

21 MAY. 1964

P. 26.633

Pos VGF 1170 Sp.



298990

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 21 de abril de 1964, con el nº 298.990

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

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

"UN PROCEDIMIENTO PARA AUMENTAR LA VISCOSIDAD EN
SOLUCION DE POLIAMIDAS"

La fabricación de poliamidas a partir de ácidos dicarboxílicos y diaminas o sus sales, se lleva a cabo, como es sabido, mediante policondensación de los monómeros, bajo exclusión de oxígeno. En la mayor parte de los procedimientos puestos en práctica a escala técnica, se suele trabajar de manera discontinua, para lo cual, por ejemplo, se calienta una solución acuosa de las sustancias de partida en un autoclave, poniéndolas a temperaturas formadoras de poliamidas bajo una presión aumentada, hasta que el policondensado ha alcanzado las propiedades deseadas. Como esta

5

10



fase del procedimiento se lleva a cabo en un recipiente cerrado, del que no puede escapar el agua, resulta que en la primera fase siempre se puede obtener tan sólo una poliamida con un peso molecular medianamente elevado. En la distensión siguiente de la masa de la reacción hasta la presión normal, se destila agua, con lo que el equilibrio de la reacción se desplaza a favor de la formación de grupos de amidas y, con ello, a favor de la formación de cadenas más largas. Una medida para el estado alcanzado por la poliamida, es la viscosidad en solución que, como es sabido, es directamente proporcional al peso molecular dentro de amplios límites. Una poliamida de una sal de ácido adípico y hexametilendiamina (sal AH), obtenida por el procedimiento generalmente usual más arriba descrito, posee después de terminada la distensión todavía un contenido de agua de aproximadamente 0,5 a 1%, y una viscosidad en solución de alrededor de 1,8 a 2. Este producto no es apropiado para la fabricación de hilos. Para aumentar la viscosidad en solución, es necesario llevar a cabo otro tratamiento del policondensado, en el cual se extrae la cantidad restante de agua y tiene lugar otra condensación. Para este fin se lava la poliamida, presente en forma líquida de fusión, con nitrógeno a aproximadamente 270-275°, para lo cual se conduce una corriente de nitrógeno sobre la fusión. En condiciones normales, se puede contar con que mediante esta medida se eleve la viscosidad en solución hasta un valor máximo de $\eta_{rel} = 2,4$.

Como se ha comprobado que las poliamidas con una viscosidad más elevada en solución -a condición de que no sufran daños por otra causa- pueden ser tratadas para ob-

298990



tenerse hilos, etc., con propiedades especialmente buenas en cuanto a resistencia mecánica y capacidad de alargamiento, se hacen esfuerzos para dirigir la policondensación en su totalidad de tal modo, que el producto final posea la más alta viscosidad en solución posible. Ahora bien, si se intenta alcanzar este objetivo prolongando el lavado con nitrógeno durante más tiempo, o bien realizándolo a temperatura más elevada, se producen daños térmicos del policondensado.

Como la sensibilidad a la temperatura de las poliamidas hace prohibitivo un tratamiento a temperaturas elevadas durante un tiempo más prolongado que el absolutamente preciso, es necesario esforzarse en conseguir el aumento de la viscosidad en solución por medio de una eliminación más rápida de la cantidad residual de agua. En el lavado de la poliamida mediante el paso de una corriente de nitrógeno, ya más arriba descrito, es natural que por unidad de tiempo únicamente pueda ser extraída una determinada cantidad de agua, que se evapora de la superficie de la fusión. Mediante agitado, se puede cuidar de que llegue aceleradamente y de manera continua nueva masa de la reacción a la superficie, pero no se consigue alcanzar una viscosidad en solución

rel superior a 2,40. Se han realizado ensayos para hacer que la corriente de nitrógeno pase a través de la fusión, para lo cual se le hace salir un poco por encima del fondo del autoclave, fluyendo así a través de toda la altura de la fusión. Pero tampoco esta medida fué acompañada por el éxito.

En cambio se ha descubierto, ante la natural sorpresa, que se puede conseguir un aumento de la viscosidad en solución de poliamidas obtenidas a partir de ácidos dicar-

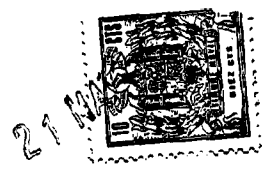


boxílicos y diaminas o sus sales, si de la manera conocida se hace entrar en la fusión de poliamidas policondensadas bajo presión aumentada y distendidas seguidamente a presión normal, nitrógeno calentado a 180-220^o, de tal modo, que salga formando varias corrientes a pequeña distancia de la pared del autoclave.

Para la puesta en práctica del procedimiento se emplea convenientemente un dispositivo constituido por tuberías de entrada para el nitrógeno, que desembocan un poco por encima del fondo del autoclave en un anillo perforado, cuyo diámetro es tan sólo un poco más pequeño que el ancho interior del autoclave. En particular se elegirá el diámetro del anillo de acuerdo con el tamaño del autoclave. Así, por ejemplo, puede ascender la distancia entre el anillo y la pared interior del autoclave a tan sólo 5 mm. El diámetro del anillo puede, no obstante, ascender también hasta 70% como mínimo del diámetro del autoclave.

Gracias a la medida propuesta por el invento, se aumenta evidentemente la convección de la fusión y se acelera considerablemente la deshidratación de la masa de la reacción. Otra ventaja que se consigue, es una disminución del daño térmico de la poliamida.

La instalación empleada para la puesta en práctica del procedimiento, puede verse en las figuras. Está constituida por un autoclave 1 rodeado por una camisa de calefacción 2. La válvula de expansión 3 permite una compensación de la presión después de terminada la policondensación, que se realiza de la manera usual. La masa de la reacción llena el autoclave en aproximadamente 40%. La línea 4 muestra el nivel de la fusión. La alimentación de la corriente de nitró-



5 geno tiene lugar a través de las conducciones y válvulas 5, 6, 7, que desembocan en las proximidades del fondo del autoclave en un anillo perforado 8, subdividido en tres secciones de arco de aproximadamente 120° (véase también la sección, fig. 2). De la estabilidad de la instalación cuida un anillo de apoyo 9. El nitrógeno, que está cargado con agua, abandona el autoclave a través de la válvula 10. El polimerizado puede ser expulsado a través de la abertura 11, una vez terminada la reacción. Para impedir que durante la 10 expulsión de la fusión del autoclave se obstruyan las conducciones de alimentación del nitrógeno, debe existir la posibilidad de provocar una compensación de la presión en las conducciones. Se cierra la válvula 10 y se abren al mismo tiempo las válvulas 13 y 14. (Las válvulas 5, 6, 7 y 12, se 15 hallan abiertas asimismo.) 15 es un calentador de nitrógeno. El nitrógeno se toma de una botella de reserva 16. Es asimismo conveniente disponer un electrodo 17 en el autoclave. Sirve de indicador de nivel, si bien tan solo cuando como consecuencia de una posible formación de espuma, la fusión 20 subiera hasta una altura de aproximadamente 65% del contenido del autoclave. Ahora bien, en un curso normal del procedimiento según el invento, no puede ocurrir esto.

El procedimiento será explicado a base de un ejemplo, refiriéndose a los dibujos.

25 Ejemplo

En un autoclave cerrado 1, rodeado por una camisa de calefacción 2, se calienta, de la manera conocida, una solución de sal AH al 65%, hasta que la presión asciende a 18 atm de sobrepresión. Se mantiene la masa de la reacción 30 durante una hora en estas condiciones, y seguidamente se abre



la válvula 3, de modo que tiene lugar una expansión hasta la presión normal y escapa la cantidad principal de agua. La fusión llena el autoclave hasta aproximadamente 40% (nivel de fusión 4) y tiene una temperatura de 270 a 275°C. El contenido restante de agua asciende a 0,5 a 1%, la viscosidad en solución $\eta_{rel} = 1,9$.

El procedimiento de acuerdo con el invento se pone ahora en práctica, introduciendo en el autoclave, a través de las conducciones 5, 6 y 7, nitrógeno calentado a aproximadamente 200° y en una cantidad de 250 l/hora. La salida de la corriente de gas para penetrar en la fusión, se realiza a través de una pluralidad de aberturas del anillo 8, subdividido en tres secciones de arco de aproximadamente 120° y cuyo diámetro exterior únicamente es un poco más pequeño que el ancho interior del autoclave. El nitrógeno asciende en las proximidades inmediatas de la pared del autoclave y vuelve a salir, cargado con agua, a través de la válvula 10. Al cabo de 45 minutos ha dado fin el lavado con nitrógeno. Se cierra la válvula 10 y se abren las válvulas 13 y 14, de modo que en las conducciones y en el interior del autoclave reinan presiones iguales. Se pone entonces el autoclave bajo una presión de 5 - 10 atm. de sobrepresión, y se expulsa la fusión a través de la abertura 11.

La poliamida posee una viscosidad en solución de $\eta_{rel} = 2,53 - 2,57$, no habiendo sufrido daño térmico.

Si se opera del mismo modo, pero introduciendo cantidades menores de nitrógeno, de 150 l/hora, o bien cantidades superiores de nitrógeno, de hasta aproximadamente 800 l/hora, entonces no se puede comprobar ninguna variación



de la viscosidad en solución. Tampoco se produce ningún daño térmico.

Ejemplo comparativo 1º:

Se realiza la policondensación en las mismas condiciones que en el ejemplo anterior, y se expande hasta la presión normal. Después se lleva a cabo un lavado con nitrógeno, para lo cual se hace pasar por encima de la fusión una corriente de nitrógeno de 200 l/hora durante 45 minutos. (Alimentación a través de la válvula 13; salida a través de la válvula 10.) Después de terminado el lavado el autoclave es vaciado como se ha descrito. La viscosidad en solución de la poliamida asciende a $\eta_{rel} = 2,40$.

Si se procede de igual manera, pero empleando una cantidad de nitrógeno sustancialmente mayor, de 1500 l/hora, no se consigue prácticamente una elevación de la viscosidad en solución ($\eta_{rel} = 2,41$).

Ejemplo comparativo 2º

Una vez terminada la policondensación y expandida a presión normal, tal como se ha descrito más arriba, se hace entrar nitrógeno a través de una conducción de alimentación que penetra centralmente en el autoclave y termina un poco por encima del fondo del mismo. El nitrógeno se calienta a 200º, lo mismo que en el ejemplo del invento. Con el fin de obtener burbujas de nitrógeno, no se hace entrar una corriente continua de nitrógeno, sino se interrumpe la alimentación mediante una válvula magnética. A cada 3 segundos de introducción, siguen 2 segundos de interrupción. La cantidad total de nitrógeno asciende a 300 l/hora. Al cabo de 45 minutos del lavado con nitrógeno, se mide una viscosi-



dad en solución de la poliamida de $\eta_{rel} = 2,40$. Tampoco con una introducción más intensiva de nitrógeno, de 750 y 1500 l/hora, se consigue una viscosidad en solución más elevada.

5 Ejemplo comparativo 3º:

Se repite el ejemplo comparativo 2º sin modificaciones, pero se prolonga el tiempo de lavado con nitrógeno hasta 100 minutos. Con ello se consigue aumentar la viscosidad en solución de la poliamida hasta $\eta_{rel} = 2,55$.
 10 Ahora bien, el policondensado ha adquirido un tono parduzco fuerte y contiene burbujas.

Ejemplo comparativo 4º:

15 La policondensación se lleva a cabo de acuerdo con el ejemplo del invento. Después de expandir hasta la presión normal, se introducen primeramente en la fusión durante 40 minutos aproximadamente 750 l de N₂/hora a través de capilares centrales, y seguidamente se hacen pasar por encima de la fusión aproximadamente 1000 l de H₂/hora. La viscosidad en solución no puede ser aumentada en estas condiciones hasta más allá de un valor de $\eta_{rel} = 2,41$. Además se obtiene asimismo un policondensado de un tono parduzco, que
 20 contiene burbujas.

25 Las muestras de poliamidas obtenidas de acuerdo con el ejemplo del invento y según los ejemplos comparativos, se funden y se hilan, de la manera conocida, con ayuda de un extrusor. Los hilos se estiran a 185º. Poseen un título de 210 den con 36 filamentos individuales. Fueron determinados los valores siguientes:

208990



21

Estirado Resistencia Grado de Daño térmico
 *)
 mecánica blancura UV 290 m μ Ehrlich
 565 m μ

	Ejemplo del					
5	invento	17%	8,24 g/den	75,6	0,078	0,045
	Ejemplo comp. 1º	17%	8,03	"	62,7	0,150
	Ejemplo comp. 2º	17%	8,00	"	65,3	no determinado
	Ejemplo comp. 3º	no hilable			53,8	no determinado
	Ejemplo comp. 4º	no hilable				no determinado

10

*) La determinación del grado de blancura se llevó a cabo en recortes de poliamidas.

El grado de blancura se determinó con el método de Stephansen (H.S.Selling y L.C.F. Friele, Appl. Sci. Res., tomo 1 (1950), pag. 453) de acuerdo con la ecuación:

15

$$W = 2B - R$$

W = grado de blancura

B = remisión a 460 m μ

R = remisión a 620 m μ

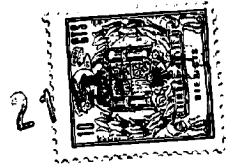
20

El daño térmico se determinó mediante mediciones ultravioleta a 290 m μ . y con reactivo Ehrlich a 565 m μ . (Véase método de determinación en J. Goodman, J. Pol. Sci. 13 (1954), pág. 175).

25

Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana el día 6 de junio de 1963, bajo el nº v 24.141 IVc/22h, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

298990



- N O T A -

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

10 1. Un procedimiento para aumentar la viscosidad en solución de poliamidas obtenidas por policondensación a presión aumentada de ácidos dicarboxílicos y diaminas o sus sales, caracterizado porque a través de la masa fundida de poliamida, una vez expandida a presión normal, se conduce de tal manera nitrógeno precalentado a 180 - 220°, que salga en varias corrientes a pequeña distancia de la pared del
15 autoclave, para entrar en la fusión.

20 2. Un dispositivo para la puesta en práctica del procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por un anillo perforado, subdividido en secciones de arco y dispuesto en la parte inferior del autoclave, anillo que tiene un diámetro que es 10 mm. más pequeño que el diámetro interior del autoclave, o cuyo diámetro asciende como mínimo a 70% del diámetro interior del autoclave, desembocando sendas conducciones de alimentación de nitrógeno en cada sección de arco del anillo.

25 3. Un procedimiento para aumentar la viscosidad en solución de poliamidas.



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

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

5

Madrid,

21 MAY. 1964

P.A.

Alberto de Elzaburo
Por Poder

298990

f.b.

M. Ch,

ESCALA VARIABLE

Madrid, 2 de Mayo de 1964

Alberto de Lindero
Portales

Fig: 1

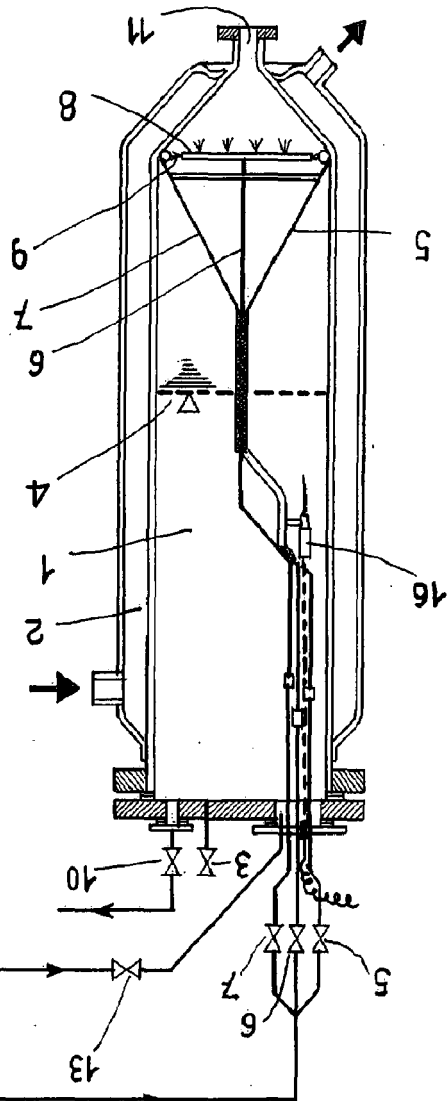
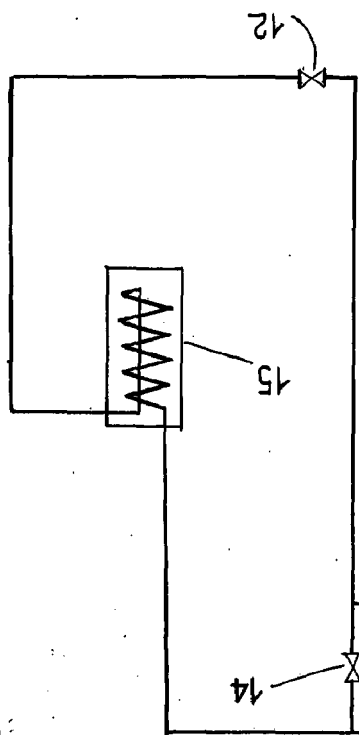
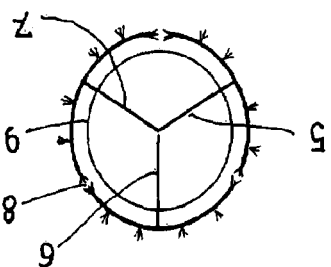
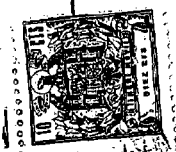


Fig: 2



298990



VEREINIGTE GLANZSTOFF-FABRIKEN A.G.

HOJA UNICA

P-26 633