

VG 1091 Sp
DIV.

277368

277368



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

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

"UN DISPOSITIVO PARA LA REALIZACION DE LA POLICONDENSACION CONTINUA DE ACIDOS DICARBOXILICOS Y DIAMINAS O DE 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 hexametilendiamínica del ácido adípico. Las soluciones son calentadas en una primera fase a temperaturas superiores a 200° y bajo una sobre presión de aproximadamente 18 atmósferas. La aplicación de presión es necesaria para impedir una solidificación de la masa condensante de la reacción y evitar pérdidas de hexametilendiamina. En esta primera fase se expulsa una cantidad considerable del agua de solución, si bien, debido a la

5

10

277368



5 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 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 evaporación repentina del agua, se retira el calor preciso de la fusión, de modo que ésta se solidifica.

10 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 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 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 previo, saliente a presión, directamente sobre un cuerpo metálico caldeado a alta temperatura y de una elevada conductibilidad térmica, con lo que se forma una delgada capa de fusión.



277310

Indiferentemente del dispositivo distensor que se elija en cualquier caso, resulta que la distensión 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 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 solución fuertemente diluida 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 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 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 a presión, puede ser una solución al 60% de la sal de la hexametildiamina 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. Mientras la temperatura de la fusión siga siendo relativamente

277000



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 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 ha sido indicado- o sea, que únicamente puede realizarse escalonadamente en un dispositivo bastante costoso. Para la condensación final vuelven 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 esté en la 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 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 de agua a aproximadamente 5 a 6% en peso, entonces hay que, en las condiciones más arriba indicadas, o sea una sobrepresión de 18 atmósferas, 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 hexametilendiamínica del ácido adípico con una temperatura de alrede-

277308



962

por 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
5 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 atmósferas, después de lo cual se introduce la solución caldeada, manteniendo la presión
10 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 atmósferas y una temperatura de alrededor de 245 - 255°, efectuándose dicha introducción por debajo del nivel de la fusión y mientras que al mismo
15 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
20 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. Una solución al 60% de la sal hexametildiamínica del ácido adípico se encuentra a temperaturas de aproximadamente 210°C en equilibrio
25 con menos de 1% en peso de hexametildiamina libre. Las pérdidas de hexametildiamina pueden reducirse todavía más, si en el calentador de paso se aplican presiones que sean mucho más elevadas que 18 atmósferas efectivas - por ejemplo, de 30 a 50 atmósferas de sobrepresión -, con lo que la fase de vapor
30 desaparece prácticamente en el calentador de paso. (La pérdida

277368



de hexametildiamina 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 hexametildiamina resultan tan elevadas, que se obtiene un producto final de viscosidad insuficiente. La pérdida de hexametildiamina podría compensarse mediante la adición de hexametildiamina, 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 capilares que debe ser de al menos 40 cm/segundos, 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 sobre-enfriamiento 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 á esta se le puede proporcionar desde fuera, la energía de vaporización neces-



277300

16

ria, sin necesidad de agitadores adicionales o similares. Dan-
 do a los tubos capilares una forma apropiada, se puede ejercer
 además un momento de giro sobre la fusión. Es conveniente conec-
 tar los tubos capilares en el sistema de alimentación, ya por
 encima del nivel de la fusión. Con ello se contrarresta una for-
 mación 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 exclu-
 da prácticamente el peligro de solidificación y de un efecto de
 estabilización prematuro e indeseable, debido a pérdidas de dia-
 mina. Como el estado de equilibrio anteriormente mencionado se
 produce en el transcurso de menos de 10 minutos, basta un tiem-
 po de permanencia de la solución en el calentador de paso, de
 aproximadamente 10 minutos.

Para la realización del procedimiento se emplea convenien-
 temente el dispositivo que puede verse en el dibujo.

Consiste éste en un recipiente de reserva 1, 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 medio de una
 boma 2 y a través de la tubería 3, a un calentador de paso 4,
 en el que bajo una sobrepresión de 18-50 atmósferas, 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 calenta-
 dor de paso 4 está en comunicación con uno o más tubos capila-
 res 12 (de los que únicamente ha sido representado uno), a tra-
 vés de la tubería 10 y de una válvula reductora 11. El tubo

277300



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 el 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 introducida nitrógeno para el lavado del vaporizador de la reacción.

A base de un ejemplo serán ilustrados con más detalle 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, cargado seguidamente con 14 kg de una solución al 60% de sal hexametilendiamínica del ácido adípico 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 atmósferas y da comienzo la destilación del agua. La solución que debe seguir siendo alimentada, se calienta en el calentador de paso 4 a una temperatura de

277308

16 MA



210 - 215° bajo una sobrepresión de aproximadamente 20 atmósferas. En cuanto la temperatura de la fusión ha subido a 220°, se alimenta con la solución que proviene del calentador de paso, regulándose por lo pronto la alimentación por hora, a 2 kg.

5 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 ocurre aproximadamente en el transcurso de

10 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

15 la extracción del condensado desde el pie 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 una alimentación horaria de 5 kg de solución, se conducen

20 al dispositivo de distensión aproximadamente 2,75 kg de fusión de precondensado y se destilan 2,25 kg de agua/hora. El tiempo de permanencia en el vaporizador de la reacción asciende a alrededor de 3 horas. El rendimiento diario de 72 kg kg de sal hexametilendiamínica del ácido adípico conseguido con la forma

25 de trabajo continua anteriormente descrito (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 fór-

30

277

16



mico 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 hexametildiamina (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 hexametildiamina en el agua más elevados que en un procedimiento discontinuo de autoclave.

	Tiempo de reacción en horas	Viscosidad relativa	Contenidos de HMD en el destilado del autoclave en % en peso
15	4	1,32	0,15
	7	1,32	0,15
	9	1,32	0,20
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
25	21	1,33	0,22

De la cantida de solución de sal hexametildiamínica del ácido adípico introducida durante el procedimiento continuo, de la cantidad del agua disociada químicamente (aproximadamente 97% de la cantidad disociada en teoría) y de la cantidad de destila-

277



co, resulta un contenido estacionario de agua en la fusión de 5 - 6% en peso.

Se realizaron dos ensayos comparativos, en los que cada caso se introdujo en el autoclave, por encima del nivel de la fusión, una solución acuosa al 60% de sal hexametilendiamina 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 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 introducido la solución de la sal con una velocidad de tan sólo 3 kg/hora y bajo una sobrepresión de 18 atmósferas, 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, después de lo cual se extrajo la fusión. El condensado previo poseía una viscosidad relativa de 2,2. En ambos casos contruvo el autoclave, después 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 hexametilendiamina fueron alrededor de 30% más elevadas que en un funcionamiento normal por cargas.

2775.0



Esta solicitud que corresponde a la presentada en República Federal Alemana, con fecha 26 de Abril de 1.961, bajo el Número V. 20.564 IVd/39c, se acoge a los beneficios del artículo 51, del vigente Estatuto-Ley sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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

15 1º.- Un dispositivo para la realización de la policondensación continua de ácidos dicarboxílicos y diaminas o de sus sales, consistente en un calentador de paso, así como en un vaporizador de reacción, caracterizado por una tubería comunicada con el precalentador, convenientemente a través de una válvula reductora, a la que se conectan uno o más tubos capilares, que están sumergidos en el vaporizador de la reacción y curvados hacia -
20 arriba por su extremo inferior.

2º.- Un dispositivo para la realización de la policondensación continua de ácidos dicarboxílicos y diaminas o de sus sales.

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

277368 16 MAY



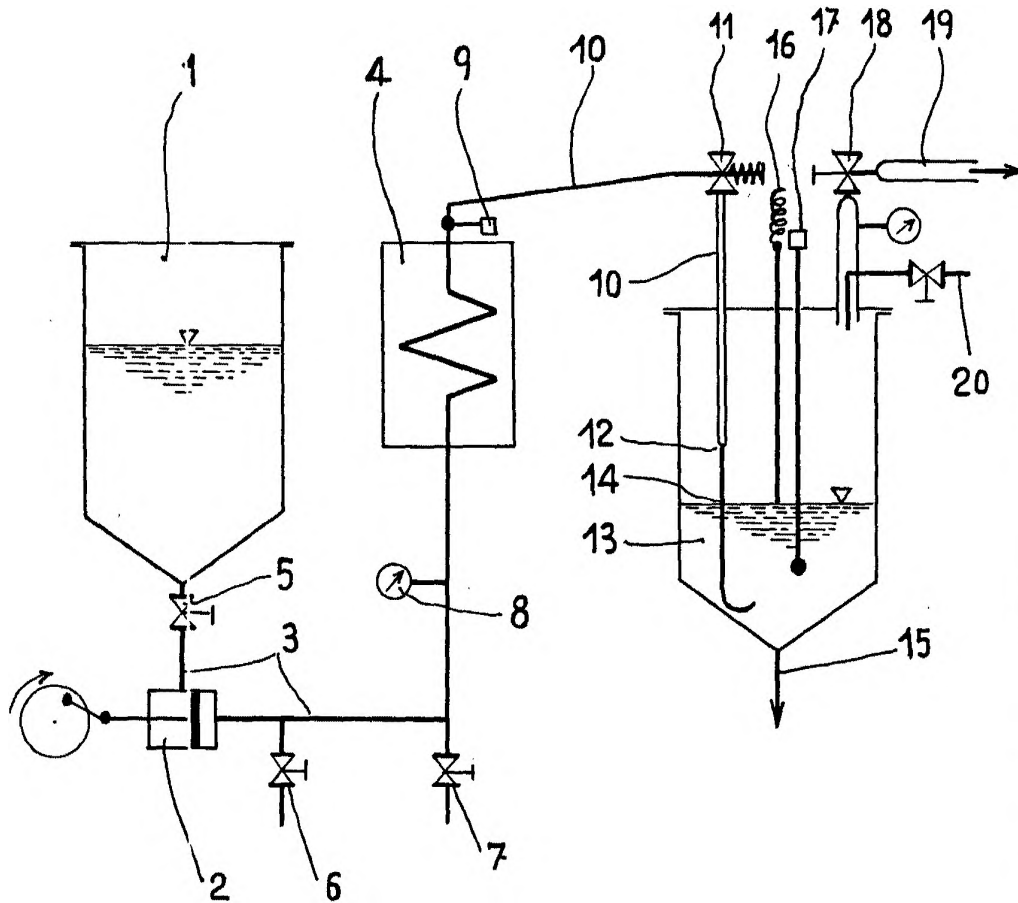
La presente Memoria consta de trece hojas, escritas a
máquina por una sola cara.

Madrid, 16 MAY. 1962

F. A.

Alberto de Elzaburu
For Podes

277308



Alberio de Ezabura
Pat. P. M.