



255696



5 tas temperaturas. Generalmente, estas soluciones contienen 3-12 por ciento en peso de caprolactama y 0,1-2 por ciento en peso de oligómeros, y también impurezas, tales como residuos de catalizador, ácidos y bases orgánicos, etc. Frecuentemente se encuentran también pequeñas cantidades de ácido aminocaproico. Tales soluciones se forman también en la despolimerización incompleta de residuos de polilactamas. Por razones de conveniencia, en adelante nos referiremos a estas dos clases de solución como "agua de lavado de lactama".

10 Se ha propuesto con anterioridad eliminar los oligómeros lineales del agua de lavado de lactama por filtración y someter luego el filtrado a una ulterior purificación. Tal procedimiento, sin embargo, está expuesto a la objeción de que los oligómeros forman una masa viscosa que es bastante difícil de filtrar y difícil de manejar.

15 Se han propuesto ya varios métodos de tratar el agua de lavado de lactama sin filtración. Las lactamas dímeras y trímeras pueden ser despolimerizadas tratándolas con agentes de escisión ácidos o básicos a temperaturas por encima de 200°C. Se ha  
20 propuesto también despolimerizar los oligómeros calentándolos a 225°C con NaOH del 50% de concentración durante 10 horas y ebullición subsiguiente de la mezcla con metanol, con paso simultáneo de SO<sub>2</sub>. Se ha propuesto además despolimerizar más aún agua de lavado de lactama parcialmente despolimerizada calen-  
25 tándola durante un tiempo largo con un cambiador de catión suspendido en ella, con lo cual el aminoácido así formado se une cuantitativamente al cambiador de ión; a continuación, el cambiador de ión se filtra y se trata con amoníaco para que se disuelva el aminoácido. De la solución resultante pueden eli-  
30 minarse entonces las impurezas neutras y básicas tratando la

255696



solución con un cambiador de anión, al que se une de nuevo completamente el aminoácido; después de haber sido filtrado y lavado, el cambiador de anión cargado se trata con CO<sub>2</sub> a 40 atms. de presión durante 10 horas, con lo que el aminoácido se disuelve otra vez.

5  
Como distinto de estas propuestas primitivas, según las cuales los oligómeros se eliminan o se despolimerizan completamente, en nuestra Patente Española nº 244.884 se describe y se reivindica un procedimiento, según el cual el agua de lavado de lactama se usa para extraer lactama disuelta en un disolvente orgánico prácticamente inmisible con agua. Con ello se aumenta la concentración de la lactama en el agua de lavado y se exalta la solubilidad de los oligómeros y la solución acuosa resultante se purifica pasándola por cambiadores de ion. Este método simple es practicable sólo cuando se dispone de soluciones de lactama en disolventes orgánicos inmiscibles con agua, es decir, en instalaciones para lactamas.

10  
15  
El presente invento pretende proporcionar un procedimiento en el cual el agua de lavado de lactama puede purificarse independientemente de la ejecución de otros procedimientos y sin precisar despolimerizar los oligómeros.

20  
25  
El método según el invento de eliminar impurezas de soluciones acuosas de caprolactama conteniendo lactamas oligómeras e impurezas comprende pasar la solución acuosa a una temperatura de 30°C por lo menos por uno o más lechos fijos de cambiadores de catión y/o anión.

30  
La temperatura de la solución de lactama debe ser lo suficientemente alta para que se disuelvan todos o casi todos los oligómeros. Si se usa, por ejemplo, un agua de lavado de lactama que contiene alrededor del 10 por ciento en peso de caprolac-



tama y alrededor de 1 por ciento en peso de oligómeros, la temperatura mínima para obtener resultados completamente satisfactorios es unos 50°C. Este límite inferior de temperatura puede ser rebajado adicionando caprolactama; sin embargo, el coste extra implicado, hace el procedimiento impracticable a temperaturas por debajo de 30°C.

La temperatura máxima depende de la sensibilidad a la temperatura del (de los) cambiador(es) de ion usado(s). En general, no es aconsejable usar los cambiadores de ion adquiribles actualmente en el comercio por encima de 100°C, pues entonces la vida de estos cambiadores se acorta apreciablemente.

El procedimiento según el invento se lleva a cabo preferentemente a 40-70°C. Generalmente, el agua de lavado de lactama puede ser purificada a estas temperaturas sin adición de más lactama, sin que ocurra ninguna, o casi ninguna, ruptura de ciclos de la lactama.

El invento puede llevarse a cabo de modo que se obtenga una solución purificada exenta de oligómeros o una solución purificada que contenga aún oligómeros. Dependiendo de la naturaleza de las impurezas, la solución cruda de lactama puede ser dirigida sobre uno o más cambiadores de catión solamente, sobre uno o más cambiadores de anión solamente o consecutivamente sobre ambos tipos. Puede hacerse uso también de una mezcla de estos dos tipos de cambiador.

Cuando se dirige continuamente agua de lavado de lactama conteniendo lactamas oligómeras disueltas sobre un cambiador o cambiadores adecuados a 30°C o más, los oligómeros lineales se adsorben durante un cierto periodo y luego el líquido que abandona el (los) cambiador(es) contiene de nuevo oligómeros lineales. Si se desea eliminar los oligómeros lineales, puede cam-



255496

biarse el procedimiento, antes de alcanzar este estado, a una cantidad nueva de cambiador. Preferentemente, sin embargo, la solución se pasa por el lecho o lechos de cambiador de ion dos o más veces, ajustando la velocidad de tratamiento respecto a  
5 la cantidad de cambiador(es) de modo que el líquido que sale fi  
nalmente del lecho o lechos contenga lactamas oligómeras lineales, así como oligómeros cíclicos, pero esté exento de impurezas indeseables o contenga tal impureza en cantidad despreciable. Este procedimiento tiene las ventajas de que el procedi-  
10 miento puede ser ejecutado con cantidades relativamente pequeñas de cambiador de ion y de que después de evaporación de la solución liberada de impurezas indeseables, puede polimerizarse la lactama calentando a 200-300°C sin adición de iniciadores de polimerización.

15 Si se pasa por un cambiador de catión agua de lavado de lactama conteniendo pequeñas cantidades de ácido inorgánico u orgánico además de las impurezas básicas, se obtiene una solución de lactama que contiene oligómeros, los cuales, parcialmen  
te por influencia del ácido aún presente en ella, pueden ser po  
20 limerizados del modo usual después de evaporación. En muchos casos, sin embargo, es preferible eliminar el ácido por medio de un cambiador de anión, pues este ácido no es realmente necesario para iniciar la polimerización. Si, no obstante, fuera necesario que este ácido estuviera presente en la polimeriza-  
25 ción, se debería procurar que tuviera una concentración constante en la zona de polimerización y generalmente es más práctico eliminarlo de la solución y añadirlo a continuación en la cantidad deseada.

Preferentemente, el agua de lavado de lactama se pasa  
30 primero por un cambiador de anión y a continuación por un cam-

255699



oligómeros lineales y a mostrar reacción débilmente básica.

Si se evapora este líquido al 100%, se obtiene una caprolactama que contiene oligómeros, que es de excelente calidad. Esto puede verse, por ejemplo, por el llamado "número de permananato", esto es, el número de segundos que pasan antes de que una solución acuosa de lactama al 3% en peso, conteniendo 1 ml de permanganato potásico 0,01 N, se decolore a 20°C. Este número es superior a 2000, mientras que el del agua de lavado original es sólo 120.

Si la solución, completamente o casi completamente desecada por evaporación, se calienta durante 24 horas a 260°C en atmósfera de nitrógeno, se forma una policaprolactama completamente blanca sin adición de iniciadores de polimerización. El mismo producto se obtiene también si durante el calentamiento se añade lactama exenta de oligómeros.

La primera columna de cambiador de ion debe ser regenerada cada 3 ó 4 días, la segunda cada 6 ó 7 días. Naturalmente, la tercera columna, que solamente sirve como dispositivo de seguridad, tiene una vida más larga. Los oligómeros lineales adsorbidos se eliminan de ambos tipos de cambiador pasando por estos cambiadores ácido nítrico 4 N o ácido sulfúrico 4 N a 50°C. Después de haber sido lavado con agua, el cambiador de catión está de nuevo dispuesto para el uso; el cambiador de anión se activa con una solución 1 N de hidróxido sódico. Así, pues, ambos cambiadores pueden ser usados muchas veces.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda el 14 de Febrero de 1959, bajo el Núm. 236.157, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



255696

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5           1º. - Un método de eliminar impureza o impureza y oligó-  
meros de una solución acuosa impura de caprolactama que contie-  
ne oligómeros de lactama, que, a temperatura ambiente, forman  
en ella una fase sólida, cuyo procedimiento comprende hacer pa-  
sar la solución acuosa a una temperatura de por lo menos 30º C  
10 a través de uno o más permutadores de cationes y/o aniones.

2º. - Un método según el punto 1º, en el cual la tempera-  
tura es de 40 a 70º C.

3º. - Un método según los puntos 1º o 2º, realizado de  
tal manera que la solución tratada contenga todavía oligómeros  
15 de lactama lineales aunque posiblemente en menor concentración  
que la solución original.

4º. - Un método según los puntos 1º, 2º o 3º, en el cual  
la solución se conduce primero sobre un permutador aniónico y  
luego sobre un permutador catiónico.

20           5º. - Un método según cualquiera de los puntos anterio-  
res, en el cual se eliminan oligómeros lineales unidos al per-  
mutador o permutadores iónicos, haciendo pasar sobre los per-  
mutadores ácido sulfúrico o ácido nítrico de una concentración  
mayor de 2 N.

25           6º. - Un método de preparar policaprolactama, que com-  
prende evaporar completa o parcialmente una solución obtenida  
por un método según los puntos 1º a 4º y calentar luego el re-  
síduo a una temperatura de 200 a 300ºC.

255696



7ª. - Un método de eliminar impureza o impureza y oligó-  
meros de una solución acuosa impura de caprolactama.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y  
con los fines que se han especificado.

5 Esta Memoria consta de nueve hojas, escritas por una sola  
cara.

Madrid,

MAR 1950

P. A.  
Alfredo de Elorza  
P. C. P. O. A.  
*[Handwritten signature]*

DG/