espacio de condensación en forma de una lámina delgada.

7.- Procedimiento según la reivindicación 5, en el cual el producto en la fase de condensación recorre el espacio de condensación en forma de hilos delgados.

20 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el producto polímero, una vez alcanzada la viscosidad deseada es mantenido al estado de fusión en ausencia de oxígeno hasta que se obtiene una uniformidad suficiente de la longitud de las cadenas moleculares.

25 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 2 o 3, en el cual el amino-ácido monomero es desecado en estado de fusión.

10.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el agua inicial contenida en el amino-ácido monomero se elimina también en el espacio de condensación.

30 11.- Procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores en el cual el amino-ácido es el ácido



amino-undecanoico.

5 12.- Aparato para la policondensación continua de amino-ácidos que comprende medios para conducir en forma continua el amino-ácido monomero a un recipiente de condensación provisto de medios para permitir la eliminación continua del agua formada durante la condensación y medios para calentar el recipiente de condensación a una temperatura adecuada, con relación a la producción y a las dimensiones de dicho recipiente, para producir una condensación del producto tal que este alcance una viscosidad final previamente fijada.

10 13.- Aparato según la reivindicación 12 en el cual el recipiente de condensación está provisto de tubos de escape para la salida del vapor del agua contenida eventualmente en el monomero y del agua de reacción y de guías para conducir al producto en fase de condensación apropiadas para mantener al producto en forma tal que presenta una gran superficie.

15 14.- Aparato según la reivindicación 13, en el cual las guías están constituidas por láminas inclinadas dispuestas en laberinto.

20 15.- Aparato según la reivindicación 14, en el cual estan calentadas también dichas guías.

25 16.- Aparato según la reivindicación 14, en el cual la inclinación de dichas guías aumenta a medida que el producto avanza en proporción a su viscosidad creciente.

17.- Aparato según la reivindicación 12, en el cual se disponen medios para desecar al amino-ácido monomero en estado de fusión.

30 18.- Aparato según la reivindicación 12, en el cual se disponen medios para fundir el amino-ácido monomero y conducirlo fundido al recipiente de condensación.

207373

- 13 -

13 EN



19.- Aparato según la reivindicación 12, en el cual se dispone un recipiente para mantener al polímero fundido en ausencia de oxígeno durante el tiempo conveniente.

5 20.- Aparato según la reivindicación 12, en el cual se disponen medios para conducir al amino-ácido en estado sólido al recipiente de condensación.

21.- Procedimiento esencialmente como se ha descrito.

10 22.- Aparato esencialmente como se ha descrito y representado.

23.- Procedimiento y aparato para la policondensación continua de amino-ácidos.

Esta memoria consta de trece páginas, escritas por una sola cara.

BARCELONA, 13 ENERO 1953

P.A.

JOSE M. ECLIEAR

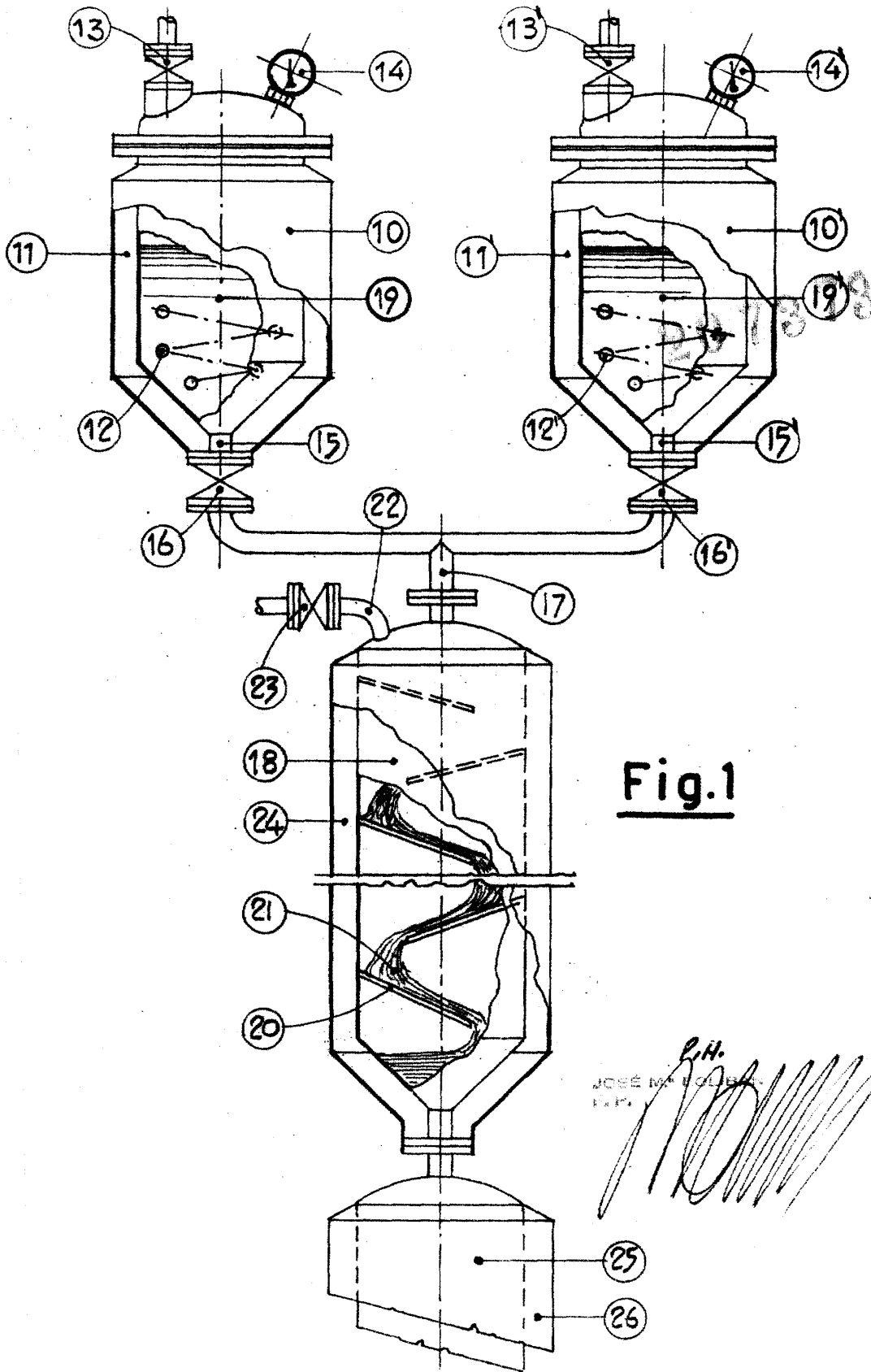


Fig.1

P.H.
 JOSÉ M. TOLU...
 Exp. ...

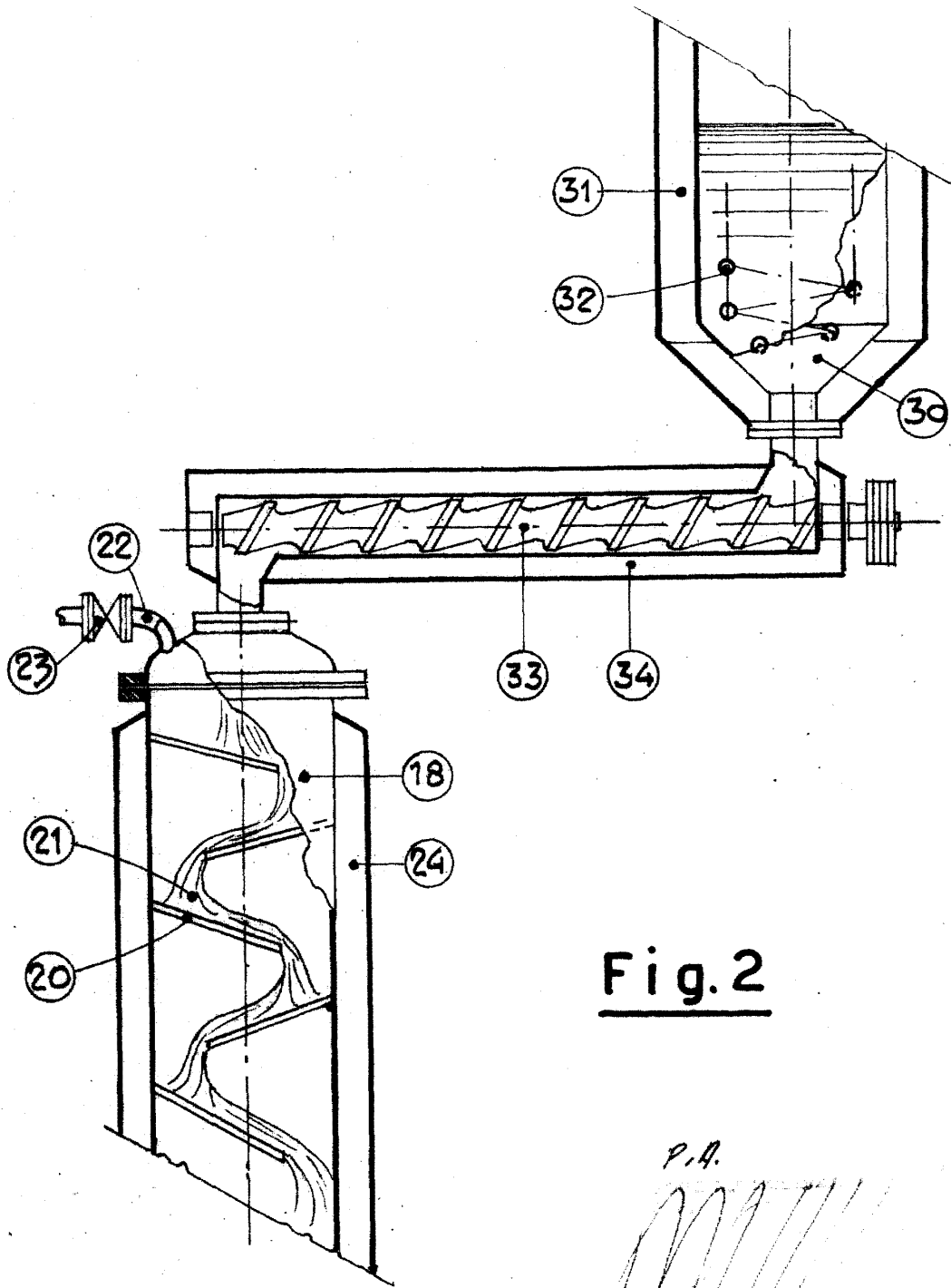


Fig. 2

P.A.
[Handwritten signature]