

JE.

958700



256709

=====

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

=====

a favor de

LA SEDA DE BARCELONA, S. A., de nacionalidad española,
domiciliada en Avda. José Antonio Primo de Rivera nº 654,
BARCELONA,

por:

"Procedimiento para la obtención de productos sintéticos
de policondensación lineal".

=====

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

La presente patente se refiere a un procedimien
to para la obtención de productos sintéticos de policon-
densación lineal estabilizados.

En la condensación de compuestos orgánicos pro-

25 07 09



vistos de dos grupos activos, los productos de policondensación lineales de larga cadena obtenidos siguen conservando los grupos finales activos.

5 Dichos grupos finales, por ejemplo grupos carboxilácidos o aminoácidos, pueden ser activos de tal forma, que al refundir el polímero, por ejemplo en hilatura por fusión, tiene lugar una posterior condensación incontrolada, que da lugar a un aumento de la viscosidad. Ello ocasiona numerosos inconvenientes e irregularidades. 10 Estos inconvenientes son por ejemplo, la formación de costras en los aparatos de hilatura por fusión e hileras, lo que supone una costosa limpieza, originándose de esta forma inevitables interrupciones de fabricación y dando lugar a una disminución de calidad de los productos finales. 15

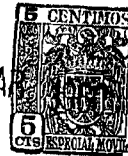
Estos inconvenientes citados, son particularmente desagradables en los productos de policondensación obtenidos a partir de amino-ácidos, por ejemplo ácido aminocaproico o caprolactama, o ácido aminoundecilico 20 $H_2N(CH_2)_{10}COOH$.

El procedimiento de la presente patente se refiere a la obtención de productos de policondensación que apenas poseen grupos finales activos perjudiciales en las cadenas de las moléculas y que por tanto solo poseen en 25 bajo grado los inconvenientes e irregularidades antes citados, al ser fundidos nuevamente para su transformación en artículos.

Los productos sintéticos de policondensación lineales, especialmente los amino-ácidos o lactamas se 30 preparan por condensación continua en una columna o por

25 67 09

11 7 MA



condensación discontinua en un autoclave.

Como catalizadores de la condensación generalmente se usan ácidos orgánicos, p.e. ácidos carboxílicos o aminas primarias, secundarias o terciarias, alifáticas o aromáticas, así como otros compuestos, según sean las materias de partida a policondensar, p.e. compuestos organometálicos como el acetato de zinc u óxidos metálicos como los óxidos de plomo, antimonio, etc.

Muchos de estos catalizadores actúan al final de la condensación como estabilizadores, ya que saturan los grupos activos finales, bloqueando cualquier posterior condensación.

Dichos catalizadores tienen, debido a su efecto estabilizador y bajo determinadas circunstancias, una influencia en la manipulación posterior cuando hay que fundir nuevamente el producto de policondensación, como p.e. en la hilatura por fusión de fibras sintéticas o en el moldeo por extrusión.

Sin embargo, las cantidades usuales de catalizador, tal como se aplican p.e. en la policondensación de la ϵ -caprolactama, no son suficientes para obtener una poliamida lo suficiente estable.

Si se quiere usar una cantidad excesiva de catalizador para lograr una mayor estabilidad del producto de policondensación, debido al bloqueo prematuro de los grupos finales mediante el catalizador que actúa como estabilizador, se obtienen policondensados con longitud de cadena reducida y por tanto de peor calidad.

Además, en la policondensación dirigida a una viscosidad determinada, la capacidad de los aparatos de



condensación. p.e. de las columnas de condensación, disminuye considerablemente si se emplean cantidades excesivas de catalizador.

El procedimiento de la presente patente tiene por objeto conseguir la máxima independencia posible respecto a los catalizadores en la estabilización de los productos de policondensación.

Según el procedimiento de esta patente, es también posible estabilizar los productos de condensación en estado sólido, pudiéndose aplicar los medios de estabilización con resultado favorable en los grupos primarios aun activos del policondensado sólido (p.e. grupos finales ácidos o amino) en forma de una solución de preferencia acuosa.

El disolvente para los medios de estabilización es, el agua, si bien pueden emplearse otros líquidos (p.e. alcoholes) que no disuelvan el producto de policondensación, sino más bien lo hinchen en determinada proporción.

La solución estabilizadora puede aplicarse eficazmente en caliente al producto de policondensación, el cual puede estar formado por gránulos, recortes, así como también hojas, películas, cintas y similares de gran superficie con respecto a la masa.

Después del tratamiento, que puede requerir varias horas, se separa el material ya estabilizado del líquido de tratamiento y se seca, pudiendo entonces ser transformado en artículos moldeados por el procedimiento de fusión.

Según el procedimiento de la presente patente,

25 67 09 MAR.



para la preparación de productos de policondensación lineales sintéticos a partir de aminoácidos que al fundirlos de nuevo se comporten como productos estables, el producto de policondensación en estado sólido y conteniendo aún grupos finales activos (por lo que es inestable, principalmente al calor) y en forma de artículos de gran superficie con respecto a la masa (por ejemplo gránulos, recortes, láminas, películas o cintas), se trata con agua u otro líquido que no disuelva el material de policondensación y que contenga disueltas pequeñas cantidades de materias orgánicas o inorgánicas que bloqueen los grupos finales de la molécula del polímero. A continuación se seca bien el material tratado, sin lavado previo, y luego se sigue la manipulación según el procedimiento de fusión.

Para el bloqueo de los grupos finales alcalinos por ejemplo amínicos, pueden emplearse ácidos orgánicos (por ejemplo ácidos monocarboxílicos) de peso molecular no demasiado alto (por ejemplo ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido benzoico y similares). También pueden usarse los ácidos dicarboxílicos, por ejemplo ácido adípico, cuando se activa el grado de tinte de los productos finales con colorantes alcalinos.

Para saturar los grupos finales ácidos, son apropiadas monoaminas orgánicas, de peso molecular no demasiado alto, y aminas primarias, secundarias o terciarias, por ejemplo propilamina, bencilamina, trietanolamina y similares.

Como estabilizadores pueden usarse también aminas, por ejemplo hexametiléndiamina, si se desea activar



el grado de tinte de los productos finales con colorantes ácidos.

En casos especiales también pueden aplicarse, con buen resultado, otras materias para la estabilización, que son utilizadas como catalizadores en lo demás.

También los aldehidos (por ejemplo formaldehido) e isocianatos son apropiados como estabilizadores en muchos casos.

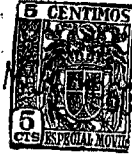
Los estabilizadores se aplican en forma de soluciones, preferiblemente acuosas, y en parte son apropiadas soluciones muy diluídas. La concentración de estabilizador está comprendida generalmente entre 0,1 y 50 g/l, dependiendo de la índole y peso molecular del estabilizador, así como de las propiedades del producto de policondensación a estabilizar.

Puede acelerarse e intensificarse la estabilización de un producto de policondensación que contenga grupos activos, si juntamente con el líquido de tratamiento se le aplican medios que produzcan una hinchazón del polímero.

Según el procedimiento de la presente patente, la solución del estabilizador se aplica, preferiblemente, a una temperatura comprendida entre 80° y 100°C, por ejemplo a 95°C.

Los productos de policondensación que se obtienen de los aminoácidos o de los compuestos cíclicos correspondientes, por ejemplo ϵ -caprolactama, poseen primero un contenido considerable de monómeros que no han tomado parte en la reacción o se han formado de nuevo. Ello influye desfavorablemente en su manipulación durante la

25 67 09



fusión, así como en la calidad de los productos obtenidos. Es conocida la eliminación de dichos monómeros de los gránulos o productos obtenidos, mediante un lavado con agua caliente que los disuelve y arrastra. Los gránulos de ϵ -caprolactama suelen tratarse con agua caliente, antes de ser fundidos en el aparato de hilatura a rejilla.

Es de importancia el orden a seguir, cuando sobre un mismo producto de policondensación deben efectuarse un proceso de estabilización y uno de lavado.

Es favorable primero separar por lavado los productos bajomoleculares del material y a continuación efectuar la estabilización del material.

También ambas manipulaciones, es decir la eliminación de los productos bajo moleculares y la estabilización, pueden efectuarse en un solo proceso.

Según el procedimiento de esta patente, se tratan los polímeros de condensación durante por ejemplo un día, que es el tiempo durante el cual se disuelven los productos bajo moleculares, con agua caliente a 80° 100°C, preferiblemente a 95°C, que contenga pequeñas cantidades del estabilizador apropiado en estado disuelto. Luego se separa el líquido de tratamiento del material tratado, el cual se seca sin lavado intermedio, quedando listo para ser empleado en una manipulación posterior, por ejemplo para su hilatura por fusión.

En las poliamidas obtenidas a partir de aminoácidos o de sus compuestos cíclicos correspondientes, están presentes un grupo alcalino H_2N y un grupo ácido $HOOC$. Generalmente en vistas a la posterior manipulación por fusión, se alcanza una estabilidad suficiente, si única-



mente se bloquea una clase de los grupos finales.

Según sea la clase de estabilizador usado, puede activarse o no la afinidad al tinte con colorantes ácidos o básicos.

5 Mediante el bloqueo de ambas clases de grupos finales, es decir los alcalinos y los ácidos, pueden obtenerse productos que únicamente presenten una débil afinidad al tinte para colorantes ácidos y alcalinos.

EJEMPLO I

10 En una vasija de tratamiento provista de una bomba para la recirculación del líquido, se calentaron 4000 l de agua hasta 95°C, después de lo cual se le añadió 1 g. de ácido benzoico por litro.

15 Gránulos de poliamida, obtenidos a partir de ϵ -caprolactama, se hilaron para obtener un hilo de unos 5 mm de grueso, que una vez enfriado se cortó en trocitos cilíndricos de 4,5 mm. de largo.

20 1000 kg de este material, se trataron con el baño acuoso contenido en la vasija antedicha durante 4 horas, manteniéndose la temperatura del baño y recirculándolo mediante la bomba. Después se sacó el líquido de tratamiento, y el material tratado se secó intensamente, quedando lista para posterior manipulación en estado fundido.

25 EJEMPLO II

A un polímero fundido obtenido a partir de ϵ -caprolactama en una columna de policondensación, se le dió la forma de una delgada cinta que se cortó en pedacitos pequeños.

30 1000 kg. de estos pedacitos se trataron en el



25 67 09

recipiente descrito en el ejemplo anterior, con 4000 l de agua a 95°C a la que se le había añadido 0,4 g. de ácido acético por litro. El líquido se mantuvo a esta temperatura durante 24 horas al mismo tiempo que se recirculaba. Después de separados los pedacitos del líquido de tratamiento y aun mojados con la solución de ácido acético, se secaron intensamente, después de lo cual quedaron listos para ser fundidos o hilados con el aparato de hilatura a rejilla.

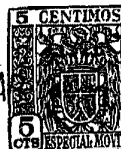
10 El líquido de tratamiento además de contener restos de ácido acético, contenía los productos bajo moleculares de la poliamida en una proporción de un 0,5 a 10%.

EJEMPLO III

15 1000 kg. de "pedacitos" de poliamida obtenida como en el ejemplo II, se lavaron en la misma vasija de tratamiento provista de bomba de recirculación. Dicho recipiente contenía 4000 lts. de agua a 95°C a la que se le había añadido 0,8 g/litro de ácido benzoico. El tratamiento de los "pedacitos" duró 24 horas a dicha temperatura, recirculándose el baño mediante la bomba. Los "pedacitos" se manipularon de forma igual al ejemplo II. Examinada la composición del baño de tratamiento, resultó que el ácido benzoico había sido admitido en su totalidad, por lo que existía el peligro de que la estabilización no hubiera tenido lugar en proporción suficiente. Ello se manifestaría en la hilatura de la masa fundida de poliamida así como en los productos.

25 El porcentaje de los productos moleculares disminuyó de un 0,5% a 10%.

30



25 67 09

EJEMPLO IV

1000 kg. de los mismos "pedacitos" de poliamida del ejemplo III, se trataron en forma análoga a la de dicho ejemplo con la diferencia de que el líquido de tratamiento contenía 4,0 g/litro de ácido benzoico.

5 una vez usado el baño de tratamiento, éste contenía aun 1,2 g/l de ácido benzoico. Los productos bajo moleculares de la poliamida habían disminuido en un 0,5 a 10% aproximadamente.

EJEMPLO V

10 1000 kg. de los mismos "pedacitos" de poliamida de los ejemplos III y IV se trataron en la vasija de reacción con 4000 litros de agua a 95°C con un contenido de 1 g/litro de bencilamina.

15 Analizado el baño de tratamiento ya usado, resultó que contenía aproximadamente un 0,5% de bencilamina.

Los productos bajo moleculares de la poliamida habían disminuido de 0,5 a 10% aproximadamente.

20 Según el procedimiento de la presente patente, sin cambiar el proceso normal de policondensación ni la capacidad de los aparatos de policondensación, e incluso empeorando la calidad del producto final por disminución de la longitud de cadena de las moléculas, se consigue saturar o bloquear los grupos finales activos que han
25 quedado en el polímero primario sólido, mediante un sencillo post-tratamiento.

De esta forma al fundir de nuevo la poliamida, se disminuye considerablemente o se previene por completo la policondensación posterior de la masa del polímero,
30 si la masa del polímero debe refundirse para su hilatura

25 67 09

11 MAR



por fusión o para su extrusión en artículos.

5 A consecuencia de la saturación de los grupos finales activos, apenas aumenta la viscosidad del producto de policondensación al fundirlo posteriormente. La formación de costras en los aparatos de fusión e instalaciones similares es mucho más insignificante, debido a lo cual disminuyen las limpiezas a efectuar y por tanto las interrupciones del proceso de hilatura o extrusión.

10 La disminución de costras así como de las variaciones de viscosidad, da lugar a la obtención de productos de mayor uniformidad en su constitución y forma, así como de mayor uniformidad en el tinte.

15 Como la mayoría de las veces deben separarse los productos bajo moleculares del producto de policondensación, antes de que éste se manipule posteriormente, puede llevarse a cabo el proceso de estabilización posteriormente casi sin gastos.

N O T A
=====

20 Se reivindica como objeto de esta patente:

25 1) Procedimiento para la obtención de productos sintéticos de policondensación lineal a partir de aminoácidos, y que al refundirlos se comportan como productos estabilizados, caracterizado en que dichos productos de policondensación primarios e inestables, en estado sólido y conteniendo aun grupos finales activos, y en forma de artículos de gran superficie con relación a su masa (por ejemplo gránulos, recortes, pedacitos, así como hojas, películas o cintas) se tratan con agua u otros líquidos



calentados, que no disuelvan el material de policonden-
sación y contengan disueltas pequeñas cantidades de ma-
terias orgánicas o inorgánicas, con las que puedan blo-
quearse los grupos finales de la molécula del polímero,
5 después de lo cual el material tratado se seca intensa-
mente sin previo lavado.

2) Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado en que para el bloqueo de grupos finales de
reacción alcalina se usan ácidos orgánicos (por ejemplo
10 ácidos monocarboxílicos) preferiblemente de peso mole-
cular no demasiado elevado (por ejemplo ácido fórmico,
ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico o ácido
benzoico).

3) Procedimiento según la reivindicación 1,
15 caracterizado en que para el bloqueo de grupos finales
de reacción ácida se usan aminas orgánicas de peso mole-
cular no demasiado elevado (por ejemplo propilamina, ben-
cilamina, trietanolamina).

4) Procedimiento según cualquiera de las rei-
20 vindicaciones precedentes, caracterizado en que los esta-
bilizadores se usan en forma de solución, preferiblemen-
te acuosa, con un contenido de 0,1 a 50 g/litro de esta-
bilizador.

5) Procedimiento según cualquiera de las rei-
25 vindicaciones precedentes, caracterizado en que la solu-
ción estabilizadora contiene medios que hinchan el polí-
mero de condensación tratado.

6) Procedimiento según cualquiera de las rei-
vindicaciones precedentes, caracterizado en que la solu-
30 ción estabilizadora se aplica a una temperatura de 80° a
100°C, preferiblemente a 95°C.

25 67 09¹⁷⁷



7) Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que el producto primario de policondensación, se trata con la solución estabilizadora, después de eliminar los productos bajo moleculares.

8) Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6 caracterizado en que las manipulaciones de eliminación de los productos bajo moleculares y estabilización del producto primario de condensación, se efectúan conjuntamente a la vez, preferiblemente con agua caliente que contenga el estabilizador.

9) Procedimiento para la obtención de productos sintéticos de policondensación lineal.

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

BARCELONA, 11 de Marzo de 1960.

P. A.

JOSÉ M. BOLIG
P. P.