

mc/

208673

Caso P 2



208673

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 para la síntesis de poliamidas "

====:oOo:====

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

El objeto de esta patente lo constituye un procedimiento para la síntesis de poliamidas a partir de lactamas y especialmente de lactamas del ácido amino capronico o caprolactamas.



Es ya sabido desde hace tiempo que las caprolactamas, al igual que otras lactamas homologas, pueden ser transformadas en poliamidas por calentamiento a la temperatura de reacción en presencia de catalizadores apropiados. Es sabido especialmente que la reacción puede tener lugar en presencia de agua a temperatura entre 200 y 300° C. a presión en recipiente cerrado.

Esta patente se refiere a un procedimiento para la síntesis a la continua de poliamidas a partir de lactamas, que permite obtener de una manera sencilla y económica un polímero dotado de óptimas características. Para los fines de esta patente no es necesario examinar si la reacción es en realidad una policondensación o una polimerización y emplearemos esta última palabra sin que ello pueda interpretarse como una limitación o una condición que influya en la naturaleza y alcance de la invención.

Según la invención, una parte o la totalidad de la lactama monomero, especialmente caprolactama, se convierte en un producto capaz de ser polimerizado que se supone constituido por una mezcla de lactama y productos de cadena abierta de bajo peso molecular, por calentamiento en presencia de agua en condiciones especiales que no solo no han sido descritas ni practicadas hasta ahora sino que de una manera sorprendente conducen al resultado mencionado. De esta mezcla de productos se elimina el agua que todavía contiene, después de lo cual la mezcla se calienta a temperatura superior, en tubo abierto sin presión o bien es adicionada a lactama monomero y calentadas luego juntas en un tubo abierto, por lo menos hasta obtener un polímero de la viscosidad deseada. Ya es conocida en la técnica la viscosidad conveniente para las diferentes aplicaciones, especial-



mente para la producción por diferentes métodos de filamentos y fibras textiles.

El procedimiento de esta invención comprende por consiguiente, dos fases: que se efectúan convenientemente en dos aparatos separados e incluso con un intervalo de tiempo entre ellas, como se detallará más adelante, pero que pueden también efectuarse en un mismo aparato.

La primera fase consiste en calentar en un recipiente en el que se mantiene la presión ambiente, la lactama monomero adicionada de agua a temperatura inferior a 190-200°C. y preferiblemente entre 130 y 170°C.

En esta operación se obtiene un producto que se supone que es una mezcla de lactama y de productos de bajo peso molecular y cadena abierta y que puede ser polimerizado en tubo abierto sin adición de catalizador. El resultado es sorprendente y opuesto a lo que se conocía hasta ahora ya que siempre se había creído que el calentamiento de una lactama con agua en recipiente no cerrado y sin presión, no conduciría a una sensible apertura del anillo amídico y, además porque, si se opera a las temperaturas a las cuales se ha trabajado hasta ahora, es decir a más de 200°C., pero en ausencia de presión, los productos de reacción obtenidos no se conducen de una manera diferente que la lactama monomero a los fines de producción de poliamidas, es decir, que no forman poliamidas por calentamiento, si no es en presencia de agua en tubo cerrado, o en presencia de otros catalizadores apropiados. No podía preverse ni se había pensado en que operando a temperaturas más bajas y precisamente a las temperaturas indicadas, sin presión, se produjese una sensible apertura del anillo amídico y se obtuvieran productos de reacción capaces de polimerizarse por si solos, o con la única adición de monomero puro, por calentamiento en tubo abierto.



La segunda fase del procedimiento de esta invención consiste en un calentamiento en tubo abierto a las temperaturas de polimerización, es decir prácticamente entre 200 y 270° C., o a temperaturas incluso superiores. En estas condiciones, el agua contenida en la mezcla de productos obtenida en la primera fase, se elimina rápidamente y la polimerización tiene lugar en ausencia de agua libre o de otro catalizador añadido. Se comprenderá que en cualquier momento del proceso se introduce la cantidad exacta de sustancias ya conocidas por su acción estabilizante sobre la viscosidad final y eventualmente pigmentos, sustancias todas ellas que no tienen por objeto abrir el anillo de la lactama e iniciar la polimerización.

Se comprenderá mejor la invención con referencia a los planos adjuntos en los que representan tres ejemplos de ejecución, en sus figuras 1, 2 y 3. La descripción se ha establecido a base de un procedimiento en todo lo posible continuo, ya que generalmente es más conveniente esta forma de trabajo, pero como es natural no se excluye la posibilidad de que todas las operaciones sean efectuadas de una manera discontinua.

Con referencia a la figura 1, por -10- se indica un recipiente en el cual se prepara la mezcla de caprolactama monomero y agua. Las proporciones pueden variar de 1 a 5% aproximadamente de agua sobre el peso de caprolactama, no siendo necesario emplear mayores cantidades de agua. La mezcla se efectúa a temperatura inferior a 100°C., por ejemplo entre 70 y 90°. Del recipiente -10- pasa la mezcla al aparato de conversión -11- que se calienta, por ejemplo, por circulación de fluido en el interior de una envolvente -13-. Este recipiente se mantiene a temperatura inferior a los 180°C



preferiblemente entre 130 y 170° C. En estas condiciones una determinada cantidad de agua destila a través de la tubería -14- y una parte de la misma se condensa en el aparato de cambio térmico -15- volviendo de nuevo al aparato por la tubería -16-. La conversión debe durar el tiempo suficiente para obtener una mezcla de productos que funde por lo menos a 100-130°C. o a temperatura superior, para lo cual la conversión requiere de 1 a 8 horas aproximadamente. Los productos de la conversión contienen una cierta cantidad de caprolactama monomero, posiblemente ácido amino capronico, así como dimeros, trimeros y en general productos de cadena abierta de bajo peso molecular. Sin embargo, para los fines de esta patente no es necesario establecer la composición exacta de los productos obtenidos en la conversión.

Estos productos se hacen pasar luego al aparato de polimerización -17- que consta sencillamente de un tubo vertical (indicado en la figura como cortado) abierto, es decir provisto de aberturas de escape como se indica por -18-. El tubo de polimerización se calienta convenientemente, por ejemplo mediante circulación de fluido a través de la envolvente -19- que puede estar dividida en secciones en el caso que se quieran mantener temperaturas diversas en las diferentes partes del tubo. La longitud de este tubo debe ser tal en relación con su sección y según la producción deseada, que el producto en fase de polimerización permanezca en el tubo de 8 a 20 horas o más y en general que el producto alcance el grado de viscosidad deseado para las aplicaciones a que deba ser destinado. Para la producción de filamentos y fibras textiles es conveniente por lo general una viscosidad intrínseca de 0,85;

Preferiblemente el polímero se deja al estado lí-



quido durante un cierto tiempo en un recipiente -20- con lo que según se ha comprobado se consigue un mejoramiento en sus características tecnológicas. Como que el polímero ha sido adicionado de un estabilizador de viscosidad conveniente, es decir un producto capaz de reaccionar con un grupo aminico o carboxilico para formar un compuesto estable, como los ya conocidos en la técnica, la viscosidad del polímero no sufre variaciones importantes durante su permanencia en el recipiente -20-. Por consiguiente, el mejoramiento de propiedades que se ha comprobado, no era previsible ni puede explicarse por los conocimientos técnicos actuales, pudiéndose suponer únicamente que el mejoramiento sea debido a una igualación de la longitud de cadena que las actuales nociones de la cinética de la reacción no dejaban prever.

El aparato de la figura 1 se presta bien a un trabajo continuo. Como es natural debe excluirse el aire del interior de los aparatos de reacción manteniendo en ellos una atmósfera de gas inerte.

En un segundo ejemplo de ejecución representado en la figura 2 la conversión se efectúa en un aparato -21- de iguales características que en el caso anterior, pero en el recipiente -22- solo se mezcla con agua una parte del monomero por ejemplo del 20 al 70% y es únicamente esta parte la que sufre la conversión. La porción restante del monomero que se funde en un recipiente -23- se adiciona de la cantidad exacta de estabilizador y de los pigmentos eventualmente deseados, se mantiene a temperatura superior al punto de fusión que es de 68° C. y se hace llegar directamente al tubo de polimerización -24- en el que se efectúa esta en la forma ya descrita. En este caso es necesario efec-



tuar más a fondo la conversión de la mezcla procedente del recipiente -22- y por consiguiente esta mezcla permanece en el aparato de conversión -21- durante un mayor tiempo que el indicado en el caso anterior, por ejemplo de 3 a 12 horas.

5 Como criterio indicativo, la conversión debe prolongarse hasta que se obtenga un producto que mezclado con la cantidad correspondiente de lactama no transformada funda por lo menos a 100-130° C o a temperatura superior.

10 En un tercer ejemplo de ejecución, representado en la figura 3, la lactama se hace llegar fundida, por ejemplo, por medio de un tornillo de Arquímedes o rosca transportadora -32- a un aparato de conversión -25- calentado por medio de la envolvente -26- y del serpentín -27-, al cual llega el agua por el tubo -28-. También en este caso la mezcla lactama-agua podría obtenerse previamente como en los
15 casos anteriores, pero puede obtenerse también en el mismo aparato de conversión. Los productos de la conversión se expulsan del aparato -25- a un recipiente -29- en el que se dejan solidificar. Después de un tiempo cualquiera, y fundidos de nuevo o bien en estado sólido, en forma de fragmentos, se pasan al tubo de polimerización -30- al cual a través de una boca de carga -31- se hace llegar la lactama, que se funde en el mismo tubo. La polimerización tiene lugar
20 como en los ejemplos anteriores.

25 Como puede verse son varias las formas en que puede llevarse a la práctica el procedimiento de esta invención, con convenientes modificaciones, variaciones y disposiciones sin apartarse del alcance de la misma. La invención se funda esencialmente en la conversión de la lactama monomero, mediante calentamiento a la presión normal y dentro de los límites de temperatura indicados, en un producto o mezcla de
30



5 productos capaces de polimerizarse por calentamiento a la presión normal, por si solos o adicionados únicamente de lactama pura y después de eliminada el agua contenida eventualmente en ellos; conversión que no solo no ha sido hasta ahora descrita ni propuesta, sino que incluso debía considerarse imposible de efectuar en las condiciones descritas, fundándonos en lo hasta ahora conocido. Como es natural pueden seguirse métodos análogos para los homologos superiores de la caprolactama con 7 o más átomos de carbono.

10

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

Se reivindica como objeto de esta patente:

15 1.- Procedimiento para la preparación de polímeros elevados a partir de lactamas, especialmente de la caprolactama, caracterizado porque la lactama se calienta en presencia de agua a la presión normal y a temperatura inferior a 200°C. y el producto así obtenido, se calienta a las temperaturas de polimerización con eliminación de agua y sin
20 adición alguna de substancias distintas a la lactama monomero.

25 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el calentamiento de la lactama en presencia de agua se continua hasta que se obtiene un producto que contenga una cantidad suficiente de moléculas de cadena abierta.

30 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el calentamiento de la lactama en presencia de agua se continua hasta que se obtiene un producto que funde a temperatura superior a 100°C, calentando luego el producto así obtenido, a la temperatura de polimerización con eliminación de agua y sin adición alguna.



4.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el producto obtenido por calentamiento de la lactama en presencia de agua, es adicionado de una cantidad de lactama monomero tal que la mezcla en tales proporciones funda a temperatura superior a 100°C., y dicho producto adicionado de lactama se calienta a la temperatura de polimerización y con eliminación de agua, sin adición ulterior alguna.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1 en el cual la lactama se calienta en presencia de agua a la presión normal y a una temperatura comprendida sensiblemente entre 130 y 170°C.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la temperatura de polimerización está comprendida sensiblemente entre los 210 y 270°C.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el polímero se mantiene al estado fundido con exclusión de oxígeno, durante un tiempo suficiente para conseguir el mejoramiento deseado de sus propiedades tecnológicas.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el producto obtenido por calentamiento de la lactama en presencia de agua se deja solidificar siendo añadido luego en estado sólido a un aparato en el cual se calienta a la temperatura de polimerización.

9.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el vapor de agua que destila durante la conversión de la lactama es condensado total o parcialmente y devuelto al ciclo operatorio.

10.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el vapor de agua que destila durante la conversión es sustituido por entrada de una cantidad de vapor equivalente recuperándose la lactama contenida en el vapor destilado.



11.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la conversión y la polimerización se efectúan a la continua.

12.- Procedimiento para la síntesis de poliamidas.

5

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

BARCELONA, 28 MAR. 1953

P.A.

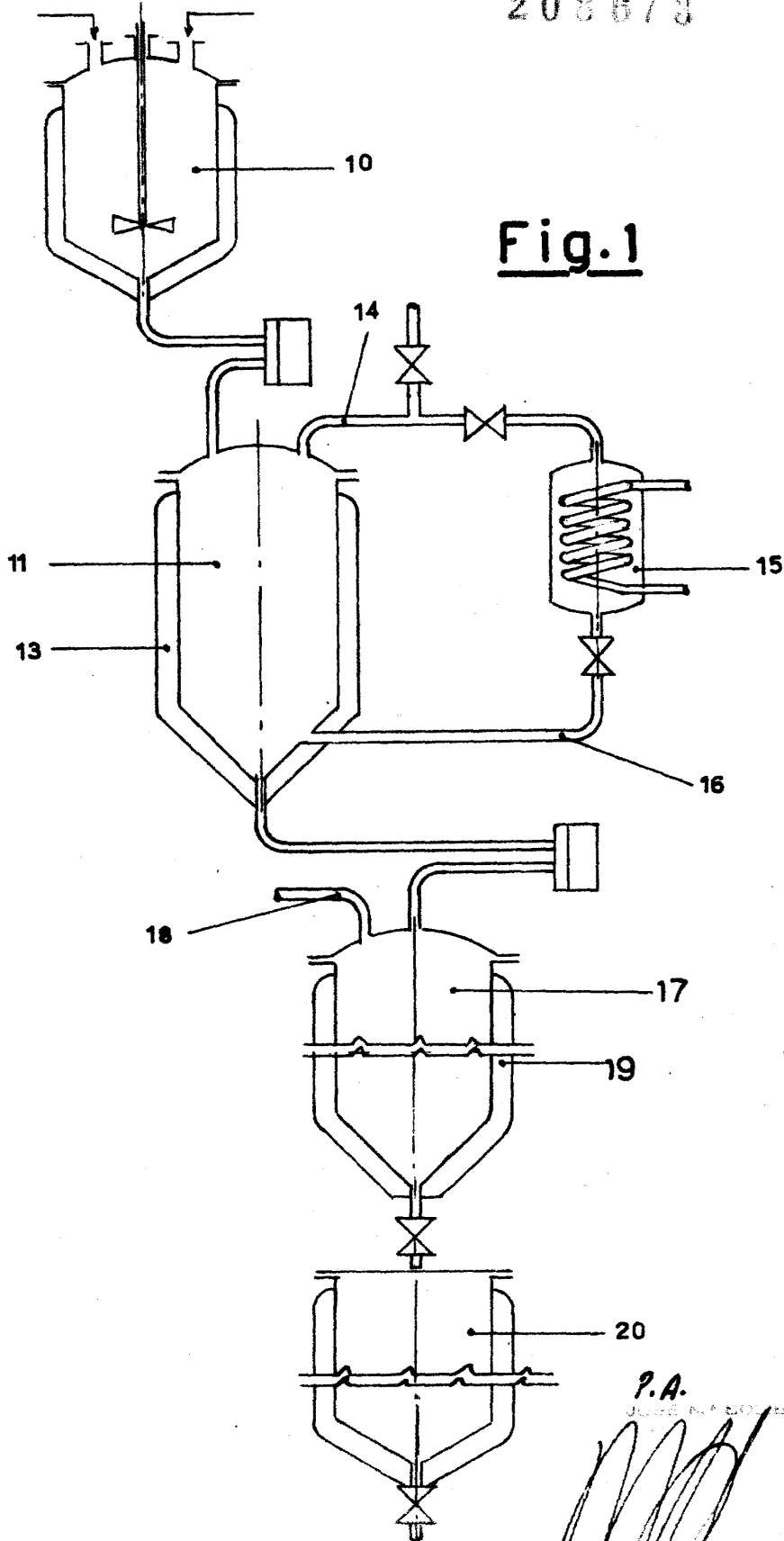
JOSÉ DE OLIVERA

A large, stylized handwritten signature in black ink, consisting of several overlapping loops and strokes.

208678



Fig. 1



P.A.

208673

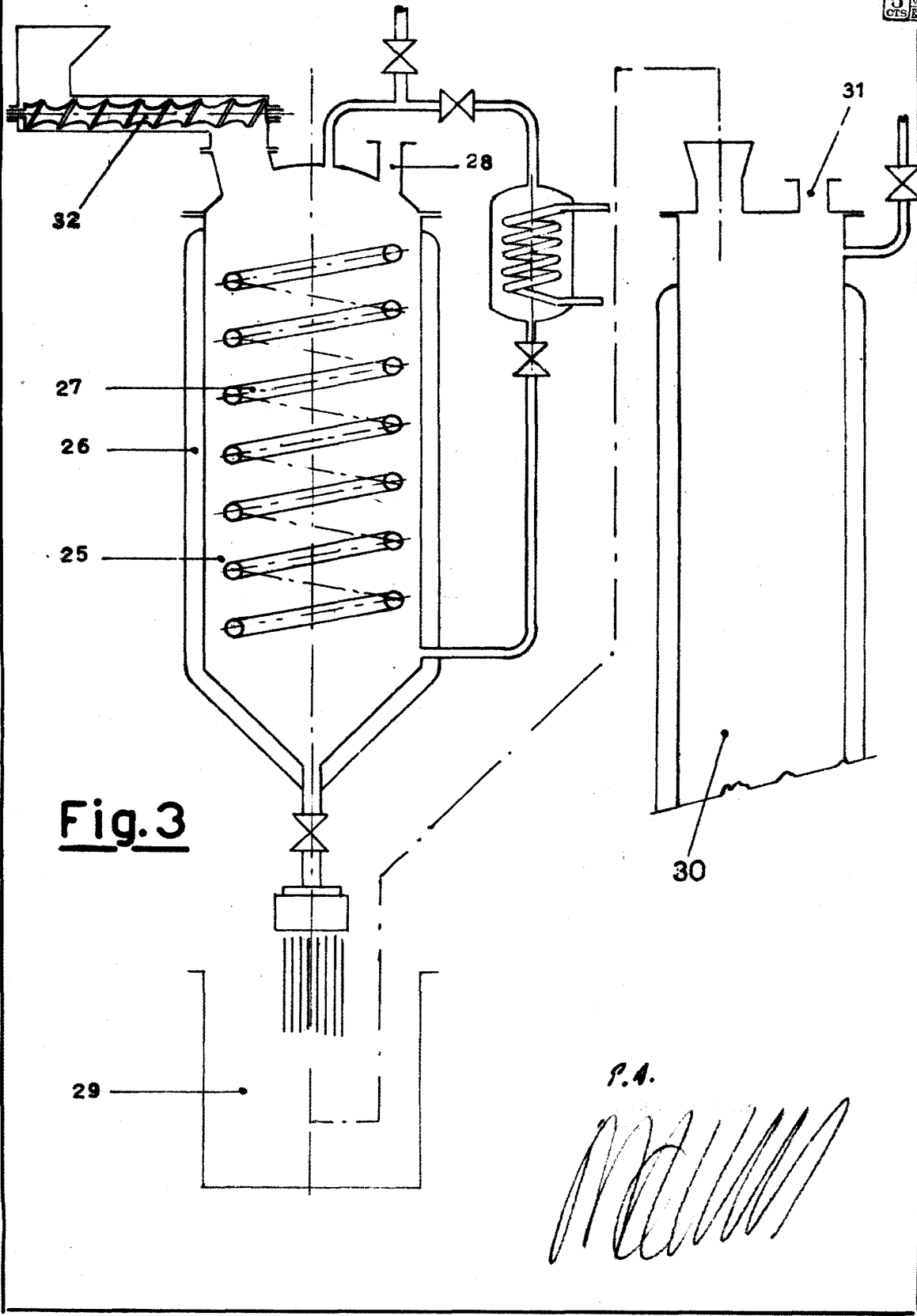


Fig. 3

P.A.