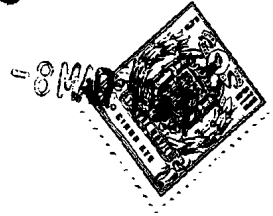


1er CERTIFICADO DE ADICION

B. 324

285 847

285847



Memoria Descriptiva

sobre:

"Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 274.667 concedida el 4 de mayo de 1.962, por "Procedimiento continuo de fabricación de poliamidas de cadena lineal de elevado peso molecular"

Solicitante:

BRITISH NYLON SPINNERS LIMITED, entidad inglesa,
residente en Pontypool, Monmouthshire, Inglaterra.

Este invento se refiere a la fabricación de poliamidas de cadena lineal y peso molecular elevado, por la polimerización por condensación de monómeros constituidos por sales de polimetileno diamonio de ácidos alifáticos dibá-

5.

285847



-2-

sicos, o por ácidos carboxílicos omega-amino alifáticos, y más especialmente a un procedimiento continuo para llevar a cabo la mencionada polimerización.

5. La expresión "poliamidas de cadena lineal de peso molecular elevado" se destina a significar que el grado de polimerización de las poliamidas es suficientemente grande para que puedan hilarse en fusión en forma de filamentos, e incluye las interpoliamidas. El grado de polimerización que acaba de indicarse se alcanza cuando por lo menos del 90 al 95% del agua total teórica de condensación química, esto es, del máximo de agua teóricamente disponible, se ha eliminado por la reacción de condensación.
- 10.
- 15.
20. Comparado con un procedimiento por partidas o discontinuo, para polimerizar las sales de monómeros o amino-ácidos, antes citados, por ejemplo, el adipato de hexametileno-diamonio, un procedimiento continuo ofrece una serie de ventajas tanto económicas como técnicas, por ejemplo la obtención de una poliamida de elevada calidad uniforme. Se han realizado por tanto muchos intentos para idear un procedimiento continuo satisfactorio para este objeto. Un procedimiento continuo, implica la introducción de un monómero en un aparato en el que se polimeriza continuamente a temperaturas adecuadamente elevadas, conocidas como temperaturas de polimerización obteniéndose continuamente la poliamida en el aparato citado. Los monómeros constituidos por
- 25.
- 30.

285847 -3-



- sales de polimetileno diamonio de ácidos dibásicos alifáticos o ácidos carboxílicos omega-amino alifáticos, se introducen normalmente en el aparato, en forma de soluciones acuosas. La poliamida obtenida, puede retirarse del aparato en forma de corriente en fusión, aunque a menudo es conveniente hilar en fusión la poliamida que sale del aparato, a través de una hilera (con su filtro corriente acoplado) en forma de filamentos dado que la necesidad de volver a fundir la poliamida se evita de este modo y además es posible reducir al mínimo el tiempo durante el cual la poliamida se mantiene en estado de fusión, reduciendo de este modo la tendencia a que se presente la degradación. Para este objeto, es corriente el conservar un depósito de poliamida que alimenta la hilera.
- 5.
- 10.
- 15.

- La Memoria nº7279/61 describe y reivindica un procedimiento continuo para la fabricación de poliamidas de cadena lineal y peso molecular elevado, por polimerización en condensación de un monómero constituido por una sal de polimetileno diamonio, de un ácido alifático alfa, omega-dicarboxílico que contenga de 8 a 24 átomos de carbono, o constituido por un ácido carboxílico omega-amino alifático, que contenga de 6 a 12 átomos de carbono, y que implica el bombear una solución acuosa de dicho monómero al interior del extremo de entrada de un tubo largo y de poco diámetro, calentado a las temperaturas de polimerización, para que el material se polimerice al pasar por el tubo, en el que la presión
- 20.
- 25.
- 30.

285847-5-



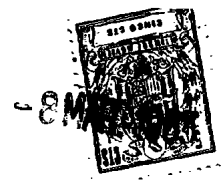
- convenientemente tal que no se halla sometido a la corrosión por la masa de polimerización y, por ejemplo, puede ser acero inoxidable. El tubo ha de poder resistir una elevada presión que puede llegar, por ejemplo, a 28 atmósferas en el extremo de entrada.
5. El otro tubo o recipiente a que el tubo citado de pequeño diámetro conduce, puede presentar la forma de un tubo de mayor diámetro interno o puede estar constituido también por un recipiente en el que se recoge el polímero fundido, a presión atmosférica, y desde el cual se hila en fusión en forma de filamentos, o se retira para usarse como se desee.
10. Las ventajas económicas y técnicas de la polimerización continua, dependen de que el procedimiento funcione continua e invariablemente durante largos períodos, sin variación en las condiciones que llegarían a destruir la calidad uniforme del polímero. Sin embargo, las operaciones de filatura en fusión, no pueden llevarse a cabo indefinidamente ya que, más pronto o más tarde, la hilera con su filtro acoplado, ha de separarse para la limpieza. Mientras se ajusta la hilera nueva, o ha de dejarse que la poliamida que sale del aparato se considere como polímero de desecho, o ha de interrumpirse la salida de la misma. No hace falta decir que la primera variante es antieconómica y la última daría por resultado el que el nivel de poliamida fundida en el depósito que precede a la hilera, aumentara. El nivel de la poliamida podría restablecerse a su posición normal, reduciendo la proporción de circulación
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

285847 -6-



- de la masa a polimerizar a través del aparato, pero es evidente que, en igualdad de las demás condiciones, el período de caldeo será inversamente proporcional al ritmo en que la masa de polimerización circula por el aparato, o sea, al ritmo de introducción de la solución monómera. Cualquier cambio en este ritmo, alterará por tanto el período de caldeo, y esta alteración puede constituir una fracción importante del período total de caldeo, o sea del tiempo total de reacción, y perturbar por tanto el procedimiento, en detrimento de la poliamida. El último caso es muy posible que se presente cuando el aparato presenta la forma de un tubo total o parcialmente de pequeño diámetro y de gran longitud, como antes se ha descrito. Un cambio en el ritmo de introducción del monómero, en solución, puede también perturbar el grado de transmisión térmica en el aparato de polimerización, y el equilibrio resultante de la temperatura. Así, para un aparato dado no puede alterarse o ajustar deliberadamente el ritmo de producción de polímero solamente variando el grado o proporción de la solución de monómero, dado que las condiciones de polimerización y por tanto las propiedades del polímero resultante, se afectan perjudicialmente en tal caso. En otros términos, no se obtienen ya las condiciones deseadas de polimerización invariable.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

Se ha comprobado que, aunque las condiciones de polimerización en un procedimiento continuo, dependen especialmente, en el caso de un apa



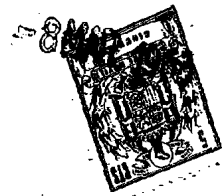
285847 -7-

- rato de tubo de pequeño diámetro, de la proporción o ritmo de introducción de la solución de monómero, o sea de la solución de monómero de una concentración dada, es posible variar la proporción de introducción del monómero introduciendo una serie de soluciones acuosas del monómero, de concentraciones distintas y variar las proporciones en que las soluciones citadas se introducen, sin efecto importante alguno sobre dichas condiciones, a condición de que el volumen total de solución introducida en una unidad de tiempo dada, se mantenga verdadera o muy aproximadamente constante. Por ejemplo, pueden emplearse dos soluciones acuosas distintas de monómero, que difieran en el porcentaje de concentración (calculado en la solución) en 10 a 20; o bien puede elegirse una solución concentrada junto con agua (considerada como una solución de concentración cero). El empleo de la palabra solución, a este respecto, se destina por tanto a comprender el agua y las soluciones acuosas exentas de monómero. De este modo, la proporción de producción de poliamida, o sea, el ritmo en que sale del aparato de polimerización, puede ajustarse o regularse sin afectar las condiciones de polimerización, hasta llegar a deteriorar la calidad de la poliamida.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.

Resulta especialmente conveniente la regulación del grado de producción de la poliamida en la polimerización continua, introduciendo una serie de soluciones acuosas del monómero de concentraciones distintas, cuando la poliamida que sale del

- 30.

285847 -8-



- aparato de polimerización se calienta nuevamente en un depósito u otros recipientes y luego se hila en fusión en forma de filamentos, películas, tiras y objetos análogamente conformados, dado que de este modo la poliamida fundida del recipiente u otros depósitos, puede mantenerse a un nivel constante, real o aproximadamente, a pesar de las interrupciones ocasionales de la filatura en fusión, debidas al cambio de la hilera y del filtro.
- 5.
10. Aparte de la perturbación para una polimerización continua, ocasionada por la alteración del ritmo de introducción de la solución de monómero, ya tratada anteriormente, ocurre otra complicación cuando el monómero es una sal de polimetileno diamonio de un ácido alifático dibásico. Se debe a que en tal caso es necesario que el monómero esté acompañado por alguna cantidad adicional de polimetileno diamina (o sea un exceso sobre la cantidad estequiométrica que forma la sal) con objeto de compensar la inevitable pérdida de diamina debida a la volatilización durante la polimerización. Ahora bien, la cantidad de diamina pérdida, es afectada también por la proporción de introducción de la solución de monómero, especialmente en el caso de un aparato de tubo de pequeño diámetro. En realidad, en el aparato citado puede demostrarse que la pérdida asciende a una proporción creciente cuando el ritmo de introducción de la solución de monómero aumenta. El cambio de la citada proporción o ritmo, necesita por tanto un ajuste del exceso de diamina que se añade.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

285847 -9-



- El procedimiento de este invento en el que la proporción de introducción de solución de monómero medida en volumen, se mantiene constante, ejerce un efecto beneficioso, además, con respecto al exceso de diamina ya que se precisa un ajuste muy inferior.
5. Desde luego, en el caso especial del adipato de hexametileno diamonio, se comprueba, caso curioso, que no se precisa ajuste alguno en el exceso de diamina circunstancia muy ventajosa.
10. Consiguientemente, este invento consiste en un procedimiento continuo para la fabricación de filamentos, películas, tiras y objetos análogamente conformados, preparando una poliamida de cadena lineal y peso molecular elevado, por la polimerización de un monómero que es una sal de polimetileno diamonio de un ácido alifático alfa, omega-dicarboxílico y contiene de 8 a 24 átomos de carbono, o que es un ácido omega-amino alifático carboxílico que contiene de 6 a 12 átomos de carbono, y comprende el introducir, con ayuda de medios de bombeo adecuados, una serie de soluciones acuosas del monómero, de diferentes condensaciones, (incluyendo opcionalmente la concentración cero) en el extremo de entrada de un tubo largo y de pequeño diámetro (como se ha definido) calentado a temperaturas de polimerización para que el material se polimerice, a fin de formar una poliamida de cadena lineal, mientras circula a lo largo del tubo, cuya presión es de 14 atmósferas, como mínimo, en su extremo de entrada,
15. disminuye continuamente en toda su longitud y des-
- 20.
- 25.
- 30.



- ciende prácticamente a la atmosférica o subatmosférica, en su extremo de salida, pero permite en todo momento el desprendimiento de vapor derivado de la solución acuosa o del agua de condensación, y en
5. cualquier punto del tubo tiene un valor que constituye una función continua, monotónica y de valor único de la distancia del punto citado a lo largo del tubo; el ritmo de paso del material de polimerización por el tubo, es tal que durante el recorrido se
10. desprende por lo menos el 90% del agua teórica total de condensación química; la poliamida que aparece en el extremo de salida del tubo, se calienta nuevamente en un depósito u otros recipientes y se hila luego en fusión en forma de filamentos, películas, cintas y objetos análogamente moldeados, y el ritmo
15. de producción de la poliamida se regula de tal modo que la poliamida fundida del depósito u otros recipientes se conserva a un nivel real o aproximadamente constante, variando la proporción en que dichas soluciones del monómero se introducen, y el volumen total de solución introducida en una unidad
20. de tiempo dada, se mantiene verdadera o prácticamente constante.

- Este invento comprende los filamentos,
25. películas, tiras y objetos análogamente conformados, cuando se fabrican del modo indicado.

- Como ejemplos de sales adecuadas de polimetileno diamonio y ácidos omega-amínicos, para uso como monómeros en este procedimiento, pueden citarse los siguientes:
- 30.

285847 -11-



Adipato de hexametileno diamonio

Adipato de octametileno diamonio

Adipato decametileno diamonio

Adipato dodecametileno diamonio

5. Sebacato de hexametileno diamonio

Sebacato de pentametileno diamonio

Acido omega-amino caproico

Acido omega-amino undecanoico

10. Pueden emplearse opcionalmente en este procedimiento, mezclas de monómeros, por ejemplo una mezcla de adipato de hexametileno diamonio y sebacato de hexametileno diamonio, en cuyo caso se obtienen interpoliamidas.

15. Para obtener una poliamida dada, se comprueba en la práctica que puede considerarse como temperatura adecuada de polimerización, una temperatura superior por lo menos en 10°C al punto de fusión de la poliamida, o sea, una temperatura en la que la formación de amida se realice a un ritmo conveniente, a condición de no ser demasiado elevada, ya que en caso contrario es posible que se presente la degradación de la poliamida. El tubo de polimerización, se rodea convenientemente por medios de calefacción, por ejemplo una envoltura de fluido caliente a una temperatura uniforme. La temperatura en el caso de polihexametileno adipamida es ventajosamente de 285° a 290°C. La presión en la entrada del tubo se halla comprendida con preferencia entre 28 y 34 atmósferas. Todas las presiones citadas son absolutas.

20.

25.

30.



- La serie de soluciones acuosas del monómero, puede consistir en dos soluciones de concentraciones que difieren por ejemplo de 5 a 50% (calculado con respecto a la solución). Desde luego como ya se indicó, una de las soluciones puede ser de concentración cero, o sea, exenta de monómero, y en este caso, en ausencia de otro soluto, estará constituida por agua. A la temperatura ambiente (17°C) se disuelve en agua el 47% de la sal de ácido adípico del hexametileno diamonio, y esta solución puede emplearse en el procedimiento de este invento junto con, por ejemplo, una solución al 43% de la mencionada sal, o junto con agua. Si se desean soluciones más concentradas del monómero, la solución puede calentarse. En el caso de la sal de hexametileno diamonio del ácido adípico, por ejemplo a 111°C, son solubles en 30 partes en peso de agua, 70 partes en peso de dicha sal, para constituir una solución que contiene el 70% en peso de sal. Como es natural, cuanto más concentradas estén las soluciones de monómero, tanto menos agua habrá de evaporarse durante la polimerización.
5. como ya se indicó, una de las soluciones puede ser de concentración cero, o sea, exenta de monómero, y en este caso, en ausencia de otro soluto, estará constituida por agua. A la temperatura ambiente (17°C) se disuelve en agua el 47% de la sal de ácido adípico del hexametileno diamonio, y esta solución puede emplearse en el procedimiento de este invento junto con, por ejemplo, una solución al 43% de la mencionada sal, o junto con agua. Si se desean soluciones más concentradas del monómero, la solución puede calentarse. En el caso de la sal de hexametileno diamonio del ácido adípico, por ejemplo a 111°C, son solubles en 30 partes en peso de agua, 70 partes en peso de dicha sal, para constituir una solución que contiene el 70% en peso de sal. Como es natural, cuanto más concentradas estén las soluciones de monómero, tanto menos agua habrá de evaporarse durante la polimerización.
10. como ya se indicó, una de las soluciones puede ser de concentración cero, o sea, exenta de monómero, y en este caso, en ausencia de otro soluto, estará constituida por agua. A la temperatura ambiente (17°C) se disuelve en agua el 47% de la sal de ácido adípico del hexametileno diamonio, y esta solución puede emplearse en el procedimiento de este invento junto con, por ejemplo, una solución al 43% de la mencionada sal, o junto con agua. Si se desean soluciones más concentradas del monómero, la solución puede calentarse. En el caso de la sal de hexametileno diamonio del ácido adípico, por ejemplo a 111°C, son solubles en 30 partes en peso de agua, 70 partes en peso de dicha sal, para constituir una solución que contiene el 70% en peso de sal. Como es natural, cuanto más concentradas estén las soluciones de monómero, tanto menos agua habrá de evaporarse durante la polimerización.
15. como ya se indicó, una de las soluciones puede ser de concentración cero, o sea, exenta de monómero, y en este caso, en ausencia de otro soluto, estará constituida por agua. A la temperatura ambiente (17°C) se disuelve en agua el 47% de la sal de ácido adípico del hexametileno diamonio, y esta solución puede emplearse en el procedimiento de este invento junto con, por ejemplo, una solución al 43% de la mencionada sal, o junto con agua. Si se desean soluciones más concentradas del monómero, la solución puede calentarse. En el caso de la sal de hexametileno diamonio del ácido adípico, por ejemplo a 111°C, son solubles en 30 partes en peso de agua, 70 partes en peso de dicha sal, para constituir una solución que contiene el 70% en peso de sal. Como es natural, cuanto más concentradas estén las soluciones de monómero, tanto menos agua habrá de evaporarse durante la polimerización.
20. como ya se indicó, una de las soluciones puede ser de concentración cero, o sea, exenta de monómero, y en este caso, en ausencia de otro soluto, estará constituida por agua. A la temperatura ambiente (17°C) se disuelve en agua el 47% de la sal de ácido adípico del hexametileno diamonio, y esta solución puede emplearse en el procedimiento de este invento junto con, por ejemplo, una solución al 43% de la mencionada sal, o junto con agua. Si se desean soluciones más concentradas del monómero, la solución puede calentarse. En el caso de la sal de hexametileno diamonio del ácido adípico, por ejemplo a 111°C, son solubles en 30 partes en peso de agua, 70 partes en peso de dicha sal, para constituir una solución que contiene el 70% en peso de sal. Como es natural, cuanto más concentradas estén las soluciones de monómero, tanto menos agua habrá de evaporarse durante la polimerización.

- Los medios convencionales de bombeo se utilizan para la introducción de las soluciones en el tubo de polimerización. Pueden elegirse distintos montajes de tuberías, y un montaje dado de tuberías puede hacerse funcionar de modos muy diferentes. Se describen a continuación, por vía de ejemplo dos montajes sencillos y, por conveniencia, se denominarán Montaje de tubos A y Montaje de tubos B.
25. como ya se indicó, una de las soluciones puede ser de concentración cero, o sea, exenta de monómero, y en este caso, en ausencia de otro soluto, estará constituida por agua. A la temperatura ambiente (17°C) se disuelve en agua el 47% de la sal de ácido adípico del hexametileno diamonio, y esta solución puede emplearse en el procedimiento de este invento junto con, por ejemplo, una solución al 43% de la mencionada sal, o junto con agua. Si se desean soluciones más concentradas del monómero, la solución puede calentarse. En el caso de la sal de hexametileno diamonio del ácido adípico, por ejemplo a 111°C, son solubles en 30 partes en peso de agua, 70 partes en peso de dicha sal, para constituir una solución que contiene el 70% en peso de sal. Como es natural, cuanto más concentradas estén las soluciones de monómero, tanto menos agua habrá de evaporarse durante la polimerización.
30. como ya se indicó, una de las soluciones puede ser de concentración cero, o sea, exenta de monómero, y en este caso, en ausencia de otro soluto, estará constituida por agua. A la temperatura ambiente (17°C) se disuelve en agua el 47% de la sal de ácido adípico del hexametileno diamonio, y esta solución puede emplearse en el procedimiento de este invento junto con, por ejemplo, una solución al 43% de la mencionada sal, o junto con agua. Si se desean soluciones más concentradas del monómero, la solución puede calentarse. En el caso de la sal de hexametileno diamonio del ácido adípico, por ejemplo a 111°C, son solubles en 30 partes en peso de agua, 70 partes en peso de dicha sal, para constituir una solución que contiene el 70% en peso de sal. Como es natural, cuanto más concentradas estén las soluciones de monómero, tanto menos agua habrá de evaporarse durante la polimerización.

Montaje de tubos "A" -

- Cada una de las distintas soluciones acuosas de monómero, se lleva por una bomba separada a una tubería común que conduce al tubo de polimerización.
- 5.
- Si, por sencillez, se considera el caso de dos soluciones de monómero de distintas concentraciones, por ejemplo 40% y 45%, el grado de producción de poliamida puede regularse variando simultáneamente, de modo continuo o discontinuo la proporción de salida de cada bomba, aumentando la proporción de una, y disminuyendo la de otra, de tal modo que el volumen total de solución que ambas bombas hacen pasar en una unidad de tiempo dada, permanezca constante. La variación en el caudal o volumen de salida, puede realizarse lenta o rápidamente, o prácticamente de repente, como se desee. En realidad, un modo sencillo de proceder consiste en hacer funcionar las bombas alternativamente, o sea introducir en
- 10.
- 15.
- 20.
- el tubo de polimerización en cualquier instante dado, una solución de monómero, o la otra.

Montaje de tubos "B" -

- En esta disposición, se manda una primera solución de monómero, por una primera bomba, al interior de la tubería que sale del depósito de suministro de la segunda solución de monómero; las soluciones combinadas primera y segunda del monómero se mandan por una segunda bomba al interior de la tubería procedente del depósito de suministro de la
- 25.
- 30.
- tercera solución de monómero, y así sucesivamente.



285847

-14-

En este caso, la salida de cada bomba es superior a la de la bomba anterior, y la salida de la última, es constante.

- Así, cuando solamente se utilizan dos
5. soluciones de monómero, existen solamente dos bombas y la proporción de producción de poliamida se regula variando la proporción de trabajo de la primera bomba, o sea, la bomba que envía la primera solución de monómero a la tubería que arranca del depósito de suministro de la segunda solución de monómero; la solución combinada se dirige al tubo de polimerización por la segunda bomba, que funciona para una proporción constante de salida.
- 10.
- La variación de la proporción de salida de la primera bomba, puede realizarse de distintos
15. modos como ya se ha explicado en relación con el Montaje de Tuberías A, excepto que en este último es necesario ajustar dos bombas cuando se utilizan dos soluciones de monómero. Así, el ritmo de producción
20. de poliamida puede regularse haciendo funcionar la primera bomba a una de dos proporciones dadas de trabajo; la proporción apropiada se elegirá por medios electrónicos convencionales regidos por ejemplo por un dispositivo detector de nivel, situado en el depósito u otros recipientes ya mencionados, que contienen la poliamida fundida, antes de hilarse en
25. fusión. Los medios electrónicos pueden prepararse de tal modo que el cambio desde una proporción de salida a otra, no sea brusco o repentino, sino que precise
30. un período de mayor o menor duración, como se desee.

285847 -15-



Es interesante observar que en el caso en que se utilicen dos soluciones de monómero y una de ellas sea de concentración cero, o sea, esté constituida por agua de una solución exenta de monómero, debe cuidarse de asegurar que el suministro de monómero al tubo de polimerización desde la otra solución no se interrumpe jamás durante el proceso de polimerización.

5.

En este método de fabricación de poliamidas por polimerización continua, pueden incluirse en la mezcla de reacción, compuestos mono-funcionales, en pequeñas cantidades, especialmente mono-aminas o ácidos monobásicos, por ejemplo ácido acético, con objeto de impedir que la polimerización prosiga más allá del grado deseado a temperaturas elevadas, por ejemplo, cuando la poliamida se mantiene fundida con objeto de hilarla en fusión. Estos compuestos monofuncionales se comcen como estabilizadores de viscosidad. Pueden añadirse también otros cuerpos accesorios en etapas convenientes del procedimiento, por ejemplo: tintes, pigmentos, formadores de tintes, estabilizadores térmicos, estabilizadores cromáticos, plastificantes, deslustradores, poliamidas y otras resinas.

15.

20.

25.

Las poliamidas presentes pueden mezclarse con otras derivadas o no de intermediarios alifáticos o aromáticos, por ejemplo, las derivadas de 1:4-di-beta-aminoetil-2:5-dimetilbenceno y ácido sebácico, por fusión de las mismas entre sí.

30.

En los ejemplos siguientes que figuran



285847 -16-

con fines ilustrativos, no limitativos en modo alguno, de este invento, los porcentajes son ponderales.

EJEMPLO 1 -

- 5. Se mantiene a 293°C un tubo de polimerización de pequeño diámetro y en forma de hélice, de acero inoxidable, que contiene 18 m. de diámetro interno 5 mm, seguidos por 18 m de diámetro interno 7 mm, 30 m de diámetro interno 1 cm y 22,5 m. de diámetro interno 2,1 cm. El extremo de salida del tubo conduce a un depósito cilíndrico de 25 cm de diámetro y 60 cm de alto, mantenido también a 293°C y provisto de una hilera.

- 10. Al interior del tubo de polimerización indicado, se bombea una u otra de las dos soluciones acuosas siguientes de monómero; utilizando el montaje de tubos A antes indicado, y a razón de 170 cc/minuto.

- 15. Solución nº 1 47,0% de adipato de hexametileno diamonio
0,7% de hexametileno diamina
52,3% de agua

- 20. Solución nº 2 43,0% de adipato de hexametileno diamonio
0,7% de hexametileno diamina
56,3% de agua

- 25. La presión en el extremo de entrada del tubo es de 27 atmósferas, manteniéndose el extremo de salida, a la presión atmosférica. La poliamida
- 30. producida por polimerización en el tubo anterior,



285847 -17-

pasa al interior del depósito en el que forma una masa, y desde el cual se hila en fusión en forma de filamentos, a través de la hilera. El depósito contiene un dispositivo indicador de nivel que com-

5. prende una probeta eléctricamente conductora que forma contacto con la superficie de la poliamida fundida del depósito, cuando llega al nivel deseado. La proporción de producción de poliamida, se regula haciendo que la probeta citada, elija, por medios electrónicos convencionales, la solución monómera adecuada, para mantener la masa de poliamida fundida en el depósito, al nivel deseado.
- 10.

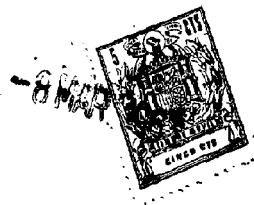
La eficacia del procedimiento de acuerdo con este invento, se demuestra por el pequeñísimo cambio en las propiedades de la poliamida, que se presentan cuando se realiza el cambio de una solución de monómero a otra, como se indica en la tabla 1 siguiente.

15.

Tabla 1

Solución de monómero empleada	Propiedades de la poliamida	
	Viscosidad relativa	Contenido de grupos amina (medidos en equivalentes de gramo por millón de gramos)
Nº 1	28.8	26.4
Nº 2	27.2	26.6

285847 -18-



5. La viscosidad relativa de una poliamida se define como la relación de la viscosidad de una solución al 8,4% (soluto: solución) de la misma en (soluto: solución) de ácido fórmico acuoso al 90% con respecto a la viscosidad de dicho ácido fórmico acuoso a la misma temperatura.

EJEMPLO 2 -

10. Se repite el Ejemplo 1 excepto que el montaje A se sustituye por el montaje de tubos B, cuya segunda bomba tiene una proporción constante de salida de 140 cc/minuto. El ritmo de producción de poliamida se regula por detención y puesta en marcha de la primera bomba que introduce solución nº 1 de monómero. Además, se utiliza un exceso de hexametileno diamina, ligeramente superior al del Ejemplo 1,
15. siendo la composición de las soluciones de monómero:

Solución nº 1 47,0% de adipato de hexametileno
diamonio

0,9% de hexametileno diamina

20. 52,1% de agua

Solución nº 2 43,0% de adipato de hexametileno
diamonio

0,9% de hexametileno diamina

25. 56,1% de agua

30. La presión en el extremo de entrada del tubo es de 24,5 atmósferas, hallándose a la presión atmosférica el extremo de salida. Nuevamente, las propiedades de las poliamidas resultantes de cada una de las soluciones de monómero, son muy aproximadamente las mismas como se indica en la ta-

285847

-19-



bla 2, de tal modo que la calidad de los filamentos de poliamida obtenidos por este procedimiento es de grado elevado de uniformidad.

Tabla 2

Solución de monómero empleada	Propiedad de la poliamida	
	Viscosidad relativa	Contenidos finales amina
Nº 1	40,4	56,3
Nº 2	40,7	57,4

5. EJEMPLO 3 -

Se polimerizan las dos soluciones siguientes, en el tubo helicoidal del Ejemplo 1, al que se conecta el depósito cilíndrico y la hilera, como se describió.

10. Solución nº 1 47,0% de adipato de hexametileno diamonio
 0,45% de hexametileno diamina
 0,1% de ácido acético glacial
 52,45% de agua
15. Solución nº 2 0,45% de hexametileno diamina
 99,55% de agua

Estas soluciones se introducen en el aparato citado por medio de un montaje de tubos B, y la poliamida resultante se hila continuamente en

20. fusión en forma de filamentos; la proporción de pro-



285847 -20-

- ducción de poliamida, se regula por una probeta en el depósito cilíndrico del modo siguiente. La probeta o estilete se hace, por medios electrónicos conocidos y convenientes, que elija el grado apropiado de producción de la primera bomba, que gira a 140 cc/minuto o 120 cc/minuto, mientras la segunda bomba tiene una producción constante de 140 cc/minuto que es, desde luego, el ritmo de introducción de solución de monómero en el tubo de polimerización. Así,
5. cuando la primera bomba gira a su velocidad más elevada, no se admite solución nº 2 alguna en el aparato de polimerización. La presión en el extremo de entrada del tubo es de 24,5 atmósferas, siendo de una atmósfera la del depósito cilíndrico.
- 10.
15. La uniformidad de las propiedades de la poliamida resultante, medidas durante un período de 24 horas, se demuestra por el hecho de que la variación en la viscosidad relativa, corresponde a una desviación normal de solamente 1,0, y la desviación normal en el caso de la amina final contenida es tan reducido como 0,8.
20. EJEMPLO 4 -
- Dos soluciones acuosas de ácido epsilón-aminocaproico que contenían respectivamente 40% y
25. 47% de éste, se bombearon alternativamente a un ritmo de 120 cc por minuto, al interior de un tubo de polimerización largo y de pequeño diámetro, de acero austenítico, de las siguientes diámetros internos: 18 m de 5 mm, seguidos por 18 m de 7 mm, 30 m de 1 cm
30. y finalmente 8 m de 2,1 cm. El bombeo se realizó con

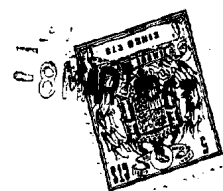


- ayuda del montaje de tubos A regulándose la proporción de producción de poliamida por la elección adecuada de la solución de ácido aminocaproico. La poliamida resultante se hiló en fusión en forma de filamentos. El tubo de pequeño diámetro, se conservó, a una temperatura de 290°C. La presión en el extremo de entrada, fué de 16 atmósferas; el extremo de salida, por donde se descargaba la poliamida, se hallaba abierto a la atmósfera. La uniformidad de los filamentos de poliamida, fué excelente teniendo en cuenta que la viscosidad relativa varió entre 22 y 23 y el contenido final de amina entre 120 y 116 g, equivalentes, por millón de gramos de poliamida.
- 5.
- 10.

N O T A

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Inglaterra con fecha 27 de marzo de 1.962, nº 11546 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Primer Certificado de Adición en España: "Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 274.667 concedida el 4 de mayo de 1.962, por "Procedimiento continuo de fabricación de poliamidas de cadena lineal de elevado
- 20.
- 25.
- 30.

285847 -22-



peso molecular"; caracterizándose dichas mejoras por lo siguiente:

- 1ª - Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 274.667 concedida el 4 de mayor de 1.962, por "Procedimiento continuo de fabricación de poliamidas de cadena lineal de elevado peso molecular", caracterizadas por prepararse poliamidas de cadena lineal de peso molecular elevado, por la polimerización de un monómero que es una sal de polimetileno diamoniode un ácido alifático alfa, omega-dicarboxílico, y contiene de 8 a 24 átomos de carbono, o que es un ácido omega-amino alifático carboxílico, que contiene de 6 a 12 átomos de carbono, y por comprender el introducir, con ayuda de medios de bombeo adecuados, una serie de soluciones acuosas del monómero, de distintas concentraciones incluyendo opcionalmente la concentración cero, en el extremo de entrada de un tubo largo y de pequeño diámetro, tal como se ha definido, calentado a temperaturas de polimerización para que el material se polimerice a fin de formar una poliamida de cadena lineal, mientras circula a lo largo del tubo, cuya presión es de 14 atmósferas como mínimo en su extremo de entrada, disminuye continuamente en toda su longitud y desciende prácticamente a la atmosférica o subatmosférica en su extremo de salida, pero permite en todo momento la formación de vapor derivado de la solución acuosa o del agua de condensación, y en cualquier punto del tubo tiene un valor que constituye una función continua, monotónica y de valor único de la distancia del
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- punto citado a lo largo del tubo; el ritmo de paso del material de polimerización por el tubo, es tal que, durante el recorrido se desprende por lo menos el 90% del agua teórica total de condensación química;
5. la poliamida que aparece en el extremo de salida del tubo, se calienta nuevamente en un depósito u otros recipientes y se hila luego en fusión en forma de filamentos, películas, cintas y objetos análogamente moldeados, y el ritmo de producción de la
10. poliamida se regula de tal modo que la poliamida fundida del depósito u otros recipientes, se conserve a un nivel real o aproximadamente constante, variando la proporción en que dichas soluciones de monómero se introducen, y el volumen total de solución introducida en una unidad de tiempo dado, se mantiene
15. verdadera o prácticamente constante.
- 2^a - Mejoras, según reivindicación 1^a, caracterizadas porque la poliamida se obtiene polimerizando adipato de hexametileno diamonio.
20. 3^a - Mejoras, según reivindicación 1^a o 2^a, caracterizadas porque el medio de bombeo hace avanzar cada una de las distintas soluciones acuosas de monómero por una bomba separada, al interior de una tubería común que se dirige al extremo
25. de entrada del tubo largo y de pequeño diámetro.
- 4^a - Mejoras, según reivindicación 1^a o 2^a, caracterizadas porque el medio de bombeo hace avanzar una primera solución de monómero por una primera bomba, al interior de una tubería dirigida
30. desde el depósito de suministro de la solución del

285847

-24-



segundo monómero; las soluciones combinadas primera y segunda del monómero, por una segunda bomba, pasan al interior de una tubería que vá desde el depósito de suministro de la tercera solución de monómero, y así sucesivamente.

5.

5ª - Mejoras, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque el número de soluciones acuosas de monómero es de dos.

10.

6ª - Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 274.667 concedida el 4 de mayo de 1.962, por "Procedimiento continuo de fabricación de poliamidas de cadena lineal de elevado peso molecular, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

15.

Esta Memoria consta de veinticuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

MAR 1963

BRITISH NYLON SPINNERS, LIMITED,
J. CALZADILLA ACBIO Y MOJER