

274498

P- 22.323

VG 1091 Sp



16 M

Rehecha I

16 FEB 1962

274498

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 10 de Febrero de 1962, con el nº 274.498

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de VEREINIGTE GLANZSTOFF-FABRIKEN AG, entidad alemana, establecida en Glanzstoff-Haus, Wuppertal-Elberfeld, República Federal Alemana, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLICONDENSACION CONTINUA DE ACIDOS DICARBOXILICOS Y DIAMINAS O SUS SALES"

Para la obtención de poliamidas mediante el empleo de ácidos dicarboxílicos y diaminas, se parte generalmente de soluciones acuosas de las sales de dichos monómeros, es decir, por ejemplo, de la sal hexametildiamínica del ácido adípico. Las soluciones son calentadas en una primera fase a 5 temperaturas superiores a 200° y bajo una sobrepresión de aproximadamente 18 atmosferas. La aplicación de presión es necesaria para impedir una solidificación de la masa condensante de la reacción y evitar pérdidas de hexametildiamina. En 10 esta primera fase se expulsa una cantidad considerable del

274498

16 MAY



5 agua de solución, si bien, debido a la presión, queda retenido todavía un porcentaje de agua tan grande en la fusión, que la condensación no puede llevarse a término. Por consiguiente es preciso que para el tratamiento ulterior, el condensado
10 previo formado en la primera fase sea puesto a presión normal y se siga calentando hasta haberse alcanzado el grado de polimerización deseado. Mientras mayor sea la cantidad de agua contenida todavía en el condensado previo, tanto más difícil resulta la distensión a presión normal, debido a que en una
15 evaporación repentina del agua, se retira el calor preciso de la fusión, de modo que ésta se solidifica.

En una operación discontinua se puede orillar esta dificultad, realizando la distensión lentamente, con lo que el tiempo de distensión se prolonga generalmente durante varias horas. En un procedimiento continuo tiene que terminarse
20 forzosamente la distensión en un tiempo relativamente breve. Debido a la escasa conductibilidad térmica de la fusión, es necesario tomar para ello medidas especiales, por ejemplo, la creación de un extenso gradiente de presión con grandes superficies permutadoras de calor, de modo que desde fuera se pueda suministrar el calor necesario para la evaporación. Han sido propuestos diversos procedimientos para salvar las
25 dificultades que se presentan en una distensión continua. Así, por ejemplo, es conocido el distender escalonadamente un condensado previo que contenga todavía aproximadamente 15% de agua, impulsándolo desde el condensador previo, que designaremos como vaporizador de reacción, a un tubo largo, cuya sección se agranda a distancias determinadas. En otro procedimiento menos complicado técnicamente, se conduce el condensado
30 previo, saliente a presión, directamente sobre un cuerpo me-



274498 16

tálico caldeado a alta temperatura y de una elevada conductibilidad térmica, con lo que se forma una delgada capa de fusión.

5 Indiferentemente del dispositivo distensor que se elija en cualquier caso, resulta que la distension se domina por ley natural tanto mejor, mientras menor sea el contenido de agua en la fusión que desde el vaporizador de la reacción que se halla bajo presión, es conducida al dispositivo distensor. Ahora bien, mientras más agua se extraiga de la fusión
10 en el vaporizador de la reacción, tanto más elevada es la temperatura de la fusión a una presión dada en el vaporizador de la reacción. Al progresar al mismo tiempo la policondensación, aumenta bruscamente el punto de fusión del polímero, la viscosidad de la fusión aumenta, mientras que su conductibilidad térmica disminuye. Como en un proceso continuo, la
15 solución fuertemente diluída del material de partida - con relación a la fusión - tiene que ser conducida al vaporizador de la reacción en la misma medida en que se retira la fusión de él, resulta que se presenta otro nuevo problema junto al
20 de la distensión.

Es necesario que el vaporizador de la reacción, en el que se encuentra el condensado previo bajo una sobrepresión de aproximadamente 18 atmósferas, sea alimentado continuamente con una solución acuosa del material de partida, cuyo punto de ebullición, a la presión mencionada, es inferior al
25 punto de fusión del condensado previo, sin que por ello la fusión que, dada su escasa conductibilidad térmica, es ya bastante viscosa, se solidifique ni siquiera en parte. Así, por ejemplo, la solución del material de partida introducida
30 a presión, puede ser una solución al 60% de la sal de la hexa-

274498



metilendiamina y del ácido adípico, y la fusión, un condensado previo de dicha sal, que posea una temperatura de entre 215 y 260°; a este particular, la temperatura es tanto más elevada mientras menor sea el contenido de agua en la fusión.

5 Mientras la temperatura de la fusión siga siendo relativamente baja - aproximadamente de entre 217 y 230° - y su contenido de agua correspondientemente elevado - alrededor de entre 38 y 18% en peso - se puede hacer entrar en el vaporizador de la reacción, sin adoptar medidas especiales, una

10 solución de la sal de la hexametilendiamina y el ácido adípico, precalentada a aproximadamente 100°. Ahora bien, la distensión de una fusión de este precondensado, hasta la presión normal, resulta difícil - como ya ya sido indicado - o sea, que únicamente puede realizarse escalonadamente en un dispositivo bastante costoso. Para la condensación final vuelven

15 a ser necesarios aparatos especiales que frecuentemente tienen que ser accionados mecánicamente, tales como, por ejemplo, los denominados "finisher helicoidales", con objeto de eliminar las cantidades de agua todavía existentes o que se forman. Sería por lo tanto deseable que la condensación en

20 esta primera fase del procedimiento fuera lo más completa posible, con objeto de que la fusión extraída se distienda lo más sencilla y seguramente posible hasta la presión normal, pudiéndose terminar la condensación definitiva a ser posible

25 en recipientes en reposo, sin piezas movidas, y en un tiempo lo más breve posible.

Si en este sentido se realiza la condensación previa de modo que del vaporizador de la reacción se evapore más agua de solución, es decir, hasta reducirse el contenido

30 de agua a aproximadamente 5 a 6% en peso, entonces hay que,



274408

en las condiciones más arriba indicadas, o sea una sobrepresión de 18 atmosferas, aumentar la temperatura hasta alrededor de 250°. El grado de polimerización del condensado previo y, por consiguiente, también la temperatura de la fusión, son entonces más altos. Si a una fusión como esta se le suministrara una solución de la sal hexametildiamínica del ácido adipico con una temperatura de alrededor de 100°, se produciría la solidificación de la fusión y con ello, la interrupción del proceso continuo.

Se ha descubierto ahora que puede orillarse todas las dificultades más arriba descritas, si la solución acuosa de la sal diamina del ácido dicarboxílico se calienta continuamente en un calentador de paso hasta una temperatura que no sea inferior en más de 10° que la temperatura de ebullición de la solución a una sobrepresión de vapor propia de 18 - 50 atmosferas, después de lo cual se introduce la solución caldeada, manteniendo la presión y la temperatura continuamente en forma de chorros finos en el vaporizador de la reacción, en el que se mantiene la fusión del condensado previo bajo una sobrepresión de 18 atmosferas y una temperatura de alrededor de 245 - 255°, efectuándose dicha introducción por debajo del nivel de la fusión y mientras que al mismo tiempo se extrae del fondo del vaporizador de la reacción, fusión del precondensado que contiene todavía aproximadamente 5 - 10% en peso de agua, dejándose que se distienda a presión normal y terminándola de condensar en la forma en sí conocida.

El procedimiento es especialmente ventajoso, porque la solución no solamente es precalentada en el calentador de paso, sino que también empieza a condensarse de modo que se reduce sustancialmente la concentración de diamina libre.

274498



16

Una solución al 60% de la sal hexametilendiaminica del ácido adípico se encuentra a temperaturas de aproximadamente 210° en equilibrio con menos de 1% en peso de hexametilendiamina libre. Las pérdidas de hexametilendiamina pueden reducirse todavía más, si en el calentador de paso se aplican presiones que sean mucho más elevadas que 18 atmosferas efectivas - por ejemplo, de 30 a 50 atmosferas de sobrepresión -, con lo que la fase de vapor desaparece prácticamente en el calentador de paso. (La pérdida de hexametilendiamina disminuye con el volumen de la fase de vapor, según se ha comprobado en los ensayos), Por consiguiente, no es conveniente sobrecalentar la solución de sal sustancialmente antes de su entrada en el vaporizador de la reacción, introduciéndose así en éste una mezcla de líquido y vapor. Con ello se reduce el peligro de la solidificación, pero las pérdidas de hexametilendiamina resultan tan elevadas, que se obtiene un producto final de viscosidad insuficiente. La pérdida de hexametilendiamina podría compensarse mediante la adición de hexametilendiamina, pero ello requiere dispositivos y medidas adicionales. Existiría además el peligro de una sobrecompensación. Los policondensados que se producen no son constantes en sus propiedades, con lo que desaparece una ventaja esencial del procedimiento continuo.

Otra característica esencial del procedimiento de acuerdo con el invento, estriba en que la solución de la sal se introduce en la fusión en forma de chorros finos, por ejemplo, empleando tubos capilares. La solución introducida tiene en el lugar de entrada en la fusión existente en el vaporizador de la reacción, una temperatura de aproximadamente 215°, debido al equilibrio del punto de ebullición. Dada la elevada velocidad de salida de la solución de los tubos capi-

274498



lares que debe ser de al menos 40 cm/segundo, e incluso convenientemente superior a 100 cm/segundo, resulta que la solución, relativamente más fría, que es introducida en la fusión, se distribuye muy rápidamente y de manera fina, de modo que no se puede producir un sobreenfriamiento local. Las burbujas de vapor que se forman al calentar la solución y que se distribuyen por todo su volumen, provocan un removido tan intenso de la fusión que a ésta se le puede proporcionar desde fuera, la energía de vaporación necesaria, sin necesidad de agitadores adicionales o similares. Dando a los tubos capilares una forma apropiada, se puede ejercer además un momento de giro sobre la fusión. Es conveniente conectar los tubos capilares en el sistema de alimentación, ya por encima del nivel de la fusión. Con ello se contrarresta una formación de vapor y una solidificación dentro de la tubería de entrada en la superficie de limitación entre la solución y la fusión que de otro modo se formaría.

Si se trabaja del modo anteriormente descrito, queda excluido prácticamente el peligro de solidificación y de un efecto de estabilización prematuro e indeseable, debido a pérdidas de diamina. Como el estado de equilibrio anteriormente mencionado se produce en el transcurso de menos de 10 minutos, basta un tiempo de permanencia de la solución en el calentador de paso, de aproximadamente 10 minutos.

Para la realización del procedimiento se emplea convenientemente el dispositivo que puede verse en el dibujo.

Consiste éste en un recipiente de reserva l, en el que se calienta a aproximadamente 95° y a presión normal la solución al 60% de la sal diamina del ácido dicarboxílico. Desde este recipiente de reserva se bombea la solución, por

274488

16M



medio de una bomba 2 y a través de la tubería 3, a un calentador de paso 4, en el que bajo una sobrepresión de 18 - 50 atmosferas, se pone a una temperatura de 210 - 220°. Las tuberías de entrada están equipadas con una válvula de cierre 5, una válvula de escape 6 y una válvula de seguridad 7, La presión puede ser leída en el manómetro 8 y la temperatura, en el termómetro 9. El calentador de paso 4 está en comunicación con uno o más tubos capilares 12 (de los que únicamente ha sido representado uno), a través de la tubería 10 y de una válvula reductora 11. El tubo capilar llega hasta aproximadamente el fondo del vaporizador de la reacción 13 y puede estar curvado hacia arriba por su extremo inferior, de modo que la solución introducida, sale en forma de chorro finamente dirigido, distribuyéndose en la fusión bajo desarrollo de vapor. La tubería 10 se estrecha convenientemente hasta el diámetro del tubo capilar, ya por encima del punto de inmersión 14 en la fusión. Con ello se excluye el peligro de obturación del tubo capilar. Del pie del vaporizador de la reacción sale la fusión del condensado que todavía tiene un contenido de agua de 5 - 10%, pasando en 15 directamente a un dispositivo, no representado, en el que tiene lugar la distensión a presión normal. Como dispositivo de distensión puede ser empleado cualquier dispositivo apropiado. El vaporizador de la reacción 13 está equipado con un nivel 16 y un termómetro 17. La regulación de la presión se realiza a través de la válvula 18, a través de la cual escapa el vapor de agua, que es conducido para su condensación a un refrigerador 19. A través de la tubería 20 puede ser introducido nitrógeno para el lavado del vaporizador de la reacción.

30

A base de un ejemplo serán ilustrados con más deta-

274498 16M



lle el procedimiento y el dispositivo.

Para la puesta en marcha del procedimiento, un autoclave 13, utilizado como vaporizador de la reacción y con una capacidad de aproximadamente 30 l, es lavado con nitrógeno

5 cargado seguidamente con 14 kg de una solución al 60% de sal hexametilendiamínica del ácido adipico en agua, calentada a 95°, y después se caldea. A una temperatura de la masa de la reacción de 215°, se alcanza la sobrepresión de 18 atmosferas y dá comienzo la destilación del agua. La solución que debe

10 seguir siendo alimentada, se calienta en el calentador de paso 4 a una temperatura de 210 - 215° bajo una sobrepresión de aproximadamente 20 atmosferas. En cuanto la temperatura de la fusión ha subido a 220°, se la alimenta con la solución que proviene del calentador de paso, regulándose por lo pronto

15 la alimentación por hora, a 2 kg. Cuando al cabo de aproximadamente 30 minutos la temperatura de la fusión, a plena potencia de caldeo del autoclave, ha subido a 235°, se aumenta la alimentación de la solución de la sal a 5 kg/hora, en la medida en que la temperatura de la fusión alcanza 250°, lo que

20 ocurre aproximadamente en el transcurso de otros 25 minutos. La alimentación de la solución del monómero se realiza a través del tubo capilar 12, que posee un diámetro interior de 2 mm. La velocidad lineal de salida del tubo capilar, asciende a 40 cm/segundo. En cuanto la temperatura de la fusión ha sido regulada de manera constante a 250°, comienza la extracción del

25 condensado desde el pié del vaporizador de la reacción, en el punto 15. La velocidad se regula a través del indicador de nivel 16 en el vaporizador de la reacción. Con ello se han conseguido las condiciones para un servicio continuo. Para

30 una alimentación horaria de 5 kg de solución, se conducen al

274498



dispositivo de distensión aproximadamente 2,75 kg de fusión de precondensado y se destilan 2,25 kg de agua/hora. El tiempo medio de permanencia en el vaporizador de la reacción asciende a alrededor de 3 horas. El rendimiento diario de 72 kg de sal hexametilendiaminica del ácido adípico conseguido con la forma de trabajo continua anteriormente descrita (inclusive el tiempo de puesta en marcha), corresponde aproximadamente al doble rendimiento diario del mismo autoclave en un servicio discontinuo por cargas.

De la Tabla se desprende que la viscosidad relativa del condensado previo, medida en una solución al 1% de un ácido fórmico de 90% a 25° en un viscosímetro capilar, permanece bien constante durante toda la duración del ensayo. Corresponde al valor de equilibrio cinético de la reacción a esperar, de modo que la mezcla en el vaporizador de la reacción puede ser considerada como suficiente. El agua destilada del vaporizador de la reacción, fué analizada en cuanto a su contenido en bases totales. Los valores medidos, reducidos a hexametilendiamina (HMD), han sido indicados asimismo en la Tabla. A pesar de no haberse adoptado medidas especiales de precaución, tales como la destilación del agua por una columna, no son los contenidos de hexametilendiamina en el agua más elevados que en un procedimiento discontinuo de autoclave.



16

772

Tiempo de reacción en horas	Viscosidad relativa	Contenidos de HMD en el destilado del autoclave en % en peso
4	1,32	0,15
7	1,32	0,15
9	1,32	0,20
11	1,30	0,20
13	1,33	0,21
15	1,32	0,23
17	1,34	0,20
19	1,33	0,23
21	1,33	0,22

5

10

15

20

25

30

De la cantidad de solución de sal hexametilendiamínica del ácido adípico introducida durante el procedimiento continuo, de la cantidad del agua disociada químicamente (aproximadamente 97% de la cantidad disociable en teoría) y de la cantidad de destilado, resulta un contenido estacionario de agua en la fusión de 5 - 6% en peso.

Se realizaron dos ensayos comparativos, en los que en cada caso se introdujo en el autoclave, por encima del nivel de la fusión, una solución acuosa al 60% de sal hexametilendiamínica del ácido adípico de 95° a través de un tubo de 8 mm de diámetro interior, en por lo demás idénticas condiciones. En el primer ensayo comparativo se introdujo la solución por el centro del autoclave y en el segundo ensayo, a través de la pared del autoclave, caldeada a 280 - 300°. En ambos ensayos se dió comienzo con la introducción de la solución de la sal, cuando la temperatura de la fusión era ya de 215°, es decir, inmediatamente después de alcanzarse una sobrepresión de 18 atmósferas. Al cabo de 2 horas de haberse introdu-

2744



cido la solución de la sal con una velocidad de tan solo 3 kg/hora y bajo una sobrepresión de 18 atmosferas, se interrumpió la alimentación de la solución y la fusión se terminó de condensar de la manera usual en un funcionamiento por cargas, distendiendo la presión y aumentando la temperatura de la fusión a 275° en el autoclave para un tiempo total de reacción de aproximadamente 6 horas, despues de lo cual se extrajo la fusión. El condensado previo poseía una viscosidad relativa de 2,2. En ambos casos contuvo el autoclave, despues de enfriado pronunciados puentes de poliamida sólida, cuya viscosidad en solución ascendió hasta 3,5. Incluso una condensación ulterior de aproximadamente 3 horas y aumentando la temperatura de la fusión hasta 275°, no fué suficiente para volver a fundir las capas superficiales sólidas que se formaron en la introducción de la solución de la sal. Las pérdidas de hexametildiamina fueron alrededor de 30% más elevadas que en un funcionamiento normal por cargas.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Republica Federal Alemana, el 26 de Abril de 1961, con el nº V 20.564 IVd/39c., se acoge a los beneficios del articulo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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

1º.- Un procedimiento para la policondensación continua de ácidos dicarboxílicos y diaminas o de sus sales, caracterizado porque la solución acuosa de los monómeros se

274438 161



calienta continuamente en un calentador de paso a una temperatura no inferior a 10° por debajo de la temperatura de ebullición de la solución y a una sobrepresión de vapor propia de 18 - 50 atmósferas, después de lo cual, y manteniendo la presión y la temperatura, se introduce la solución calentada de manera continua y en forma de chorros finos en el vaporizador de la reacción, en el que se mantiene la fusión del precondensado bajo una sobrepresión de 18 atmósferas y a una temperatura de 245 a 255° , efectuándose la introducción por debajo del nivel de la fusión, mientras que al mismo tiempo se extrae del fondo del vaporizador de la reacción, fusión del precondensado que todavía contiene alrededor de 5 a 10% en peso de agua, distendiéndola hasta presión normal y terminándola de condensar de la manera en sí conocida.

2^o. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la solución acuosa calentada de los monómeros, es introducida en el vaporizador de la reacción a una velocidad de por lo menos 40 m/segundos.

3^o. - Un procedimiento para la policondensación continua de ácidos dicarboxílicos y diaminas o sus sales.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de catorce hojas escritas a máqui-

25

274498



16 MAY

na por una sola de sus caras.

Madrid, 16 MAY. 1962

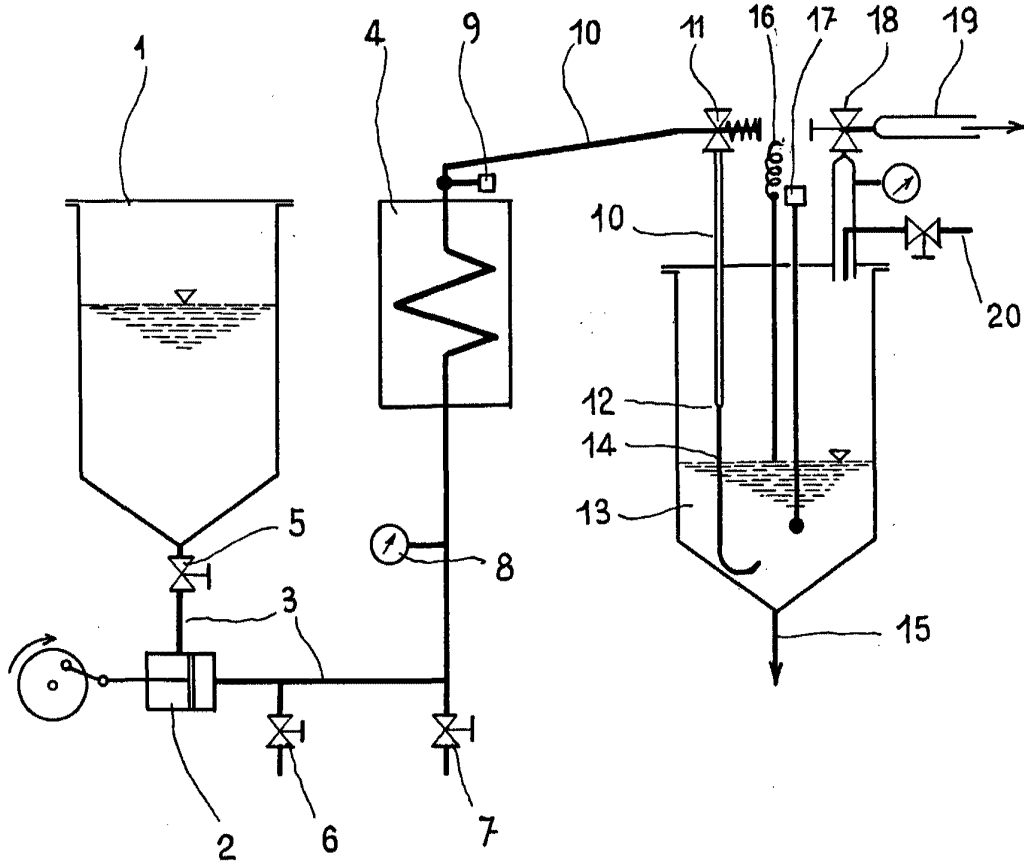
P. A.

Alberto de Elzaburu
For Foran

ESCALA VARIABLE VEREINIGTE GLANZSTOFF-FABRIKEN AG I/A

274498

23 MAR



Alberto de Elizaburu
Por Poder