

327

P.- 32.095

OZ 274



13

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCION
en
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de INVENTA A.G. FUR FORSCHUNG UND PATENTVERWERTUNG,
entidad suiza, establecida en Stampfenbachstrasse 38, Zurich,
Suiza, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE LACTAMAS"

5 En la polimerización de lactamas se necesita el
monómero en forma muy pura, Especialmente para la denomi-
nada polimerización rápida se plantean para la lactama al
tas exigencias de pureza, a saber, junto con una pureza
lo más absoluta posible se desea un grado de pureza que
permanezca siempre igual del material a polimerizar. Sin
embargo en las lactamas, variando según la forma de fabri-
cación se pueden encontrar impurezas, cuya presencia se
hace apreciable de forma perjudicial incluso en las peque-
10 ñas cantidades que se presentan, y por ejemplo pueden



impedir incluso la polimerización rápida.

Para la purificación de lactamas, por ejemplo de la epsilon-caprolactama, se han propuesto ya diversos métodos, por ejemplo la destilación con o sin adición de productos químicos tales como por ejemplo lejía de sosa (D.R.P. 861.363) u óleum (patente holandesa 70.839), extracción con disolventes (DAS N° 1.031.308, patente suiza 326.952), cristalización a partir de disolventes (patente británica 837.070), tratamiento con intercambiadores de iones (DAS N° 1.150.986) y tratamiento con permanganato (D.R.P. 966.502). La etapa final es en este caso generalmente un sistema de destilación de varios evaporadores en capa delgada o columnas de fraccionamiento. Los procedimientos indicados tienen diversas desventajas. Así, para la destilación de la lactama se necesita una cantidad de energía relativamente grande para la evaporación; también en este caso determinadas impurezas son separadas solo de manera muy incompleta. Con la carga térmica relativamente alta se pueden formar durante la destilación nuevas impurezas. En la extracción o cristalización a partir de disolventes se debe trabajar con grandes cantidades de disolventes. La reciclación del disolvente es rica en pérdidas y necesita de nuevo una destilación.

Se ha mostrado ahora que la cristalización parcial de lactamas a partir de la masa fundida constituye un excelente método de purificación, que no necesita ningún producto químico extraño y es muy económico, ya que en relación con la destilación se debe aplicar solamente una limitada cantidad de energía para el calor de fusión. El efecto de purificación resulta en este caso del equilibrio de fusión que se establece a la temperatura de so-



lidificación de la lactama. En efecto, si una masa fundida de lactama es enfriada hasta su punto de solidificación, los cristales que se separan primeramente serán más puros que lo era la sustancia de partida, ya que la mayor parte de las impurezas son de punto de fusión ,ás bajo o forman eutécticos de punto de fusión más bajo, con la lactama y por ello al solidificar se concentran o enriquecen en la masa fundida. La energía, que fué utilizada en forma de calor de fusión, resulta nuevamente libre en forma de calor de cristalización. El calor de cristalización que se libera es también una medida para la cantidad de los cristales resultantes. Debe ser evacuado o retirado hasta que se obtenga una masa cristalina fácilmente separable. Esto se puede verificar por ejemplo en un refrigerante con rascador, lo que sin embargo es muy costoso en aparatos. No es posible una cristalización en vacío a causa del bajo punto de fusión y del alto punto de ebullición de las lactamas. Otra posibilidad es la evacuación o retirada del calor por introducción de un gas inerte, con lo que se logra simultáneamente también un efecto favorable de aireación. Sin embargo a causa del pequeño calor específico de los gases se necesita para ésto una circulación de gas relativamente alta o sino un espacio de tiempo muy largo. Por ejemplo se necesitan aproximadamente 1,9 litros de nitrógeno a 20°C para llevar a cristalización 1 g. de caprolactama a la temperatura de solidificación.

Se ha encontrado ahora que se puede evacuar o retirar muy sencillamente el calor de cristalización y lograr con ello además un efecto termoquímico favorable, cuando se funde solo una parte de la lactama a purificar y se añade el resto en forma sólida a la masa fundida. De esta última se



retira de esta manera el calor de cristalización. De manera sorprendente se demostró que ya después de un corto mezclado la lactama sólida añadida se encuentra también en el equilibrio de fusión.

5 El procedimiento según el presente invento para la purificación de lactamas está caracterizado porque se añade a una masa fundida, mantenida adiabáticamente, de 50 a 90 partes en peso de lactama, 50 a 10 partes en peso de lactama sólida y después de establecer el equilibrio de fusión se se-
10 para la masa cristalina de la masa fundida. Para asegurar una separación buena y fácil de realizar de cristales y masa fundida, la masa cristalina resultante debe tener una fluidez suficiente. Convenientemente se escoge por ello la proporción en peso de masa fundida y lactama sólida de forma que resulta
15 una mezcla que contiene de 30 a 70% en peso de cristales. De forma ventajosa el procedimiento según el invento se puede ejecutar por ejemplo fundiendo el 70 a 80% en peso de una cantidad de lactama a purificar, haciendo cristalizar una parte de la lactama por adición del restante 20 a 30% en peso
20 de lactama a la temperatura ambiente y separando la masa cristalina obtenida en masa fundida y cristales.

Ventajosamente se añade a la masa fundida una cantidad calculada de lactama sólida que es suficiente para formar el contenido calorífico de la mezcla de forma que después
25 de establecer el equilibrio de fusión resulta una determinada cantidad de lactama cristalizada. Con un calor de fusión o de cristalización de 29 cal/g de caprolactama, un calor específico de 0,55 cal/g/°C, un punto de solidificación de 68,5°C, una temperatura de la masa fundida de caprolactama de 70°C
30 y una temperatura de la caprolactama sólida de 20°C, evitando otras pérdidas de calor, por ejemplo 27 partes de caprolactama sólida añadidas a 73 partes de masa fundida, después de establecer el equilibrio de fusión, producen 50 partes de



13

caprolactama cristalizada. Para purificar por ejemplo 100 g. de caprolactama de la manera indicada se necesitan para la fusión 4,120 calorías. Cristalizando de la manera usual se necesitaría aplicar para fundir esta cantidad 5.650 calorías y después se deberían evacuar de nuevo 1.532 calorías del calor de cristalización.

La lactama sólida puede ser añadida en forma de polvos, cristales o escamas, habiéndose de cuidar de una buena mezcla íntima del conjunto con el fin de un rápido establecimiento del equilibrio de fusión. Esto se verifica por ligera agitación o por introducción de nitrógeno precalentado, pudiéndose utilizar como gas por ejemplo también aire, hidrógeno o un gas noble. El equilibrio se ha establecido de 5 a 30 minutos después de la adición de la lactama sólida. El recipiente de cristalización debe ser protegido de pérdidas de calor para que se mantenga el balance térmico y se evite el depósito de costras de lactamas en las paredes. Esto se verifica aislando bien el recipiente de la manera usual o regulando termostáticamente la temperatura de solidificación por medio de una camisa que contiene un líquido tal como por ejemplo agua.

La masa cristalina resultante es separada de la masa fundida. Esto se verifica por ejemplo con ayuda de un filtro de succión precalentado a la temperatura de solidificación o con una centrífuga de deslizamiento correspondientemente precalentada. La masa fundida separada puede ser utilizada varias veces para la cristalización, no pudiéndose observar en este caso ninguna disminución de la pureza de los cristales obtenidos.

Caso deseado, se puede someter a la lactama bruta



antes de la purificación a un tratamiento previo con permanganato de potasio. De manera sorprendente dicho tratamiento previo conduce a productos finales especialmente puros; otros agentes de oxidación tales como por ejemplo H_2O_2 y $NaOCl$ no muestran ningún efecto de purificación, o incluso uno negativo. El aislamiento de la lactama bruta y el tratamiento previo con permanganato potásico se verifican por ejemplo extrayendo la lactama bruta (aceite de lactama) resultante después de la síntesis, con un disolvente orgánico tal como por ejemplo benceno. El extracto es extraído de nuevo con agua y el disolvente separado por extracción es aprovechado después de una separación total o parcial por destilación de las impurezas enriquecidas para una nueva extracción de aceite de lactama. La lactama que se encuentra en la solución acuosa es tratada entonces con $KMnO_4$. Preferiblemente la solución acuosa es tratada a $30-80^\circ C$ con $0,01-0,1\%$ en peso de $KMnO_4$ referido a la lactama presente, hasta que todo el $KMnO_4$ ha sido reducido a dióxido de manganeso. De manera conveniente este tratamiento está unido con una separación parcial por destilación del agua. Después de una filtración se separa el agua restante y la lactama obtenida es llevada a la cristalización.

La cristalización se puede llevar a cabo de manera discontinua, pero también se puede efectuar de forma continua. Para cristalizar de forma continua se añade a una masa cristalina, que se encuentra en equilibrio de fusión en un tubo de cristalización, desde arriba, bajo agitación, de forma continua, masa fundida renovada y lactama sólida en determinada proporción, mientras que por abajo se retira en la misma medida masa cristalina y se lleva a una centrifuga de deslizamiento. La cantidad de lactama introducida o retirada en relación con la magnitud del recipiente se corresponde con



13 u

5 el tiempo para el establecimiento del equilibrio de fusión y con ello se corresponde con el tiempo de permanencia. Las aguas madres separadas pueden ser devueltas de nuevo en su mayor parte directamente, eventualmentes después de una separación de escamas, a la misma cristalización, o son cristalizadas de nuevo completamente en una segunda etapa. En el último caso los cristales resultantes en la segunda etapa pueden servir como adición de material sólido en la primera etapa. Una parte de las aguas madres, en la cristalización de varias etapas una parte de las aguas madres de la última etapa, es devuelta a una etapa de purificación previa, por ejemplo a la extracción de la lactama bruta con un disolvente orgánico.

15 Las impurezas enriquecidas de las aguas madres permanecen después de la nueva extracción de la fase orgánica con H_2O , en su mayor parte en el disolvente. El residuo de impurezas concentradas que queda después de la regeneración del disolvente es retirado del proceso. Según la calidad de la lactama bruta, por variación de la cantidad de agua utilizada para la nueva extracción o por variación de la cantidad de disolvente que es regenerado por destilación, se puede separar mayor o menor cantidad de concentrado de impurezas fuera del proceso. Ya que por lo demás hay un circuito cerrado, en el procedimiento según el invento se alcanza un rendimiento muy alto de lactama pura.

20 La lactama purificada de esta manera es excelentemente apropiada para la polimerización rápida.

30 Una indicación de la pureza de la lactama es el punto de fusión, el índice de permanganato (IP), el índice de bases volátiles (IPV) y el denominado índice APHA.



El IP es el tiempo en segundos que se necesita para decolorar ml de solución de KMnO_4 N/100 mezclada a 100 ml. de una solución acuosa de lactama, hasta el tono de color de una cantidad igual de solución de comparación. La solución de comparación se prepara disolviendo 3 g. de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 2 g. de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 1 litro de agua. El IPV se averigua destilando desde una solución de 20 g. de lactama en 200 ml. de NaOH 1N, 100 ml. de agua en un recipiente cargado con ácido N/10. El consumo en ml. de ácido N/10 encontrado por valoración por retorno y el equivalente a las bases separadas por destilación, representa el índice de bases volátiles. El índice APHA se mide por comparación de una solución acuosa de lactama al 40% con la serie de dilución de una solución normalizada. La solución normalizada contiene 1,245 g. de cloroplatinato de potasio K_2PtCl_6 y 1 g. de cloruro de cobalto en 1 litro de agua y corresponde a 500 unidades APHA.

Los siguientes ejemplos deben explicar aún más el procedimiento según el presente invento, pero sin limitar a éste de ninguna manera. La temperatura está dada en °C, y como partes se entienden las partes en peso.

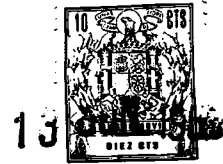
Ejemplo 1: 75 kg. de masa fundida de caprolactama con un IP de 450 y un IBV de 0,33 se cargan en un recipiente de V_4A de 120 litros bien aislado con lana mineral, que tiene debajo una válvula caldeable y está provisto con un mecanismo de agitación. La masa fundida de caprolactama tiene una temperatura de 70,5°C. Entonces se añaden en 15 minutos, bajo agitación, 25 kg. de escamas de caprolactama de la misma calidad que la masa fundida. Mientras que las primeras partes de las escamas se disuelven todavía en la masa fundida, con más adición se forma pronto una masa cristalina con



una temperatura permanente de 68,5°C. Después de acabada la adición de la caprolactama sólida se sigue agitando despacio durante 15 minutos. Entonces se conduce la masa cristalina a través de la válvula caldeada a una centrífuga de deslizamiento precalentada. A partir de la masa cristalina separada por centrifugación resulta el 46% en forma de cristales y el 54% en forma de masa fundida. Los cristales obtenidos de caprolactama (44kg) tienen entonces un IP de 6.800 y un IBV de 0,07.

Ejemplo 2: En un recipiente con camisa de 150 litros de capacidad, que está provisto con agitador y una tubería de descarga caldeable, se cargan 90 kg. de escamas de caprolactama. Esta caprolactama tiene un IP de 1.000 y un IBV de 0,25. Por caldeo de la camisa con agua a 80-95°C se funde la caprolactama bajo agitación. Tan pronto era sucedido esto y la masa fundida ha alcanzado una temperatura de 69-71°C se carga la camisa con agua a 68,5-69,5°C. Entonces se añaden bajo agitación 30 kg de escamas de caprolactama de la misma calidad, resultando una masa cristalina con una temperatura de 68,5°C. Después de una nueva agitación a 1/4 horas, se descarga la masa cristalina y se separa con una centrífuga de deslizamiento precalentada en cristales y masa fundida. Los cristales de caprolactama (55,4kg) que constituyen aproximadamente el 48% de la masa cristalina, tienen ahora un IP de 8.000 y un IBV de 0,04.

Ejemplo 3: 120 kg de escamas de caprolactama, que se obtuvieron a partir de las masas fundidas separadas de otras cristalizaciones, son cristalizadas tal como se indica en el ejemplo 2. La caprolactama tenía antes de la cristalización un IP de 340 y un IBV de 0,46. Los cristales de



caprolactama (53,7 kg) que se obtienen después de la cristalización, tienen un IP de 7.100 y un IBV de 0,08.

5 Ejemplo 4: 120 kg. de laurino-lactama con un punto de fusión de 147°C (IP=750) son cristalizados tal como se indica en el ejemplo, 2, añadiendo a una masa fundida de 90 kg. a 149°C, 30 kg. de laurino-lactama a la temperatura ambiente. Después de la separación por centrifugación con una centrífuga de deslizamiento correspondientemente precalentado, se obtienen 58,7 kg. de laurino-lactama con un
10 punto de fusión de 152,5°C (IP = 6.800).

Ejemplo 5: (véase figura 1). Se obtienen por hora 1.785 partes de aceite de lactama, que contienen 1.250 partes de caprolactama, juntamente con 246 partes de aguas madres de lactama procedentes de la segunda etapa de cristalización
15 (22/25) a través de la conducción (1) se conducen a la parte de extracción (2) y se extraen con benceno. Mientras a través de la conducción (3) se separa una solución acuosa de sulfato de amonio, una solución bencénica de lactama aproximadamente al 13%, cuya lactama tiene un IP de menos
20 de 200, un IBV de 0,56 y un índice APHA mayor de 35, pasa a través de la conducción (4) a la parte de extracción (5) para la nueva extracción con agua. El benceno extraído es conducido a través de la conducción (6) a la destilación (7). El benceno separado por destilación vuelve a
25 través de la conducción (8) a la extracción (2) mientras que a través de la conducción (9) se retiran 45 partes por hora de lactama fuertemente impurificada. La solución acuosa de lactama que proviene de la extracción (5), que
30 tiene una concentración de aproximadamente 33%, es conducida a través de la conducción (10) a la evaporación previa (11). Simultáneamente se llevan a través de la conducción



(12) 0,725 partes por hora de permanganato de potasio, disuelto en agua y 7 partes de carbón activo suspendido con agua, a la evaporación previa (11). La solución tratada, con la finalidad de la separación de carbón y dióxido de manganeso, es conducida por la conducción (13) a través de la instalación de filtración (14) y penetra entonces por la conducción (15) a la evaporación final (16). Por la conducción (17) penetran 1.446 partes por hora de lactama que contiene todavía como máximo 0,5% de agua, a 80°C dentro del recipiente de cristalización (18), que tenía una capacidad de 1.500 partes en volumen. Simultáneamente se mezclan 954 partes por hora de cristales de lactama a 31°C procedentes de la 2ª etapa de cristalización a través de la conducción (19). La masa cristalina es conducida a través de la conducción (20) a la centrifuga (21). Desde allí se retiran 1.200 partes por hora de cristales de lactama pura. Las aguas madres (1.200 partes por hora) son conducidas a través de la conducción (22) a 72°C a la segunda etapa de cristalización (23) y son mezcladas con 708 partes por hora de lactama de aguas madres de las que se han separado las escamas procedentes de la segunda etapa de cristalización. Esta última es llevada a 45°C por la conducción (24). La masa cristalina es llevada por la conducción (25) a la centrifuga (26). Los cristales allí separados pasan a través de la conducción (19) a la primera etapa de cristalización, mientras que las aguas madres a través de la conducción (27) son desprovistas en parte de las escamas con el rodillo de refrigeración (28) y vuelven a la segunda etapa de cristalización, y en parte pasan juntamente con el aceite de lactama a la extracción (2).



La lactama obtenida en (21) tiene un índice de permanganato de 14.500, un índice de bases volátiles de 0,03 y un índice APHA de 2. El rendimiento, referido a la lactama bruta empleada, es de 96%.

5 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Suiza con fecha 15 de Junio de 1.965 bajo el Nº 8300/65 se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10 N O T A

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 1.- Un procedimiento para la purificación de lactama, caracterizado porque a una masa fundida, mantenida adiabáticamente, de 50 a 90 partes en peso de lactama, se añaden 50 a 10 partes en peso de lactama sólida, y después de establecer el equilibrio de fusión se separa la masa cristalina de la masa fundida.

20 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se escoge la proporción en peso de masa fundida a lactama sólida añadida de manera que la mezcla resultante contiene de 30 a 70% en peso de cristales.

25 3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se funde 70 a 80% de una cantidad de lactama a purificar, se hace cristalizar una parte de la lactama por adición del restante 30 a 20% de lactama a la temperatura ambiente, y se separa la masa cristalina obtenida en masa fundida y cristales.



13

4.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la lactama bruta es tratada antes de la purificación en solución acuosa, a 30-80°C, con 0,01 a 0,1% en peso de permanganato de potasio, referido a la lactama presente.

5

5.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque son purificadas lactamas con 7 a 13 miembros en el anillo.

6.- Un procedimiento para la purificación de lactamas.

10

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede, representada en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

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

15

Madrid, 13 JUN 1966

P.A.

Alberto de Elizaburu
For Power



327859

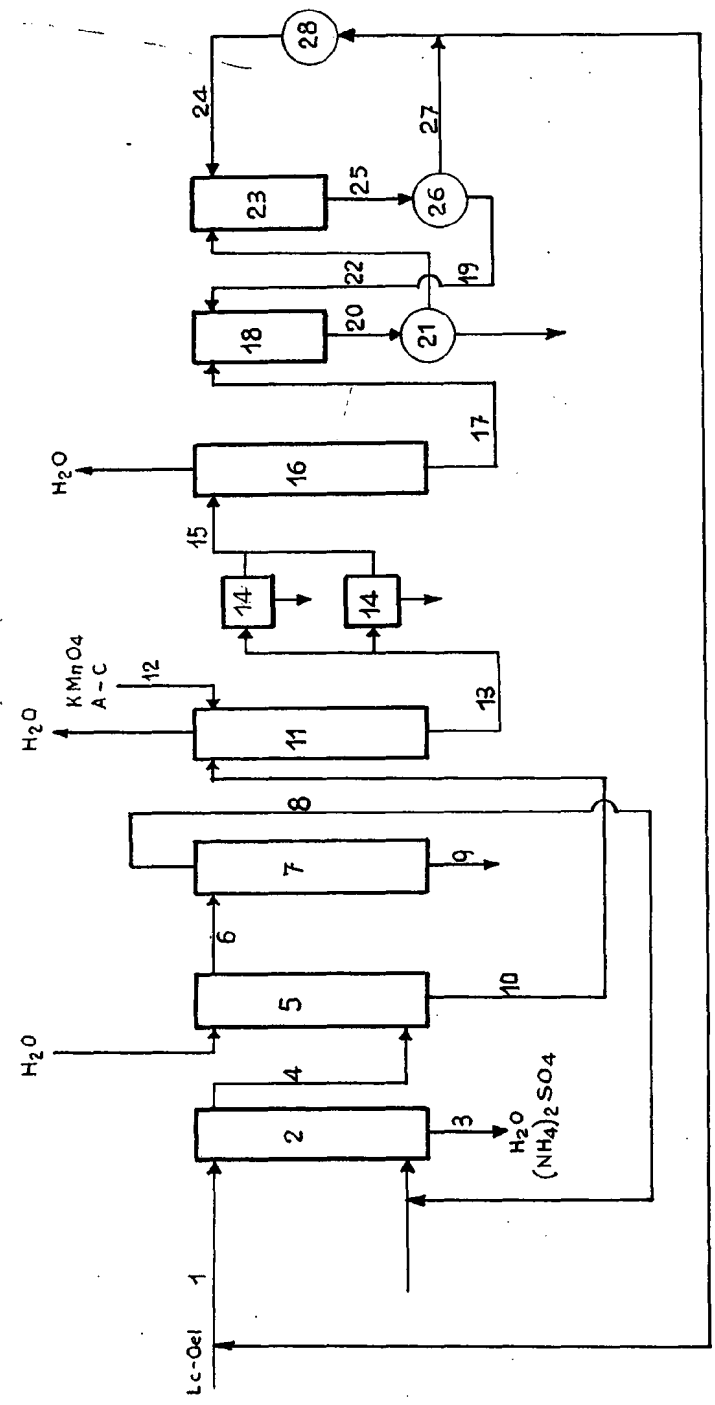


Fig: 1

Handwritten signature