



1956

32

324803

324803

PATENTE DE INTRODUCCION

por 10 años

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION CONTINUA Y RAPIDA DEL 6-CAPROLACTAMIO Y LOS MONOMEROS SIMILARES, CON EXTRUSION SIMULTANEA DEL POLIMERO MOLDEADO", a favor de D. Manuel MONFORT Lozar, de nacionalidad española, domiciliado en Barcelona, Recaredo, 2 y 4.

=====

MEMORIA DESCRIPTIVA

Todos los métodos conocidos hasta ahora para la polimerización continua del 6-caprolactamio, se llevan a cabo por medio de un agente hidrolítico, pero en el curso de la hidrólisis se forman productos gaseosos que son muy perjudiciales para el proceso continuo de polimerización. Con el fin de asegurar una graduación fácil de la corriente del material en polimerización a través de la zona de reacción y por medio de una bomba, debería alimentarse la bomba con una fusión de poliamida previamente desaireada; los productos gaseosos deberían poder escapar en primer lugar.

- 5.
- 10.

Este método para la polimerización continua puede aplicarse únicamente a aquellas poliamidas que muestren una viscosidad suficientemente reducida, y que por regla general tienen un peso molecular bajo, ya que el método utilizado hasta ahora para

- 15.



MAR 1966

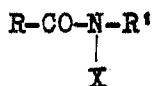
324803

dosificadora, sólo puede ponerse en práctica con grandes dificultades, si la viscosidad de la poliamida fundida excede de un valor de  $10^4$  poises.

- Se conocen diferentes métodos para una rápida polimerización del 6-caprolactamio, en los cuales no se formen productos gaseosos. No obstante, estos métodos tienen la desventaja de que en cierta fase del proceso de polimerización, la mezcla reactiva presenta una viscosidad extrema. En esta fase de polimerización del material, éste posee una consistencia semejante a un gel, y por lo tanto, el material en polimerización no puede fluir por gravedad a través del reactor polimerizador, en la cantidad necesaria para que el funcionamiento regular de la bomba fuerce la salida del material del reactor. Debido al hecho de que no ha habido equipos adecuados disponibles hasta ahora, no han podido utilizarse las ventajas de los métodos rápidos existentes para la polimerización del 6-caprolactamio; dichas ventajas consisten en que puede obtenerse un polimero con un peso molecular elevado y, por lo tanto, propiedades mecánicas perfeccionadas, después de un período de reacción considerablemente acortado.
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.

La presente Patente se basa en una reciente experiencia de los inventores con la polimerización aniónica (alcalina): sus nuevos conocimientos les ha permitido vencer una serie de dificultades que se presentan con otros métodos de polimerización alcalina. De acuerdo con los conocimientos más recientes, se desarrolla una polimerización rápida del 6-caprolactamio en presencia de mezclas que tienen la fórmula general

- 25.



- 30.
- y, en la cual, R y R' designan un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico, eventualmente junto con R' designando una cadena



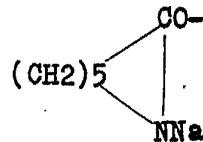
MAR. 1966

- 3 -

324803

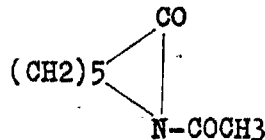
de hidrocarburos que forman un núcleo y X designa un sustituyente polar tal como acilo, carbalcoxilo, o un grupo de cianuro. Una mezcla de la sal metálica alcalina del 6-caprolactamio.

5.



y N-acetil-6-caprolactamio

10.



15.

podrá servir como ejemplo de un tal acelerador de la polimerización; esta mezcla acelera la polimerización del 6-caprolactamio incluso a temperaturas relativamente bajas (de aproximadamente 100° C).

20.

Antes de la reacción, los aceleradores de la polimerización se disolverán generalmente en 6-caprolactamio monomérico, con el fin de poder usarlos en forma de una solución. Las sustancias individuales mismas (en estado puro) no tienen una actividad tan expresa para la aceleración del proceso polimerizador como la mezcla arriba mencionada, y en consecuencia, en el caso de una polimerización continua, las dos componentes del sistema catalítico deberían almacenarse en depósitos separados.

25.

Las dos soluciones, de las cuales cada una contiene una componente aislada del sistema catalítico utilizado, pueden mezclarse o bien poco antes de entrar en la bomba o en la bomba misma, o finalmente, pueden introducirse ambas soluciones por medio de bombas dosificadoras separadas, en una zona de mezcla, situada inmediatamente delante del reactor polimerizador.

30.

La presente invención se refiere a un método para la



8 MAR 1966

- 4 -

324803

- producción de poliamida de elevado peso molecular, especialmente la que se basa en el 6-caprolactamio, en un proceso continuo que se combina con la fabricación simultánea y continua de artículos extrusionados, tales como varillas, tiras, tubos, fibras y similares. Puede ponerse en práctica el invento forzando la mezcla inicial a polimerizar, que contiene el monómero, el acelerador y eventualmente un producto de relleno, a una temperatura de como máximo 250° C, para que entre en el reactor de modo que la mezcla llene completamente el espacio de reacción,
5. hasta la boquilla de extrusión. La polimerización completa del 6-caprolactamio se realiza durante el período de estancia de la mezcla reactiva caliente en el reactor, y la fusión viscosa del polimero se extrusiona para obtener, después del enfriamiento, los artículos deseados tales como varillas, tiras, tubos y similares.
10. lares.

- La mezcla monómera inicial puede contener preferentemente alguna cantidad (como mínimo 1%) del polimero, lo cual aumenta la viscosidad de la mezcla reactiva; entonces la mezcla puede controlarse con mayor facilidad por medio de bombas dosificadoras de engranajes. El contenido requerido de polimero en la mezcla inicial puede conseguirse o bien por polimerización previa o disolviendo el polimero obtenido en la mezcla a polimerizar. La polimerización previa puede aplicarse o bien en un aparato adicional o con preferencia directamente en la bomba dosificadora, que se calienta hasta la temperatura adecuada de polimerización previa.
20. dosificadora, que se calienta hasta la temperatura adecuada de polimerización previa.

- El aparato para llevar a cabo el procedimiento objeto de esta Patente, consiste principalmente en los siguientes elementos: al menos dos depósitos de almacenamiento para el monómero que contenga acelerador polimerizador disuelto, y en caso de necesidad, los productos adecuados de relleno; bombas dosificado-
30. que contenga acelerador polimerizador disuelto, y en caso de necesidad, los productos adecuados de relleno; bombas dosificado-



MAR. 1966

- 5 -

324803

- ras (bombas de engranajes) o dispositivos de otro diseño para la mezcla inicial que ha de polimerizarse; un reactor vertical de paredes gruesas que tenga la forma de un cilindro alargado provisto de una camisa exterior de calefacción, que mantenga
5. dentro del reactor una temperatura que oscile entre 220 hasta 240° C, como máximo 280° C. El reactor tiene una abertura de entrada para la mezcla inicial y una abertura de salida en la cual va montada una tobera de extrusión, que se mantiene a una temperatura de como mínimo 180° C. El reactor va provisto
  10. además de un eje rotativo masivo, de montaje vertical, en cuya parte inferior hay un tornillo helicoidal que conduce la mezcla reactiva hacia arriba, a la salida.

- El reactor está completamente lleno de la mezcla reactiva líquida, no comprimible, y por lo tanto, la bomba de presión
15. de entrada y, respectivamente, un sistema de bombas, fuerzan continuamente el paso del polímero a través del molde de extrusión hacia afuera del reactor. En una fase determinada del proceso de polimerización, la mezcla polimerizadora presenta una viscosidad extrema, causada por el carácter similar a un gel
  20. que tiene el material. Por lo tanto, debería utilizarse una bomba eficaz de presión, con el fin de vencer la resistencia de esta capa gelatinosa del material en la zona de polimerización. Con el fin de que el movimiento regular del material en el reactor polimerizador se desarrolle con mayor facilidad, se equipa
  25. convenientemente el reactor con un eje provisto de un husillo, que ayude a conducir el material semejante a un gel a través del espacio de reacción, sin emplear una presión muy elevada de las bombas. Este dispositivo auxiliar en sí no trabaja como bomba de presión, sino que facilita únicamente el pesado trabajo
  30. de las bombas para aplicar la presión de entrada. Sin utilizar el husillo transportador, la velocidad del movimiento de la masa



APR. 1966

324803

- 6 -

reactiva sería mucho menor cerca de las paredes que en el centro del reactor; y el producto de reacción no sería homogéneo, tanto respecto a sus propiedades físicas como químicas, en este caso. El uso del husillo transportador favorece un paso constante y

5. uniforme del material, incluso cuando el reactor tiene diámetros considerables.

- Como las bombas dosificadoras, tales como bombas de engranaje, tienen una eficacia más elevada para la dosificación de líquidos más viscosos, es conveniente aumentar la viscosidad
10. de la mezcla inicial a polimerizar que entra dentro de la bomba, o bien añadiéndole al monómero una pequeña cantidad de poliamida (1-5%), o polimerizando previamente el monómero, hasta una conversión de como máximo el 60%. Bajo el término "polimerización previa" debe entenderse una polimerización parcial del monómero (6-capro-
  15. lactamio), que se realiza antes de introducir la mezcla reactiva en el dispositivo de bombeo.

- En la manufactura de fibras resulta necesario asegurar una dosificación extraordinariamente exacta del polímero. La salida del polímero del reactor existente, puede regularse ventajosamente y con gran precisión montando en el lado de salida del reactor, otro dispositivo dosificador (bomba) debidamente sincronizado con la bomba para la presión de entrada. Bajo estas condiciones, la bomba de engranaje resulta suficientemente efectiva, ya que el polímero fundido altamente viscoso, es forzado a entrar en
20. esta bomba de expulsión.

- La ventaja del aparato inventado reside en el hecho de que la combinación del proceso polimerizador rápido con la producción de perfiles extrusionados en un único proceso, y por medio de un único aparato, suprime los procesos destructivos y otras
30. reacciones secundarias que deterioran tanto las propiedades físicas como químicas de los artículos. En el proceso actual de pro-



MAR. 1966

- 7 -

324803

- ducción, la polimerización y la extrusión se llevan generalmente a cabo en dos fases separadas; en la primera fase de producción se obtiene el polímero granulado y este material se extrusiona a continuación a temperaturas más elevadas, hasta 285° C, de modo
5. que se produce una descomposición parcial y otras reacciones, con lo cual disminuye la capacidad de polímero y aumenta el contenido de monómero, debido a una despolimerización parcial del producto.

Ejemplo.

- Un aparato para llevar a cabo el proceso según la invención se ilustra en forma algo esquemática en la figura 1. El depósito de almacenamiento A está cargado con una solución que contiene una parte de N-acetilo-6-caprolactamio disuelto en 260 partes de 6-caprolactamio seco; el depósito B contiene una solución de una parte de sal sódica de 6-caprolactamio disuelta en 250 partes de 6-caprolactamio seco; la temperatura oscila entre 80 y 100° C en ambos depósitos y la solución está protegida de reacciones indeseables por medio de nitrógeno seco. Se introducen las soluciones a través de los circuitos C y D en las bombas de engranaje E y F, que aseguran la dosificación de ambas soluciones a razón de 10 ml al minuto<sup>-1</sup> a través del canal G, hacia la zona de reacción, limitada por las paredes H. Los conductos C y D, así como las bombas E y F, se mantienen a una temperatura de 80 hasta 120° C, mientras que la temperatura en el interior del reactor se mantiene por medio de la camisa de calefacción J a un nivel
10. de 225 hasta 240° C. El volumen de trabajo del reactor en este caso es de 500 ml, el plazo de permanencia de la mezcla reactiva en el reactor es de aproximadamente 25 minutos. Un eje provisto del husillo transportador K trabaja en el interior del reactor, este husillo llega aproximadamente hasta la mitad del reactor,
15. empezando por el punto de entrada de la mezcla reactiva. Entre la circunferencia del husillo y las paredes del reactor, hay un
- 20.
- 25.
- 30.



18 MAR 1965

324803

- espacio suficientemente grande para permitir el posible paso de una determinada parte del material a lo largo de las paredes. El husillo transportador imparte un movimiento en espiral a la mayor parte del material, a través del reactor, facilitando así
5. el trasiego del material a través del reactor. Este dispositivo asegura una profunda mezcla de los reactivos, incluso al principio de la polimerización, evitando simultáneamente que la mezcla inicial líquida forme canales en el polímero viscoso, imposibilitando así que penetre mezcla insuficientemente polimerizada con
10. una viscosidad reducida en la tobera de extrusión. El producto reactivo completamente polimerizado se extrusiona después a través de la tobera L, que se mantiene a una temperatura de 210 hasta 220° C. Inmediatamente detrás de la boquilla de extrusión es enfriado el perfil continuamente extrusionado (varilla, tubo,
15. tira o fibra), sápicándolo con agua.

Todo cuanto no afecte, altere, cambie o modifique la esencia del procedimiento anteriormente descrito, será variable a los efectos de la actual Patente.

N O T A.

20. Se reivindica como objeto de esta Patente de introducción:
- 1.- Un procedimiento para la polimerización continua y rápida del 6-caprolactamio y los monómeros similares, con extrusión simultánea del polímero moldeado, caracterizado por comprender fases de
25. introducción continua bajo presión, en una caldera cerrada de reacción, en la cual se mantiene una temperatura elevada entre 180 hasta 280° C, y que dispone de una abertura de extrusión, de 6-caprolactamio y de una sal metálica alcalina del caprolactamio, más N-acetil-caprolactamio como acelerador de la polimerización,
30. hasta llenar completamente dicha caldera y polimerizarse dicho lactamio en la indicada caldera reactiva calentada, formando un



MAR. 1966

324803

- 9 -

- polimero adecuado para ser extrusionado a la temperatura elevada que existe dentro de la indicada caldera calentada y cerrada de reaccion, y apto para solidificarse después del enfriamiento por debajo de dicha temperatura elevada, moviéndose la mezcla
5. reactiva introducida así bajo presión, por medios dispuestos dentro de dicha caldera y a través de la indicada abertura de extrusión, con el fin de que a causa de la indicada presión aplicada durante la introducción y el mencionado movimiento por los medios indicados dentro de la caldera reactiva mencionada, el
  10. polimero fundido formado pueda ser extrusionado a través de dicha abertura de extrusión practicada en la indicada caldera reactiva, formando artículos polimeros extrusionados con el perfil deseado, dependiendo la duración de la estancia de dicho 6-caprolactamio polimerizable y dicho acelerador en la indicada caldera reactiva, y con ello la duración de la posible reaccion y polimerización de los mismos en la indicada caldera reactiva, y la velocidad de extrusión, de la presión aplicada durante la introducción del 6-caprolactamio y del acelerador de la polimerización en la indicada caldera reactiva cerrada y calentada, y del indicado movimiento aplicado por los medios mencionados en dicha caldera de reaccion, y refrigerando los mencionados artículos polimeros por debajo de la indicada temperatura elevada, con el fin de solidificarse y retener el perfil deseado para los mismos.
  20. 2.- Un procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la abertura indicada de extrusión se mantiene a una temperatura como mínimo de 180° C.
  25. 3.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por comprender fases de introducción continua bajo presión en una caldera cerrada de reaccion, que se mantiene a una temperatura elevada entre 180 y 280° C, y que tiene una abertura de extrusión, de una mezcla polimerizable que comprende 6-caprolactamio
  - 30.



MAR. 1966

- 10 -

324803

- y una sal metálica alcalina de caprolactamio más N-acetil caprolactamio como acelerador de la polimerización, que llene completamente dicha caldera y polimerice dicho lactamio en la indicada caldera calentada de reacción, formando un polímero apto para ser
5. extrusionado a la elevada temperatura que reina dentro de la indicada caldera cerrada y calentada de reacción, y apto para solidificarse al ser enfriado por debajo de dicha temperatura elevada, y moviéndose la mezcla de reacción introducida así bajo presión, por medios instalados en dicha caldera que lo transportan
  10. hacia la mencionada abertura de extrusión, de modo que con la presión aplicada durante la introducción y el indicado movimiento por los medios mencionados dentro de la indicada caldera de reacción, el polímero fundido y moldeado es extrusionado a través de la abertura mencionada de extrusión, saliendo de la indicada
  15. caldera de reacción y obteniéndose artículos polímeros extrusionados que tengan la forma deseada, dependiendo la duración de la estancia de dicho 6-caprolactamio polimerizable y dicho acelerador en la caldera de reacción indicada, y con ello la duración de la posible reacción y la polimerización de los mismos en
  20. la indicada caldera de reacción, y la velocidad de extrusión, de la presión aplicada durante la introducción del 6-caprolactamio y del acelerador de polimerización en dicha caldera calentada de reacción, y del movimiento indicado impartido por los medios mencionados dentro de la indicada caldera de reacción; y los artículos polímeros extrusionados enfriados por debajo de la
  25. indicada temperatura elevada se solidifican para mantener el perfil deseado para los mismos.
- 4.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por comprender fases de introducción continua bajo presión en
30. una caldera calentada y cerrada de reacción, que se mantiene a una temperatura elevada entre 180 y 280° C y que tiene una abertura



18 MAR 1966

- 11 -

324803

- de extrusión, de un caprolactamio polimerizable y un acelerador de polimerización apto para polimerizar dicho caprolactamio sin formación de gas, llenando completamente la indicada caldera y polimerizándose dicho lactamio en la indicada caldera calentada
5. de reacción, formando un polímero apto para ser extrusionado a la temperatura elevada que prevalece dentro de dicha caldera de reacción cerrada y calentada, y apto para solidificarse al ser enfriado por debajo de la indicada temperatura elevada, y el movimiento de la mezcla de reacción introducida así bajo presión,
  10. por medios dispuestos dentro de la indicada caldera, hacia la abertura mencionada de extrusión, de modo que mediante la presión aplicada durante la introducción y por el movimiento indicado ejercido por los medios mencionados dentro de la mencionada caldera de reacción, el polímero fundido formado sea extrusionado
  15. a través de la abertura de extrusión mencionada de dicha caldera de reacción, formando artículos polímeros extrusionados que tengan el perfil deseado, dependiendo la duración de la estancia de dicho caprolactamio polimerizable y dicho acelerador en la mencionada caldera de reacción y con ello la duración de la posi-
  20. ble reacción y la polimerización de los mismos en dicha caldera de reacción y la velocidad de extrusión, de la presión aplicada durante la introducción de dicho caprolactamio y del acelerador de polimerización en la caldera de reacción calentada y cerrada que se ha mencionado, y del movimiento indicado ejercido por los
  25. medios mencionados en dicha caldera de reacción; y el enfriamiento de los artículos polímeros extrusionados por debajo de la temperatura elevada indicada, con el fin de solidificarlos y mantenerlos en el perfil deseado para los mismos.
- 5.- Un procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 2, en el
30. cual el lactamio polimerizado indicado tiene durante la extrusión del mismo una viscosidad superior a  $10^4$  poise.



MAR 1966

- 12 -

324803

Sean cuales fueren las circunstancias que concurren en la esencialidad de la Patente definida en las anteriores reivindicaciones, cuyo objeto es:

- 6.- "UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION CONTINUA Y RAPIDA  
5. DEL 6-CAPROLACTAMIO Y LOS MONOMEROS SIMILARES, CON EXTRUSION SIMULTANEA DEL POLIMERO MOLDEADO".

Consta la presente memoria de doce hojas foliadas, mecanografiadas por una sola cara y de los dibujos adjuntos.

Barcelona, 18 MAR. 1966

10.

P.A. de D. Manuel MONFORT Lozar,

jc.

324803

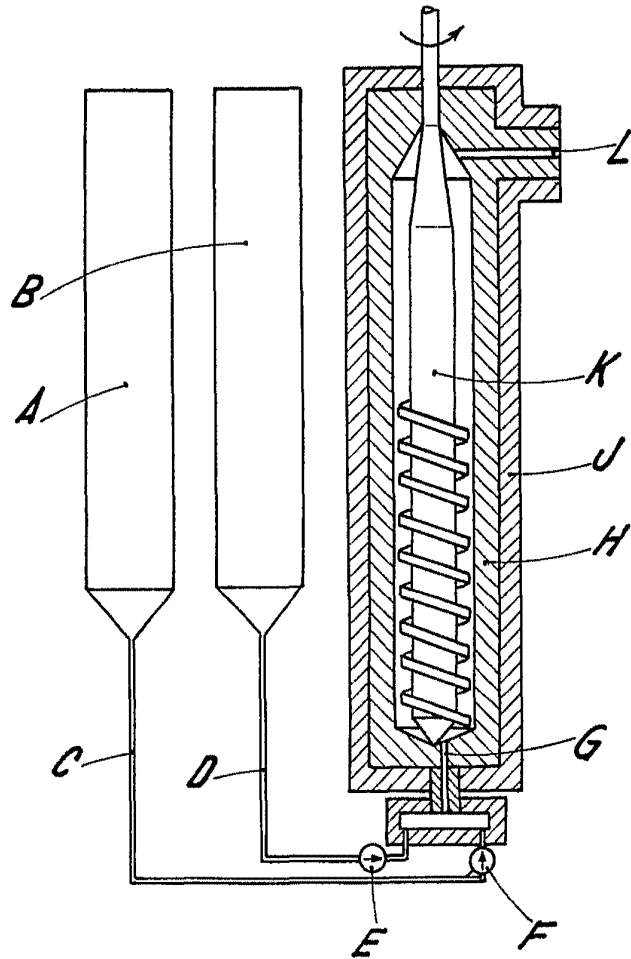


Fig. 1

BARCELONA, 18 MAR 1966  
P. A.

ESCALA VARIABLE