



PATENTE DE INVENCION

Folio A/13021.

=====

361 893

Memoria Descriptiva

sobre:

| |
|----------------------|
| SECCION TECNICA |
| CLASIFICACION I.P.A. |
| CLASE <u>C-08</u> |
| SUBCLASE <u>G</u> |

"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE POLI-EPSILON-CAPROAMIDA

Solicitante: ALLIED CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana, residente en 61 Broadway, New York 6, New York, EE.UU. de A.

Este invento se refiere a un procedimiento para la producción de poli-epsilon-caproamida que tiene una gama de pesos moleculares consistentemente estrechos, una baja concentración de componente no polímero y cuyos grupos finales, al mismo tiempo,

5.



pueden terminarse de un modo selectivo, y que se puede mezclar, en fundido, directamente con otros polímeros sin cambios indeseables en la viscosidad debidos a la reacción de estos otros polímeros con la poli-
5. -epsilon-caproamida.

La mezcla en fundido de poli-epsilon-caproamida con otros polímeros (v.g., poliésteres), se está constituyendo en un método cada vez más atractivo para la producción de fibras con propiedades extraordinarias y de gran utilidad. Es de importancia crucial para la
10. producción con éxito de estas así llamadas "polimezclas"

el uso de polímeros de partida con gran pureza, particularmente con un contenido mínimo en agua, monómero y oligómero. [El término "oligómero", según se emplea en la presente memoria, se refiere a las moléculas de poliamida que tienen un peso molecular suficientemente bajo para que puedan extraerse o lixivarse de la masa del polímero con agua caliente (normalmente hirviendo)]. Los oligómeros pueden ser de carácter lineal o cíclico, pero es en especial conveniente
15. limitar la formación de oligómero cíclico porque éste, al contrario que la variedad lineal, no es reactivo en condiciones normales de polimerización y no se puede convertir fácilmente en poliamidas lineales de alto peso molecular.

20. Cuando se han de emplear poliamidas como componentes en una polimezcla, puede ser conveniente también bloquear los grupos terminales carboxilo o amino, para evitar la reacción con los demás componentes del polímero de la polimezcla. De este modo, al polimezclar una poliamida con un poliéster, es necesario no
25. 30.



malmente "terminar" o "coronar" los grupos finales amino de la poliamida para evitar la reacción con los grupos éster del poliéster.

5. Otra propiedad deseable en las poliamidas fibrógenas, además de su empleo en polimezclas, es que el peso molecular preciso, v.g. las longitudes de cadena molecular en un lote dado de polímero deberán variar solamente dentro de límites muy estrechos. Reduciendo al mínimo el contenido de monómero y oligómero de la poliamida se realiza esta propiedad. Los esfuerzos encaminados a conseguir uniformidad molecular de este modo se ven premiados normalmente por una cantidad superior de la fibra hilada.

10. Las poliamidas, apropiadas para mezclarse en fundido con poliésteres, puede elaborarse calentando un terminador de cadena apropiado (normalmente un ácido dicarboxílico) con : (1) un aminoácido, (2) una lactama, (3) una diamina y un ácido dicarboxílico. La polimerización y terminación de cadena se llevan a cabo mediante calentamiento prolongado de la mezcla de la reacción in vacuo y/o calentando y poniendo en contacto la mezcla de la reacción con un gas inerte a un régimen elevado de arrastre. Los componentes de peso molecular bajo (v.g., agua y monómero) se separan durante esta etapa en un alto grado. La separación de virtualmente todo el agua y monómero no es difícil de conseguir de este modo, puesto que las presiones de 5 a 10 mm de Hg de absolutos serán en general suficientes. No obstante, la separación de los oligómeros del fundido del polímero viscoso es más difícil, puesto que tienen presiones de vapor extremada-

15.

20.

25.

30.

20 MAR 1961



5. mente bajas; en general es necesario un calentamiento prolongado en alto vacío (v.g., presiones inferiores a 1 mm de Hg) y/o contactos con una atmósfera evaporativa de flujo rápido para eliminarlos o separarlos con eficacia. El someter el polímero a tales condiciones extremas de calentamiento aumenta el riesgo de deterioro del producto, por ejemplo, por descomposición térmica. Además, surgen problemas de elaboración debidos a la sublimación de los oligómeros en los conductos del vapor y taponamiento de un sistema condensador.

10. Para evitar los problemas que surgen en la separación de oligómeros en una atmósfera evaporativa o in vacuo, se ha propuesto sustituir las etapas complementarias (y costosas) de : (1) lavar completamente la poliamida con agua caliente para lixiviar los oligómeros, y (2) deshidratar ulteriormente la poliamida hasta alcanzar un nivel muy bajo de humedad antes de la hilatura o mezcla en fundido.

15. Además, para obtener un proceso económico de elaboración, son convenientes los tiempos cortos de reacción con el fin de reducir al mínimo los costos de elaboración para la obtención de una capacidad de producción. Esto se consigue en general utilizando entidades catalíticas idóneas, temperaturas elevadas y separación eficiente de productos de condensación (v.g., agua). No obstante, los procesos de elaboración en los que se consigue una polimerización rápida dan en general productos que contienen cantidades apreciables de oligómeros cíclicos. Por lo

20.

25.

30.



tanto, los beneficios que se derivan de unos períodos de reacción más cortos ^{tienden} a verse desplazados por la mayor dificultad encontrada en la eliminación de tales oligómeros del producto de poliamida.

5. Por consiguiente, el presente invento tiene por objeto proporcionar un procedimiento para la producción, en un tiempo de reacción relativamente corto, de poli-epsilon-caproamida con un contenido bajo en oligómero cíclico.
10. El procedimiento del invento es un procedimiento para la producción de poli-epsilon-caproamida con un contenido en oligómero cíclico de menos del 2% aproximadamente, cuyo procedimiento comprende:
 - (a) Calentar una mezcla de epsilon-caprolactama y agua a una presión y a una temperatura elevadas de forma que, al final del calentamiento haya reaccionado menos del 45 % de la epsilon-caprolactama, pero que la mezcla haya atravesado por una máxima concentración de grupos finales, para formar un hidrosilato;
 20. (b) calentar el hidrosilato producido de este modo a una temperatura más elevada que la temperatura de formación del hidrosilato, y también a presión elevada en presencia de agua hasta que el hidrosilato se haya convertido en una composición de prepolímero que contenga una concentración de monómero de equilibrio;
 25. (c) reducir la presión en dicha composición, y
(d) calentar la composición mientras se separan los productos volátiles de la misma hasta que se obtiene un polímero.
- 30.

El invento se basa en el descubrimiento de que



los oligómeros cíclicos no se forman en ningún grado notable después de que el sistema de reacción ha alcanzado la formación máxima de grupos finales, según se determina por valoración del total de amina y grupos carboxilo. Se ha descubierto que esta situación puede alcanzarse en ciertas condiciones cuando ha reaccionado aproximadamente el 45 % de la lactama. Se ha descubierto también que la cantidad de oligómeros cíclicos producidos disminuye con el aumento del tiempo necesario para la consumición del 45 % del monómero. Cuento mayor sea la velocidad de reacción de la mezcla lactama-agua terminador (si se emplea) durante la consumición de aproximadamente el primer 45 % de la lactama, tanto mayor será la proporción de formación de oligómeros cíclicos. Por el contrario, la cantidad total de oligómeros cíclicos formada disminuye a medida que disminuye dicha velocidad.

En general se considera que la poli-epsilon-caproamida con un contenido en oligómero que alcance hasta un 2 % en peso aproximadamente, es apropiada para las operaciones de mezcla e hilatura en fundido; la fibra producida de este modo se considera en general idónea para la mayoría de los usos. Por consiguiente, una característica del presente invento es que se puede producir poli-epsilon-caproamida con un contenido en oligómero no superior a un 2 % aproximadamente en peso, preferiblemente menos, llevando a cabo la polimerización de epsilon-caprolactama en presencia de agua, editivos, y un terminador de cadena, si así se desea, a una velocidad inicial tal que apro-



- ximadamente el 45 % en peso de la epsilon-caprolactama haya reaccionado al cabo de una hora aproximadamente. Después se continúa con la hidrólisis hasta que la mezcla atraviese una concentración máxima de grupos finales para formar un hidrosilato, que sea una materia no volátil consistente en ácido aminocapróico y productos de condensación de peso molecular muy bajo, después de lo cual se puede aumentar la velocidad de hidrólisis y polimerización con el fin de reducir al mínimo el tiempo general necesario para completar la hidrólisis y polimerización, cuyo aumento de velocidad no da por resultado una producción adicional importante de oligómeros cíclicos. Las técnicas apropiadas para aumentar la velocidad de polimerización comprende el empleo de una temperatura elevada, separación de monómero sin reaccionar, empleo de catalizadores y otros procedimientos conocidos.
5. Durante la etapa inicial u operación de formación de hidrosilato se pueden añadir terminadores de cadena y otros diversos aditivos; de este modo, bien los grupos amino terminales o los grupos carboxilo terminales de la cadena de poliamida pueden "terminarse" o "coronarse". Así, los grupos carboxilos terminales pueden terminarse incluyendo en la mezcla de reacción inicial bien una mono- o diamina que tenga al menos 6 átomos de carbono, preferiblemente una aralquil mono- y di-amina, por ejemplo m-xililendiamina, bencilamina, 4,4'-diaminometildifenilo, beta-amino-metilnaftaleno y 1,5-diaminometilnaftaleno.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- No obstante, para la mezcla en fundido de poli-
-épsilon-caproamida con poliésteres, es conveniente nor-
malmente bloquear los grupos aminos terminales de la
cadena de poliamida para evitar la reacción con los
grupos éster del poliéster durante la mezcla en fun-
dido y ulterior operación de hilatura, por ejemplo,
mediante el uso de las sustancias descritas en la me-
moria de la patente británica número 1.117.947, cuya
descripción se incorpora en la presente memoria a tí-
tulo de referencia . Son ejemplos de tales terminadores
de cadena los ácidos alifáticos, alicíclicos, aromá-
ticos y dicarboxílicos de cadena heterogénea que tienen
al menos 6, preferiblemente hasta 20 átomos de carbono,
por ejemplo ácido adípico, hexa-3-enodióico, pimélico,
subérico, azeláico, sebácico, undecanodióico, dode-
canodióico, tetradecanodióico, ciclo-hexano-1,4-di-
carboxílico, ciclohexa-2,5-dieno-1,4-dicarboxílico,
decalin-2,6-dicarboxílico, biciclohexil-4,4'-dicar-
boxílico, tereftálico y naftaleno-1,5-dicarboxílico,
y etilenglicol-bis-carboximetiléter. También se pueden
emplear ácidos monocarboxílicos alifáticos que tengan
al menos 2 átomos de carbono (v.g., ácido acético
y propiónico) como agentes terminadores, aún cuan-
do sean menos preferibles que los ácidos dicarboxí-
licos arriba descritos. Los terminadores de cadena
pueden tener también grupos sustituyentes, en el
supuesto que tales grupos no reaccionen con los grupos
amino o carboxilo en el curso de la reacción de poli-
merización o perjudiquen la reactividad del ácido di-
carboxílico hacia los grupos finales amino de la po-



liamida.

5. Son ejemplos de tales sustituyentes los grupos alquilo inferior y éter. Asimismo, el ácido dicarboxílico deberá ser termoestable, no volátil en las condiciones de polimerización. También son idóneos los derivados similarmente reactivos de ácidos dicarboxílicos, v.g., monoésteres, diésteres y anhídridos dibásicos para terminar los grupos finales aminos de las poliamidas del presente invento.

10. Los agentes terminadores de ácido dicarboxílico se emplean preferiblemente en cantidades de aproximadamente 0,1 a 0,7, preferiblemente de 0,2 a 0,4 moles por 100 moles de epsilon-caprolactama. La cantidad de ácido dicarboxílico empleada determina en un alto grado el peso molecular de la poliamida y la proporción de grupos finales. Así, según se describe en la memoria citada, el empleo de aproximadamente 0,1 moles de ácido dicarboxílico por 100 moles de epsilon-caprolactama da por resultado generalmente una poliamida

15. que tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 15.000 y que contiene aproximadamente 20 miliequivalentes de grupos finales amino por kilogramos de polímero (abreviado en adelante como "meq./kg"). El empleo de 0,2 a 0,4 moles del ácido dicarboxílico proporciona una poliamida que tiene un peso molecular

20. promedio de aproximadamente 25.000 a 40.000, que corresponde a una viscosidad relativa en ácido fórmico de aproximadamente 60 a 90 unidades. Dicha poliamida contendrá menos de 10 meq/kg. aproximadamente de grupos amino primarios, que resulta satisfactoria para

25.

30.



las operaciones de mezcla en fundido con poliésteres.

- También se pueden añadir otros ingredientes mo
dificadores de propiedades a la mezcla de la reacción
en cualquier cantidad que se desee. Se pueden citar
5. como ejemplos de tales aditivos los agentes ignífugos
(v.g., compuestos de antimonio, fósforo y halógeno);
Deslustrantes (v.g., dióxido de titanio); agentes an-
tiestáticos, agentes promotores de la adherencia (v.g.,
isocianatos y epóxidos) estabilizadores al calor y a
10. la luz (v.g., iones reductores inorgánicos); iones me
tálicos de transición (v.g., iones manganeso, cuproso
y estannoso); fosfitos, aminas orgánicas (v.g., aminas
aromáticas alquiladas y condensados de cetona-amina aro
mática); colorantes termicamente estables, agentes
15. fluorescentes y abrillantadores, y agentes de reticu-
lación latente, bacteriostatos (v.g., fenoles y aminas
cústernarias); partículas coloidales de refuerzo y
agentes contra la suciedad. Estos aditivos pueden incor
porarse en el polímero en cualquier estadio de la reac-
20. ción, bien como concentrados distribuidos en el mo-
nómero o en poliamida preformada, o como ingredientes
puros. No obstante, desde el punto de vista de alcan-
zar una eficacia de operación, es preferible intro-
ducir los aditivos junto con el agente terminador de
25. la cadena al comienzo del proceso. La dispersión debi
da de estos ingredientes dentro del polímero se con-
sigue por medio de los métodos normales empleados en
la rama de la hilatura en fundido.

30. La velocidad de polimerización de epsilon-ca-
prolactama en un sistema que comprende inicialmente



5. el monómero, agua y aditivos (que pueden comprender terminadores de cadena) depende de las concentraciones de epsilon-caprolactama, agua y terminador de cadena (si se utiliza) así, como también la temperatura. De este modo, se produce una poli-epsilon-caproamida con un contenido no superior al 2% en peso aproximadamente en oligómero cíclicos, y que se puede dejar sin terminar o terminarse con ácidos monocarboxílicos o ácidos dicarboxílicos, regulando los factores arriba indicados de forma que se satisfaga la siguiente relación cuantitativa:
- 10.

$$1 > \left(\frac{\int_{t=0}^{t=1} \dot{M} dt}{M_0} \right) \geq 0,55 \quad (1)$$

en la que:

15. t = tiempo (horas)
 M_0 = concentración (moles/litro) de epsilon-caprolactama a $t = 0$, y
 \dot{M} = velocidad de desaparición de epsilon-caprolactama (moles/litro/hora).

20. Una característica del presente invento es que el valor de \dot{M} está determinado por la expresión (2) que sigue:



1969

$$\dot{M} = [P+aS+0,0026] [k_a^c (K_a - MP) - k_o^c Mw] \quad (2)$$

y

$$\dot{w} = [P] = [P+aS+0,0026] [k_o^c Mw] - k_c [P(P+aS) - \frac{w(M_o - M - P)}{K_c}]$$

(3)

en la que:

k_c = constante de la velocidad de policondensación (1/mol/hr.)

$$= 8,948 \times 10^5 \exp \left[\frac{-5907}{T} \right]$$

k_a^c = constante de velocidad de poliadición (1/mol/hr.)

$$= 2,914 \times 10^8 \exp \left[\frac{-7846}{T} \right]$$

k_o^c = constante de la velocidad de hidrolisis del monómero (1/mol/hr.)

$$= 2,011 \times 10^9 \exp \left[\frac{-11,000}{T} \right]$$

k_c = constante de equilibrio de la policondensación (1/mol)

$$= 0,519 \exp \left[\frac{3,595}{T} \right]$$

K_a = constante de equilibrio de la poliadición (1/mol)

$$= 1,398 \times 10^{-2} \exp \left[\frac{2,435}{T} \right]$$

T = temperatura absoluta ($^{\circ}K$);

M = concentración (moles/l) de epsilon-caprolactama en el tiempo t ;



- w = concentración (moles/l) de agua en el tiempo t;
- \dot{w} = velocidad de desaparición del agua (moles/l/hr.);
5. P = concentración (moles/l) de grupos finales amino;
- \dot{P} = velocidad de aparición de grupos finales amino (moles/l/hr.)
- S = concentración (moles/l) de finalizador de cadena; y
10. a = número de grupos carboxilo por molécula de terminador (v.g. para el ácido sebá-cico, a = 2; para el ácido acético, a = 1)
- Los procedimientos para el manejo de las relaciones citadas con el fin de obtener condiciones de reacción de acuerdo con el presente invento se realizan preferiblemente por medios mecánicos, que resultarán evidentes a los expertos en las ciencias matemáticas.
- 15.
20. De preferencia, la materia prima de epsilon-caprolactama contiene aproximadamente de un 0,2 % a 1,5% en peso de agua, y la reacción se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 225°C a unos 280°C, cuyas condiciones satisfacen la expresión cuantitativa (1).
25. Después de haberse alcanzado la formación máxima de grupos finales, se puede aumentar rápidamente la temperatura de la mezcla de la reacción (preferiblemente con retención de agua en el sistema) de preferencia a una temperatura comprendida entre 250°C y
- 30.



- 300°C. En estas condiciones, el resto de la epsilon-caprolactama se consume rápidamente hasta que se alcanza aproximadamente la concentración de monómeros de equilibrio. El nivel de concentración monómero de equilibrio depende de la temperatura de la reacción, contenido en agua y de si el proceso de elaboración es un proceso continuo con retromezcla o flujo tapón, o un proceso discontinuo. Este estadio o etapa del proceso de elaboración se denomina "etapa de alargamiento de cadena"; el producto de la misma se denomina "pre-polímero" a causa de su viscosidad relativamente baja comparada con la del producto final. De este modo, el tiempo necesario en general para la conversión completa de epsilon-caprolactama a poliamida se reduce enormemente sin aumento concomitante en contenido en oligómero que se producía con anterioridad a este invento.
- A continuación se ilustra el invento por medio de los ejemplos que siguen en los que las partes y porcentajes se dan en peso, en los que las presiones se expresan en unidades absolutas a menos que se indique lo contrario, en los que las medidas de viscosidad se expresan en término de unidades FARV [viscosidades relativas normales en ácido fórmico, según se describe en ASTM D-789-62T para el polímero crudo (v.g., sin levar)] y en los que los meq./kg. de grupos finales amino y grupos finales carboxilos está determinado por análisis químico disolviendo una muestra de polímero de un peso determinado en m-cresol valorado con una solución metanólica de ácido p-toluenosulfónico hasta el punto final azul del timol, y en alcohol bencílico y
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



valorando con una solución de hidróxido de sodio en alcohol bencílico hasta el punto final de la fenolftaleína, respectivamente.

EJEMPLO 1

5. Una mezcla fundida de 0,75% de ácido sebácico, 0,014% de acetato cúprico dihidratado, 0,7% de agua, y 98,5% de epsilon-caprolactama a 90°C, se bombeó de una forma continua a través de un precalentador, que calentó la carga a la temperatura de operación, a un aparato normal, estanco, de hidrólisis y polimerización
10. (que en adelante se denominará "el reactor"), que se mantuvo a una temperatura de aproximadamente 250°C y una presión de aproximadamente 1.200g/cm². La velocidad de flujo de entrada y salida del reactor se reguló de forma que el término medio de tiempo de permanencia en el mismo fuera de aproximadamente 1 a
15. 2 horas para obtener un hidrosilato [extractables en agua caliente (v.g., monómero y oligómeros) 52%, grupos finales amino 90 meq/kg, grupos finales carboxilo 165 meq/kg.] que después se bombeó a un reactor de polimerización, mantenido a 290°C y a una presión esencialmente autógena; el tiempo de residencia medio del fundido de reacción fué de aproximadamente una hora para obtener un prepolímero (contenido en monómero 12%, contenido en oligómero cíclico 1,9%, grupos finales amino 42 meq/kg., grupos finales carboxilo 115 meq/kg.). El prepolímero se bombeó a través de una placa de molde o matriz a una caldera de vaporización rápida en la que se redujo la presión a 50 mm de Hg absolutos, y en la que se eliminó la mayoría
20. del agua libre y algo de monómero; el tiempo de resi-
- 25.
- 30.



- dencia fué de aproximadamente tres minutos. Después se transfirió de una forma continua el fundido de polímero a un reactor horizontal de husillo simple (llamado "terminador") mantenido a una temperatura de aproximadamente 280°C y a una presión de aproximadamente 5 mm de Hg absolutos (tiempo medio de residencia: aproximadamente 2 horas) para obtener un polímero (FARV 52, contenido en oligómero cíclico 1,7%, contenido en monómero < 0,1 %, grupos finales amino 10 meq/kg., grupos finales carboxilo 83 meq/kg.) que resultó apropiado para hilatura directa o mezcla en fundido sin elaboración complementaria.
- 5.
- 10.

EJEMPLOS II-VII

- Se repitió el procedimiento del ejemplo I a excepción de que se variaron el contenido en agua, terminador, y temperatura según se indica en la tabla. En los ejemplos VI y VII las condiciones eran tales que más del 45% de la caprolactama había reaccionado al cabo de una hora aproximadamente con el resultado de que el contenido en oligómero en el producto final excedía del máximo deseado del 2%.
- 15.
- 20.

TABLA A

| Ejemplo | Contenido inicial en agua (%) | Contenido en ácido sebáico (moles/ke) | Temperature de reacción (°C) | Tiempo (en horas) necesario para alcanzar un 45% de conversión | Concentración de Grupos finales perboxilo (med/kr.) ^a | Contenido en oligómero en el producto final (%) |
|---------|-------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| II | 0,2 | 0,00 | 280 | 3,5 | 150 | 1,3 |
| III | 0,5 | 0,00 | 245 | 5,0 | 160 | 1,3 |
| IV | 0,7 | 0,06 | 235 | 2,0 | 160 | 1,6 |
| V | 0,7 | 0,06 | 220 | 2,5 | 140 | 1,5 |
| VI | 1,5 | 0,00 | 280 | 0,5 | 250 | 3,5 |
| VII | 3,0 | 0,027 | 250 | 0,3 | 400 | 3,2 |

a Estos valores se determinan por el material que sale del reactor.

POOR QUALITY



TABLA A

| <u>Ejemplo</u> | <u>Contenido inicial en agua (%)</u> | <u>Contenido en ácido sebácico (moles/kg)</u> | <u>Temperatura de reacción (°C)</u> | <u>T s 4</u> |
|----------------|--------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------|
| II | 0,2 | 0,00 | 280 | |
| III | 0,5 | 0,00 | 245 | |
| IV | 0,7 | 0,06 | 235 | |
| V | 0,7 | 0,06 | 220 | |
| VI | 1,5 | 0,00 | 280 | |
| VII | 3,0 | 0,027 | 250 | |

a Estos valores se determinan
que sale del reactor.

por



20 MAR. 1969



20 MAR. 1969

| <u>Temperatura</u> <u>de reacción</u> | <u>Tiempo (en horas) necesario para alcanzar un 45% de conversión</u> | <u>Concentración de grupos finales carboxilo (meq/kg)^a</u> | <u>Contenido en oligómero en el producto final (%)</u> |
|------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| 0 | | | |
| 5 | 3,5 | 150 | 1,3 |
| 5 | 5,0 | 160 | 1,3 |
| 0 | 2,0 | 160 | 1,6 |
| 0 | 2,5 | 140 | 1,5 |
| 0 | 0,5 | 250 | 3,5 |
| 0 | 0,3 | 400 | 3,2 |

por el material

**POOR
QUALITY**

N O T A



5. 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 Norteamérica con fecha 28 de diciembre de 1.967 y bajo el nº
10. 694.044, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita una Patente de Invención por 20 años, en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE POLI-EPSILON-CAPROAMIDA"; caracterizándose por lo siguiente:
- 15.

- 1.- Procedimiento para la producción de poli-epsilon-caproamida, con un contenido en oligómero cíclico de menos de un 2% aproximadamente, caracterizado porque comprende calentar una mezcla de epsilon-caprolactama y agua a una presión y a una temperatura elevadas de forma que, al final del período de calentamiento, haya reaccionado menos del 45% de la epsilon-caprolactama, pero que la mezcla haya atravesado una
20. concentración máxima de grupos finales, para formar un hidrolisato; calentar el hidrosilato producido a una temperatura superior a la temperatura que se emplea para formar el hidrosilato, y también a una presión elevada, en presencia de agua, hasta que el hidrosilato se haya convertido en una composición de prepolímero
- 25.
- 30.



20 MAR. 1969

que contenga una concentración de monómero de equilibrio; reducir la presión en dicha composición, y calentar la composición mientras se separan productos volátiles de la misma hasta que se obtiene un polímero.

5.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el contenido en agua de la mezcla en la primera etapa es de un 0,2% a un 1,5%.

10.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la primera etapa se realiza a una temperatura comprendida entre 225°C a 280°C.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la primera etapa se realiza a la presión autógena.

15.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la primera etapa se lleva a cabo en un espacio de tiempo que alcanza hasta tres horas.

20.

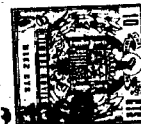
6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la mezcla comprende también un terminador de cadena.

25.

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el terminador es difuncional con relación a la reacción de formación de amida, y convenientemente es un ácido dicarboxílico que tiene al menos 6 átomos de carbono, preferiblemente un ácido alifático, alicíclico, aromático o dicarboxílico de cadena heterogénea, especialmente ácido sebácico.

30.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones 6 ó 7, caracterizado porque se emplea de 0,1 a 0,7 moles de terminador de cadena por 100 moles de epsilon



20 MAR. 1969

caprolactama.

5.

9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la segunda etapa se lleva a cabo a una temperatura de 250 a 300°C.

10.- Procedimiento para la producción de pcli-epsilon-caproamida, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10.

Esta Memoria consta de 20 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

20 MAR. 1969

ALLIED CHEMICAL CORPORATION

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY

a. n. Firmado: F. Hernández Ruiz