

U.S. Serial 316.286  
7700-162SP  
EX-USA-III



377.695

Nº 377.695

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C.08</u>
SUBCLASE <u>E</u>

P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,  
sus territorios y plazas de soberanía, a  
favor de:

ALLIED CHEMICAL CORPORATION

entidad norteamericana, domiciliada en 40  
Rector Street, New York, N.Y. 10006, U.S.A.  
relativa a:

"PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION"

=====

Inventores: Ian Charles Twilley, William  
Norman Rusell y Weldon Herbert  
Peterson

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A.  
nº 816.286 de fecha 15 abril 1969.

377695



MEMORIA DESCRIPTIVA

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

- Esta invención se refiere a un procedimiento mejorado para la polimerización de poliamidas. Más particularmente se refiere a un procedimiento mejorado para la polimerización de precursores de poliamida en los que puede obtenerse la viscosidad deseada mucho más rápidamente y el grado de polimerización mucho mayor que los hasta ahora posibles por el uso de una columna deshumidificadora de vacío dentro del tren de polimerización. Aún más particularmente se refiere a un procedimiento mejorado para la polimerización continua o semicontinua de precursores de poliamida en que puede obtenerse la viscosidad deseada mucho más rápidamente y el grado de polimerización mucho mayor que los hasta ahora posibles por el uso de una columna deshumidificadora de vacío dentro del tren de polimerización conjuntamente con el uso de ciertos catalizadores de poliamidación.-
- 5.
  - 10.
  - 15.

- El procedimiento presente permite la producción continua o semicontinua de poliamidas de alta calidad y uniformidad mucho más rápidamente que lo posible hasta ahora y substancialmente de cualquier grado de polimerización deseada.-
- 20.

377695



do correspondiente a la Viscosidad Relativa al Acido Fórmico (V.R.A.F.) como se describe en la patente norteamericana 3.294.756. - - - - -

- El método más generalmente empleado para la preparación de poliamidas implica la polimerización de precursores de poliamida en presencia de agua que sirve para iniciar la polimerización a temperaturas entre unos 180°C y 300°C y una presión de agua de por lo menos unas 25 psia (aprox., 1,75 kg/cm<sup>2</sup>) con lo que se forma una poliamida de bajo peso molecular que contiene agua, disminuyendo entonces la presión y continuando la polimerización bajo condiciones que permitan la difusión y la evaporación del agua de la poliamida a medida que la polimerización progresa. Es bien conocido que en los estadios finales de la polimerización la velocidad y el grado de polimerización están limitados por la velocidad de difusión de los productos de la reacción; y en el caso de policondensación, generalmente por el agua de la masa fundida. Como es crítico eliminar tan rápidamente como sea posible substancialmente todos los productos volátiles para llevar a cabo con éxito el procedimiento de policondensación, así como, para obtener un polímero de alta calidad, es sumamente deseable dar una gran área superficial a la mezcla de reacción para ayudar a incrementar el rendimiento total del procedimiento. Sin embargo, el dar dicha área superficial grande a la mezcla de reacción en este estadio de la polimerización tien-
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.

7-10-57

377695



de a requerir un equipo grande y voluminoso así como una velocidad de flujo más bien lenta para asegurar que substancialmente todos los productos volátiles se eliminen y se prepare un polímero de alta calidad. - - - - -

5. RESUMEN DE LA INVENCION

Es, por lo tanto, un objetivo primario de esta invención proporcionar un procedimiento nuevo y original para la fabricación de polímeros sintéticos. - - - - -

10. Otro objetivo de esta invención es proporcionar un procedimiento nuevo y original para la preparación de polímeros sintéticos, tales como poliamidas, y particularmente de aquéllos que tienen propiedades para la formación de fibras y películas. - - - - -

15. Otro objetivo de esta invención es proporcionar un procedimiento nuevo y original para la preparación continua o semicontinua de polímeros de poliamidas de alta calidad y uniformidad mucho más rápidamente de lo que era posible hasta ahora y de substancialmente cualquier grado de polimerización deseado. - - - - -

20. Otro objetivo de esta invención es proporcionar un procedimiento nuevo y original para la formación de polímeros sintéticos de alta calidad y uniformidad tales como poliamidas que se caracteriza por la capacidad incrementada en la preparación de polímeros de más alto peso molecular en un tiempo dado. - - - - -

25.

377695



Otro objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento nuevo y original para la fabricación de polímeros sintéticos que permite un grado mayor de polimerización y de capacidad por exposición de la mezcla de reacción de polimerización a un medio ambiente deshumidificador por vacío con lo que se reduce rápidamente la concentración de productos volátiles, y particularmente de agua.

Otros objetivos y ventajas de la invención se harán aparentes a partir de la descripción siguiente de la misma junto con los dibujos anexos. - - - - -

Los objetivos de la invención pueden lograrse por medio de un aparato para la polimerización de poliamidas que forman fibras, en que se proveen medios de polimerización para llevar a cabo la polimerización a una temperatura elevada en presencia de agua y agentes de acabado para formar una mezcla de reacción de polimerización de poliamida, medios de extrusión para dar un área superficial predefinida a la mezcla de reacción de por lo menos unos 0,2 pies cuadrados de prepolímero por libra (aprox., 0,04 m<sup>2</sup>/kg) del mismo y medios de ambiente evaporativo deshumidificador por vacío en los que la temperatura se mantiene entre unos 230°C y unos 300°C y a una presión a la que la velocidad de polimerización no está ya limitada por los procesos de transferencia de masa y que sea menor que unos 500 mm Hg. - - - - -

El procedimiento de la presente invención compren-

7-10-57

377695



- de la formación de una poliamida acabada por polimerización hidrolítica mediante el uso de una columna deshumidificadora por vacío dentro del tren de polimerización en la que el prepolímero se convierte en poliamida de mayor peso molecular con o sin catalizador. El estadio inicial del procedimiento presente se lleva a cabo generalmente utilizando medios convencionales tales como un autoclave u otro reactor capaz de contener un sistema cerrado. Los reactivos se cargan generalmente en el reactor y se empieza la polimerización a una presión de vapor de agua inicial de por lo menos unas 20-30 psia (aprox., 1,4-2,1 kg/cm<sup>2</sup>). Las temperaturas empleadas oscilan generalmente de unos 180°C a unos 300°C. La mezcla de reacción resultante incluye agua, un catalizador si se desea, monómero sin reaccionar y poliamida de peso molecular relativamente bajo. Esta mezcla de reacción se transfiere entonces en forma fundida a un aparato en que el área superficial de la mezcla de reacción se incrementa para exponer por lo menos unos 0,2 pies cuadrados de prepolímero por libra (aprox., 0,04 m<sup>2</sup>/kg) del mismo a unas condiciones de vacío deshumidificador a temperatura elevada y presión subatmosférica para eliminar el agua y otras materias volátiles. Esto produce una aceleración substancial de la velocidad de polimerización de la mezcla de reacción. El uso de catalizadores en el procedimiento conjuntamente con estas condiciones evaporativas mejora adicionalmente la velocidad de polimerización. - - - - -
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.

Son catalizadores apropiados para el uso en la pre-

377695



- sente invención el ácido hipofosforoso, el ácido fosfórico y los derivados del ácido hipofosforoso, tales como, sales de metal alcalino del ácido hipofosforoso, sales de metal alcalinotérreo del ácido hipofosforoso e hipofosfito amónico.
5. Estos catalizadores se utilizan efectivamente solo en muy pequeñas cantidades y en el intervalo de unos 0,002 moles por cien y unos 0,03 moles por cien. Las cantidades preferidas utilizadas están en el intervalo de unos 0,005 moles por cien y unos 0,01 moles por cien. Cualquier catalizador del tipo de policondensación sería satisfactorio; sin embargo, son preferibles los enunciados anteriormente.
- 10.

- El ambiente de vacío evaporativo consta de un recipiente con un interior generalmente cilíndrico con su eje longitudinal esencialmente vertical y en el que sus dimensiones proporcionan suficiente espacio para permitir que los cordones al entrar en el mismo estén sometidos a un medio ambiente deshumidificador por vacío durante un tiempo tal que se eliminen substancialmente todos los productos de reacción cuya ausencia fomente la polimerización. La temperatura del recipiente se mantiene por unos medios de control de temperatura convencionales y el mencionado recipiente tiene una abertura de entrada y una de salida en sus extremos opuestos estando localizada la abertura de entrada en la parte superior del mismo. Una hilera está colocada dentro de dicha abertura de entrada y posicionada de tal manera que el material que entra en el mencionado recipiente pasa a través de la misma. Los medios de vacío pueden es
- 15.
- 20.
- 25.

377695



377695

tar colocados en la pared del mencionado recipiente junto a dichos medios de entrada; sin embargo, pueden estar situados de otra manera con tal que creen el ambiente deshumidificador hasta aquí definido. Uno o más deflectores o medios

5. separadores de arrastre están colocados entre los mencionados medios de vacío y la mencionada hilera y se utilizan múltiples deflectores, pudiendo ser cada uno de los deflectores mencionados distintos en longitud, y cada deflector excepto el más interno y el más externo está preferentemente

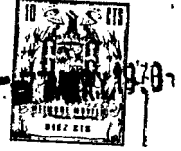
10. agujereado. Una cámara de flujo obturado está colocada dentro del mencionado recipiente a partir de la mencionada abertura de salida hasta un punto superior dentro del mencionado recipiente en el que el mencionado flujo obturado del material puede retenerse o mantenerse por un período de

15. tiempo suficiente para eliminar todos los productos de reacción, cuya ausencia fomenta la polimerización. La cámara de vacío situada entre la mencionada abertura de entrada y la mencionada cámara de flujo obturado tiene unas dimensiones suficientes en anchura y longitud para que substancialmente

20. todos los productos volátiles se eliminan del material extruído. Una abertura de ventilación está situada cerca de la mencionada abertura de salida con lo que el mencionado recipiente se ventila y se limpia. - - - - -

25. El aparato en el que el área superficial de la mezcla de reacción se incrementa para exponer por lo menos unos 0,2 pies cuadrados de prepolímero por libra (aprox., 0,04 m<sup>2</sup>/kg) del mismo a un medio ambiente evaporativo es un

377695



aparato de extrusión en el que la mezcla de reacción puede transformarse en cordones, películas, cintas y similares continuas o no continuas. Preferentemente, el área superficial de la mezcla de reacción se incrementa por extrusión a través de una hilera para formar un cordón con un área superficial expuesta calculada de unos 2 a unos 200 pies cuadrados de prepolímero por libra (aprox., 0,41-41 m<sup>2</sup>/kg). - -

5.

El ambiente evaporativo se halla a unas condiciones de unos 230°C a unos 300°C de temperatura y no más de, unos 500 mm Hg de presión y con un tiempo de permanencia entre unos 30 y 180 minutos. Preferentemente, sin embargo, la temperatura y la presión dentro del ambiente evaporativo se mantienen entre unos 250-285°C y entre unos 50 mm Hg y unos 250 mm Hg, respectivamente, con un tiempo de permanencia entre 60 y 120 minutos. Durante este tiempo de permanencia se elimina substancialmente toda el agua. - - - - -

10.

15.

Un método especialmente preferido para el tratamiento de la mezcla de reacción según la presente invención comprende la extrusión de la mezcla de reacción a través de una hilera, preferentemente en una pluralidad de cordones continuos o no continuos y dejando que los cordones así formados desciendan o caigan libremente a través de un ambiente deshumidificador evaporativo por un período de tiempo por lo menos suficiente para eliminar todos los productos de la reacción, cuya ausencia fomenta la polimerización. Los cordones descienden de esta manera por una distancia de por

20.

25.

377695



- lo menos unos 4 pies (aprox., 1,2 m) y preferentemente entre unos 6 pies y unos 20 pies (aprox., 1,8-6,1 m) y entonces se acumulan en una masa que ocupa la parte inferior del ambiente evaporativo. El material reactivo se separa de la
5. masa en el fondo de manera que se establezca y mantenga una condición esencialmente de flujo obturado. Durante el estado inicial del procedimiento cuando se está formando el prepolímero, se incluyen en la mezcla de reacción, si se desea, terminadores de cadena y varios otros aditivos. El procedimiento de esta invención es aplicable a polímeros de cadena terminada o no terminada, aunque se prefiere la preparación de polímeros terminados. Cuando se preparan polímeros terminados, los grupos amino terminales y especialmente los grupos carboxilo terminales de la cadena de poliamida pueden ser terminados o rematados añadiendo a la mezcla inicial
10. de reacción o una monoamina o una diamina de por lo menos 6 átomos de carbono, siendo preferidas las aralquilmonoaminas y las aralquildiaminas. Las aminas apropiadas para uso en
15. la presente invención son m-xililendiamina, bencilamina, 4,4'-diaminometilbifenilo, beta-aminometilnaftaleno, 1,5-dia
20. minometilnaftaleno y similares. - - - - -

Substancias útiles para el remate de los grupos amino terminales de las poliamidas de la presente invención son del tipo descrito en la patente norteamericana

25. 3.386.967. Dichos terminadores de cadena incluyen ácidos dicarboxílicos alifáticos, alicíclicos, aromáticos y de heterocadena que tienen por lo menos unos 5 átomos de carbono

377695



por molécula y preferentemente entre unos 6 y unos 20 átomos de carbono por molécula. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos apropiados para uso en esta invención son: - - - -

1. Acidos dicarboxílicos alifáticos

- 5. ácido adípico
- ácido hexa-3-enodioico
- ácido pimélico
- ácido subérico
- ácido acelaico
- 10. ácido sebácico
- ácido undecanodioico
- ácido dodecanodioico
- ácido tetradecanodioico

2. Acidos dicarboxílicos alicíclicos

- 15. ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico
- ácido ciclohexa-2,5-dieno-1,4-dicarboxílico
- ácido decalín-2,6-dicarboxílico
- ácido biciclohexil-4,4'-dicarboxílico

3. Acidos dicarboxílicos aromáticos

- 20. ácido tereftálico
- ácido naftalen-1,5-dicarboxílico

4. Acidos dicarboxílicos de heterocadena

etilenglicol-bis-carboximetiléter

- 25. El ácido dicarboxílico puede también contener grupos sustituyentes con tal que estos grupos no reaccionen

377695



con los grupos amino o carboxilo en el transcurso de la reacción de polimerización ni perjudiquen la reactividad del ácido dicarboxílico respecto a los grupos amino finales de la poliamida. Ejemplos de dichos sustituyentes incluyen grupos alcoilo de cadena corta, grupos éter y similares. Además, el ácido dicarboxílico debe ser estable térmicamente y no volátil bajo las condiciones de polimerización. Similarmente, los derivados reactivos de los ácidos dicarboxílicos, por ejemplo, monoésteres, diésteres, anhídridos de ácido dibásico y similares son también apropiados para terminar grupos amino finales de las poliamidas de la presente invención. - - - - -

En la polimerización de la épsilon-caprolactama, se emplean preferentemente agentes terminadores de ácido dicarboxílico apropiados para este uso en cantidades de entre unos 0,1 y unos 0,7 moles por cien moles de monómero y más preferentemente entre unos 0,2 y unos 0,4 moles por 100 moles de monómero. La cantidad de ácido dicarboxílico empleado determina en gran manera el peso molecular de la poliamida y la proporción de grupos finales. Así, como se expuso en la antes mencionada patente U.S. 3.386.967, el uso de unos 0,1 moles de ácido dicarboxílico por 100 moles de épsilon-caprolactama generalmente produce una poliamida con un peso molecular promedio de unos 15.000 y que contiene unos 20 equivalentes gramo de grupos amino finales por milhar de polímero. El uso de un ácido dicarboxílico dentro del intervalo preferido entre unos 0,2 moles y unos 0,4 mo-

377695



les por 100 moles de épsilon-caprolactama dará una poliamida con un peso molecular promedio de entre unos 25.000 y unos 40.000 que corresponde a una Viscosidad Relativa al ácido Fórmico de unos 60 a 90. Dicha poliamida contendrá

5. menos de unos 10 equivalentes de grupos amino finales por millar de polímero. - - - - -

El número de equivalentes de grupos amino finales y grupos carboxilo finales por millar de polímero se determinan por análisis químico. Así, los grupos amino finales

10. se analizan disolviendo una muestra pesada de polímero en m-cresol y valorando con una disolución metanólica de ácido p-toluensulfónico hasta el punto final del azul de timol. Del mismo modo, los grupos carboxilo finales se analizan disolviendo una muestra pesada de polímero en alcohol

15. bencílico y valorando con una disolución de hidróxido sódico en alcohol bencílico hasta el punto final de fenolftaleína. - - - - -

Además de los agentes terminadores de cadena, pueden incorporarse a la poliamida en cualquier cantidad deseada otros ingredientes que modifican las propiedades. Los

20. ejemplos de dichos aditivos incluyen agentes retardadores de la ignición tales como compuestos de antimonio, fósforo y halógeno; deslustrantes, tales como dióxido de titanio; agentes antiestáticos; agentes promotores de la adhesión,

25. tales como isocianatos y epóxidos; estabilizadores al calor y a la luz, tales como iones reductores inorgánicos;

7-10-57

377695



- iones de metales de transición tales como,  $Mn^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Sn^{+2}$ ; fosfitos; amins orgánicas, tales como amins aromáticas alcoholadas y productos de condensación de amins aromáticas con catonas; pigmentos estables térmicamente; agentes fluorescentes y abrillantadores; agentes de entrecruzamiento potencial; bacteriostáticos, tales como fenoles y amins cuaternarias; partículas coloidales reforzantes; agentes anti-suciedad y similares. Estos aditivos pueden incorporarse al polímero en cualquier estadio de la reacción, ya sea como
5. concentrados distribuidos en el monómero o en la poliamida preformada, o como ingredientes puros. Por eficiencia operativa, sin embargo, los aditivos se introducen preferentemente junto con el agente terminador de cadena al comienzo del proceso. Una dispersión apropiada de estos ingredientes dentro del polímero se logra por medios convencionales en la
10. técnica de polimerización. - - - - -
- 15.

Los aspectos originales que se consideran característicos de la invención se explican con detalle en las reivindicaciones adjuntas. La invención, tanto en lo referente

20. a su organización como a su método de operación, puede comprenderse mejor por referencia a la descripción siguiente conjuntamente con los planos anexos, en los que: - - - - -

la Figura 1 es un esquema o diagrama que ilustra un procedimiento de polimerización llevado a cabo de acuerdo con la invención; - - - - -

25.

la Figura 2 es un dibujo esquemático que muestra

377695



un aspecto de una sección vertical a través de un aparato deshumidificador de vacío adaptado para llevar a cabo la presente invención. - - - - -

Con referencia a la Figura 1, una bomba de alimentación 1 de lactama fundida se muestra conectada al tanque 3 que contiene lactama por medio de una conducción de suministro 4. La temperatura necesaria para conservar la lactama, dentro del tanque 3 que la contiene, en estado líquido se mantiene por cualquier medio apropiado. Por ejemplo, la 5. camisa calefactora 5 puede utilizarse para proporcionar un calentamiento externo por unos medios bien conocidos, tales como vapor, etcétera. Los gradientes de temperatura dentro 10. del tanque 3 que contiene la lactama se minimizan y controlan proporcionando una agitación apropiada, tal como, por 15. medio de un agitador 2 convencional movido a motor. - - - -

La lactama del tanque 3 que la contiene se transfiere entonces por medio de la conducción 6, a través, sucesivamente, del filtro 7, la bomba 8, el caudalímetro 9, el precalentador 10 y finalmente el reactor 11. El filtro 20. 7 puede adaptarse para emplear cualquier medio de filtración apropiada tal como algodón, madera, pulpa de madera y similares. Además, pueden utilizarse si se desea filtros múltiples. El caudalímetro 9 puede ser cualquier dispositivo que controle el caudal tal como una turbina sensitiva al 25. caudal. Puede utilizarse una pluralidad de caudalímetros o pueden combinarse con una bomba de manera que la bomba me-

7-10-57

377695



didora resultante puede sustituir a la bomba 8 y al caudalímetro 9. - - - - -

5. El reactor 11 es un autoclave que puede calentarse por cualquier medio apropiado, tal como bobinas calefactoras eléctricas o una camisa 12 calefactora llena de líquido similar a la camisa calefactora 5 del tanque 3 que contiene la lactama. La mezcla de reacción dentro del reactor 11 puede agitarse por cualquier medio convencional tal como por medio de un agitador 13 movido a motor. - - - - -

10. Una corriente lateral intermitente de lactama se saca del tanque 3 que contiene la lactama a través de la conducción 14 y se transfiere al tanque 16, de mezcla de los aditivos, por medio de la bomba 15. Cuando el tanque mezclador de aditivos 16 está lleno con una cantidad medi-

15. da de lactama, se añaden a través de la conducción 17, si se desea, cantidades calculadas de terminador de cadena y otros aditivos. El mezclado es proporcionado por unos medios convencionales tales como un agitador 18 movido por el motor 19. Los materiales de dentro del tanque mezclador

20. de aditivos 16 se mantienen en un estado fluido por métodos calefactores convencionales tales como por medio de una camisa calefactora 20. La mezcla homogénea de lactama y aditivos se transfiere entonces desde el tanque mezclador 16 a través de la conducción 21 al tanque de almacenamiento 22.

25. Esta transferencia puede facilitarse por medios de bombeo mecánico o por flujo de gravedad, como se ilustra. La fluidez dentro del tanque de almacenamiento 22 se mantiene por

377695



unos medios de calentamiento convencionales, tales como por la camisa calefactora 23. - - - - -

5. Desde el tanque de almacenamiento 22, la mezcla de lactama-aditivos, se transfiere, por medio de la conducción 24 a través, sucesivamente, del filtro 25, y de la bomba dosificadora 26 hasta un punto de la conducción principal 6 de alimentación de lactama entre el precalentador 10 y el reactor 11. - - - - -

10. Desde el reactor 11, la mezcla de reacción o prepolímero que consta de poliamida de bajo peso molecular, aditivos, lactama sin reaccionar y agua, se bombea a través de la conducción 27 por la bomba dosificadora 28 hasta el deshumidificador 29 por vacío. El prepolímero entra en el deshumidificador 29 por vacío a través de la hilera agujereada 15. 30 en forma de cordones continuos o no continuos 31 que descienden a través del interior del deshumidificador 29 por vacío para formar una masa de polímero fundido 32 en el fondo del deshumidificador 29 por vacío. Se mantiene un vacío dentro del deshumidificador 29 por vacío por medio de una 20. bomba de vacío, no ilustrada, que comunica con el deshumidificador 29 por vacío a través de las conducciones de vacío 33 y 36 y el condensador 35. Un sistema de vacío alternativo comunica con el deshumidificador 29 por vacío a través de la conducción de vacío 37, asociada con una bomba de 25. vacío alternativa no indicada. Puede introducirse un gas inerte en el deshumidificador 29 por vacío a través de la

377695



conducción 38 con fines de ventilación y limpieza. - - - -

Sobre la superficie de los cordones 31 tiene lugar la formación de espuma y la eliminación de materiales volátiles, tales como agua y lactama sin reaccionar, del deshumidificador 29 por vacío a través de la conducción 36.

5. Las placas deflectoras o los medios separadores de arrastre 34 están situados dentro del deshumidificador 29 por vacío entre los cordones 31 que caen y la unión de la conducción 36 con la pared del deshumidificador. El propósito

10. de las placas deflectoras o los medios separadores de arrastre 34 es impedir que los cordones 31 sean succionados hacia la conducción 36. Los materiales volátiles que pasan a través de la conducción 36 se licúan en el condensador 35. El agua se elimina a través de la conducción 40 y la lactama se lleva a través de la conducción 41 y se recicla al

15. reactor 11. - - - - -

El deshumidificador 29 por vacío puede calentarse por unos medios convencionales tales como bobinas calefactoras eléctricas colocadas dentro del deshumidificador 29

20. por vacío y/o por medio de una camisa calefactora 42 que rodea al deshumidificador 29 por vacío como se ilustra. Un líquido de transferencia térmica convencional, tal como Dowtherm, puede hacerse circular a través de la camisa calefactora 42 haciéndole entrar en la camisa por la entrada

25. 43 y salir por la salida 44. - - - - -

El polímero fundido se saca de la masa 32 del fon-

377695

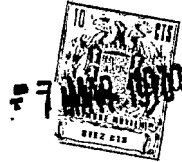


do del deshumidificador 29 por vacío a través de la conducción 45 mediante la ayuda de la bomba 46 y se transfiere al baño de enfriado 47 que contiene un medio de enfriado convencional, tal como agua. Desde el baño de enfriado 47, 5. el polímero 48, ahora sólido, se transfiere al granulador 49. - - - - -

Puede utilizarse un circuito adicional o alternativo para el tratamiento ulterior sacando el polímero fundido de la masa 32 del fondo del deshumidificador a través de la conducción 45 y de la conducción alternativa 50 por 10. la bomba de transferencia 51 con válvulas apropiadas, que no se indican. El polímero puede pasar a través de un precalentador 52, si es necesario, y después al reactor 53 que puede calentarse por unos medios convencionales, tales como una camisa calefactora 54 y agitarse por unos medios 15. convencionales, tales como el agitador 55. El polímero puede entonces enviarse a unos medios de tratamiento subsiguiente tales como un acabado ulterior o un hilado directo si se desea sacando el polímero a través de la conducción 56 por 20. la bomba dosificadora 57 y a través de la conducción 58. -

Con referencia a la Figura 2, el aparato deshumidificador 29 por vacío se muestra con mayor detalle y opera como se ha indicado anteriormente. La mezcla de reacción o prepolímero entra en el deshumidificador 29 por vacío a través de la conducción 27 y se extruye a través de una hilera 25. 30 con aberturas múltiples en la misma y suficiente para dar al prepolímero un área superficial expuesta en forma de

377695



cordones continuos o no continuos 31 de por lo menos unos 0,2 pies cuadrados de prepolimero por libra (aprox., 0,04 m<sup>2</sup>/kg) del mismo y preferentemente un área superficial expuesta de unos 2 a unos 200 pies cuadrados de prepolimero por libra (aprox., 0,41-41 m<sup>2</sup>/kg) del mismo. Los cordones continuos o no continuos 31 descienden a través de la cámara de vacío del deshumidificador 29 por vacío para formar una masa de polimero fundido 32. Los deflectores múltiples o los medios separadores de arrastre 34 se muestran con relación al medio que los rodea y con más detalle, teniendo cada uno una longitud distinta, y estando cada uno, excepto el más interno y el más externo, agujereado con lo que los productos volátiles se eliminan más fácilmente. El polimero fundido se saca de la masa 32 como se indica y se describe en la Figura 1 para el tratamiento subsiguiente. - - - -

Los ejemplos siguientes sirven para ilustrar el aparato y el procedimiento nuevos y originales de la presente invención y las ventajas de la misma pero los detalles de los ejemplos no han de interpretarse como limitativos de la invención. - - - - -

EJEMPLO 1

Este ejemplo muestra los resultados normales obtenidos utilizando una corriente de gas seco para establecer un ambiente evaporativo. - - - - -

Diecisiete gramos de ácido hipofosforoso al 50%

377695



- (0,009 moles por cien basado sobre el número de moles de lactama) y 1.040 gramos de ácido sebácico (0,363 moles por cien) se añaden a 160 kilogramos de épsilon-caprolactama a 90°C. La mezcla se carga en un autoclave y se polimeriza
5. con agitación a 255°C bajo una presión de vapor de 20 psig (aprox., 1,40 kg/cm<sup>2</sup>) durante 3 horas, al final del cual tiempo se alcanza el equilibrio. El prepolímero resultante que tiene una V.R.A.F. de 22,0, se bombea desde el autoclave a una hilera de 48 agujeros situada en la parte superior de una columna mantenida a una temperatura de 265°C.
10. El prepolímero fundido se bombea a través de la hilera a una velocidad de unas 0,2-20 libras (aprox., 0,09-9,07 kg) por hora por abertura, preferentemente unas 0,5-2,5 libras (aprox., 0,23-11,34 kg) por hora por abertura. Los cordones
15. resultantes caen por una distancia de unos 6 pies (aprox., 1,8 m) para formar una masa en el fondo de la columna. La presión dentro de la columna se mantiene a 770 mm Hg purgando continuamente la columna con un flujo de un gas inerte seco que comprende, en volumen, aproximadamente 88% de nitrógeno y 12% de dióxido de carbono a la velocidad de 5 litros por minuto. El polímero se bombea desde la masa del
20. fondo de la columna y se extruye hacia un baño de agua a una velocidad constante. La cantidad y el tiempo de permanencia del polímero en la columna se controlan por ajuste
25. conveniente de las velocidades de carga y descarga de la columna. De esta manera, el tiempo de permanencia promedio del polímero dentro de la columna es menos que una hora. El po-

377695



límero solidificado se granula, se lixivia hasta un contenido de material extraíble con agua caliente de 1,2% y se seca. El V.R.A.F. del polímero es sólo 26,7. Los datos para este ejemplo se resumen en la Tabla I. - - - - -

5. EJEMPLOS 2-5

Los siguientes ejemplos 2-5 muestran los resultados beneficiosos que se obtienen inesperadamente modificando el procedimiento del ejemplo 1 empleando una columna deshumidificadora por vacío en vez de una columna mantenida a presión atmosférica o superatmosférica. - - - - -

10. El procedimiento seguido en estos ejemplos es esencialmente el mismo que el utilizado en el ejemplo 1, excepto que en los ejemplos 2, 3, 4 y 5 se emplean respectivamente vacíos de 400, 200, 100 y 50 mm Hg dentro de la columna deshumidificadora. No se utiliza ningún flujo de gas inerte. Los datos de estos ejemplos se resumen en la Tabla I. - - -

EJEMPLOS 6-10

20. Los procedimientos de los ejemplos 1-5 se repiten respectivamente en los ejemplos 6-10 excepto que se emplean 750 gramos (0,262 moles por cien) de ácido sebácico. Los datos de estos ejemplos se resumen en la Tabla I. - - - - -

EJEMPLOS 11-15

25. El procedimiento seguido en estos ejemplos es esencialmente el mismo que el utilizado en los ejemplos 1-5, respectivamente, excepto que no se empleó ningún catalizador. Los datos de estos ejemplos se resumen en la Tabla II.-

EJEMPLOS 16-20

Se repiten los procedimientos de los ejemplos 11-15 respectivamente en los ejemplos 16-20 excepto que se emplean

377695



760 gramos (0,262 moles por cien) de ácido sebáico. Los datos de estos ejemplos se resumen en la Tabla II. - - - - -

EJEMPLO 21

Un método alternativo de deshumidificación por vacío con utilidad en esta invención es utilizar una unidad de evaporación de secado de película fina a través de la cual se mueve continuamente la masa en forma de una película fina. Estas unidades mecánicas de evaporación de película fina se encuentran fácilmente en el comercio de firmas, tales como Contro, Inc., Petersham, Mass. y Luwa, Inc. de Charlotte, N.C. y proporcionarán una producción de una gran superficie. Por ejemplo, cargando el prepolímero en un evaporador de secado de película fina con una capacidad de un pie cuadrado de (aprox., 0,09 m<sup>2</sup>) de superficie de transferencia de calor con una temperatura en el intervalo desde 230°C a 300°C a presiones menores que 500 mm Hg se obtuvieron las producciones de superficie siguientes: - - - - -

Unas condiciones de 1200 rpm y 20 libras lb/hora (aprox., 9,07 kg) dieron 3.600 pies cuadrados/lb (aprox., 738 m<sup>2</sup>/kg),

unas condiciones de 600 rpm y 20 lb/hora (aprox., 9,07 kg) dieron 1.800 pies cuadrados/lb (aprox., 369 m<sup>2</sup>/kg),  
 unas condiciones de 1200 rpm y 150 lb/hora (aprox., 63,5 kg) dieron 480 pies cuadrados/lb (aprox., 98,5 m<sup>2</sup>/kg),  
 unas condiciones de 600 rpm y 150 lb/hora (aprox., 63,5 kg) dieron 240 pies cuadrados/lb (aprox., 49,7 m<sup>2</sup>/kg).-

Este método alternativo da resultados similarmente beneficiosos al sistema de deshumidificador por vacío. Los problemas mecánicos, sin embargo, son completamente distintos. -

TABLA I

Polymerización de épsilon-caprolactama catalizada con hipofosfito con terminación de cadena con ácido sebáico (ejemplos 1-10)

Ejemplo	Conc. de ácido hipofosfito en la carga (mols %)	Conc. de ácido sebáico en la carga (mols %)	Vacío en la columna de evaporación (mm Hg)	Viscosidad de la carga en la columna de evaporación (V.R.A.F.) +	Viscosidad del producto en la columna de evaporación (V.R.A.F.) +	Incremento de la viscosidad en el evaporador (V.R.A.F.) +	Análisis de grupos finales del producto de la columna de evaporación (equivalentes/10 <sup>6</sup> g)	Contenido de productos extraíbles con agua caliente del producto de la columna de evaporación (% peso)
				(V.R.A.F.) +	(V.R.A.F.) +	(V.R.A.F.) +	-COOH	-NH <sub>2</sub>
1***	0,009	0,363	770**	22,0	26,7	4,7	-	-
2	0,009	0,363	400	22,2	38,4	16,2	82	16
3	0,009	0,363	200	21,9	49,3	27,4	73	9
4	0,009	0,363	100	22,8	56,0	33,2	69	9
5	0,009	0,363	50	22,9	60,9	38,0	77	5
6	0,009	0,262	760**	23,9	41,8	17,9	-	-
7	0,009	0,262	400	24,8	51,8	33,0	75	22
8	0,009	0,262	200	24,6	71,5	46,9	68	18
9	0,009	0,262	100	25,8	84,2	58,4	69	10
10	0,009	0,262	50	26,6	-	-	54	7

377695



+ La V.R.A.F. se determina de medidas sobre muestras lavadas y secas  
 ++ Se obtienen presiones de columna de una atmósfera y superiores utilizando un gas de barrido inerte  
 +++ En todos los ejemplos, la temperatura de la columna de evaporación = 265°C; y el tiempo de permanencia de los reactivos dentro del evaporador = 60 minutos.

TABLA II

Polimerización de épsilon-caprolactama no catalizada con hipofosfito (ejemplos 11-20)

Ejemplo	Conc. de ácido hipofosforoso en la carga (mols %)	Conc. de ácido sébacico en la carga (mols %)	Vacío en la columna de evaporación (mm Hg)	Viscosidad de la carga en la columna de evaporación (V.R.A.F.)+	Viscosidad del producto en la columna de evaporación (V.R.A.F.)+	Incremento de la viscosidad en el evaporador (V.R.A.F.)+	Análisis de grupos finales del producto de la columna de evaporación (equivalentes/10 <sup>6</sup> g)	Contenido de productos extraíbles con agua caliente del producto de la columna de evaporación (% peso)
				(V.R.A.F.)+	(V.R.A.F.)+	(V.R.A.F.)+	-COOH	-NH <sub>2</sub>
11+++	0,0	0,363	770++	22,4	24,5	2,1	-	-
12	0,0	0,363	400	23,3	36,9	13,6	58	8,9
13	0,0	0,363	200	22,8	39,7	16,9	74	8,2
14	0,0	0,363	100	21,8	38,2	16,4	132	7,0
15	0,0	0,363	50	21,8	39,3	17,5	89	3,9
16	0,0	0,262	760++	24,4	29,1	4,7	-	-
17	0,0	0,262	400	22,8	37,9	15,1	66	9,7
18	0,0	0,262	200	24,4	41,3	16,9	61	7,3
19	0,0	0,262	100	24,9	42,1	17,2	66	7,3
20	0,0	0,262	50	23,4	47,9	24,5	61	4,5

+ La V.R.A.F. se determina de medidas sobre muestras lavadas y secas  
 ++ Se obtienen presiones de columna de una atmósfera y superiores utilizando un gas de barrido inerte  
 +++ En todos los ejemplos, la temperatura de la columna de evaporación = 265°C; y el tiempo de permanencia de los reactivos dentro del evaporador = 60 minutos.

377695



377695



N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

- 5. 1.- Procedimiento de polimerización, particularmente de precursores de poliamidas que forman fibras, caracterizado porque comprende: polimerizar dichos precursores de poliamidas a una temperatura elevada en presencia de agua y un agente de terminación de cadena para formar una mezcla de reacción de polimerización de poliamidas; dar un área superficial a la mezcla de reacción de por lo menos unos 0,2 pies cuadrados por libra (aprox., 0,04 m<sup>2</sup>/kg) de la misma; y someter dicha mezcla de reacción a un ambiente deshumidificante en que la temperatura de entre unos 230°C y unos 300°C y la presión es menor que unos 500 mm Hg para incrementar la viscosidad y producir una polimerización adicional de la mezcla de reacción. - - - - -

- 20. 2.- Procedimiento de polimerización, particularmente de épsilon-caprolactama que forma fibras, caracterizado porque comprende: polimerizar la épsilon-caprolactama a una temperatura elevada en presencia de agua y un agente de terminación de cadena para formar una mezcla de reacción de polimerización de policaproamida; dar un área superficial a la mezcla de reacción de por lo menos unos 0,2 pies cuadrados por libra (aprox., 0,04 m<sup>2</sup>/kg) de la misma; y someter dicha mezcla de reacción a un ambiente deshumidificador en

25.

377695



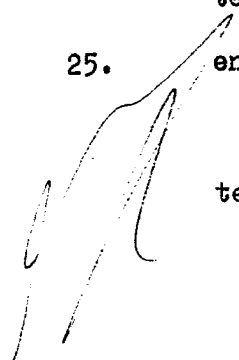
que la temperatura es de entre unos 230°C y unos 300°C y la presión es menor que unos 500 mm Hg para incrementar la viscosidad y producir una polimerización adicional de la mezcla de reacción. - - - - -

- 5. 3.- Procedimiento de polimerización, particularmente de épsilon-caprolactama que forma fibras, caracterizado porque comprende: polimerizar épsilon-caprolactama a una temperatura elevada en presencia de agua, un catalizador y un agente de terminación de cadena para formar una mezcla de reacción de polimerización de policaproamida;
- 10. dar un área superficial a la mezcla de reacción de por lo menos unos 0,2 pies cuadrados por libra (aprox., 0,04 m<sup>2</sup>/kg) de la misma; y someter dicha mezcla de reacción a un ambiente evaporativo en que la temperatura es de entre unos 230°C y unos
- 15. 300°C y la presión es menor que unos 500 mm Hg para incrementar la viscosidad y producir una polimerización adicional de la mezcla de reacción. - - - - -

- 20. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el catalizador se escoge entre el grupo que consta de ácido hipofosforoso, sales de metal alcalino de ácido hipofosforoso, sales de metal alcalinotérreo de ácido hipofosforoso e hipofosfito amónico. - - - - -

- 25. 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el catalizador se emplea en una cantidad de entre unos 0,002 moles por cien y unos 0,03 moles por cien.-

- 6.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el área superficial dada a la mezcla de reac



377695



ción es de entre unos 2 a unos 200 pies cuadrados por libra (aprox., 0,41-41 m<sup>2</sup>/kg) de la mezcla de reacción. - - - - -

5. 7.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la temperatura es de entre unos 250°C y unos 285°C y la presión es de entre unos 50 mm Hg y unos 400 mm Hg. - - - - -

10. 8.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la mezcla de reacción se somete a un ambiente deshumidificante de unos 4 pies lineales (aprox., 1,2 m) a unos 20 pies lineales (aprox., 6,1 m) y a un tiempo de permanencia de unos 30 minutos a unos 180 minutos. - - - - -

15. 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la mezcla de reacción se somete a un ambiente evaporativo de unos 6 pies (aprox., 1,8 m) a unos 12 pies (aprox., 3,6 m) y a un tiempo de permanencia de unos 60 minutos a unos 120 minutos. - - - - -

10.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la presión es de entre unos 50 mm Hg y 400 mm Hg. - - - - -

20. 11.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el área superficial dada a la mezcla de reacción es de entre unos 2 a unos 200 pies cuadrados por libra (aprox., 0,41-41 m<sup>2</sup>/kg) de la mezcla de reacción. - -

25. 12.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la temperatura es de entre unos 255°C y unos 275°C y la presión es de entre unos 50 mm Hg y unos 400 mm Hg. - - - - -

377695



13.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la mezcla de reacción se somete a un ambiente evaporativo de unos 4 pies lineales a unos 20 pies lineales (aprox., 1,2-6,1 m) y a un tiempo de permanencia de unos 30 minutos a unos 180 minutos. - - - - -

5.

14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque la mezcla de reacción se somete a un ambiente evaporativo de unos 6 pies lineales a unos 12 pies lineales (aprox., 1,8-3,6 m) y a un tiempo de permanencia de unos 60 minutos a unos 120 minutos. - - - - -

10.

15.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la presión es de entre unos 50 mm Hg y 400 mm Hg. - - - - -

16.- "PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION". - - - - -

15. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veintinueve hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras, y de una lámina de dibujos que la ilustra.

BARCELONA, - 7 MAR, 1970

P. A. M. CURELL SUÑOL

mts.

377695

377695

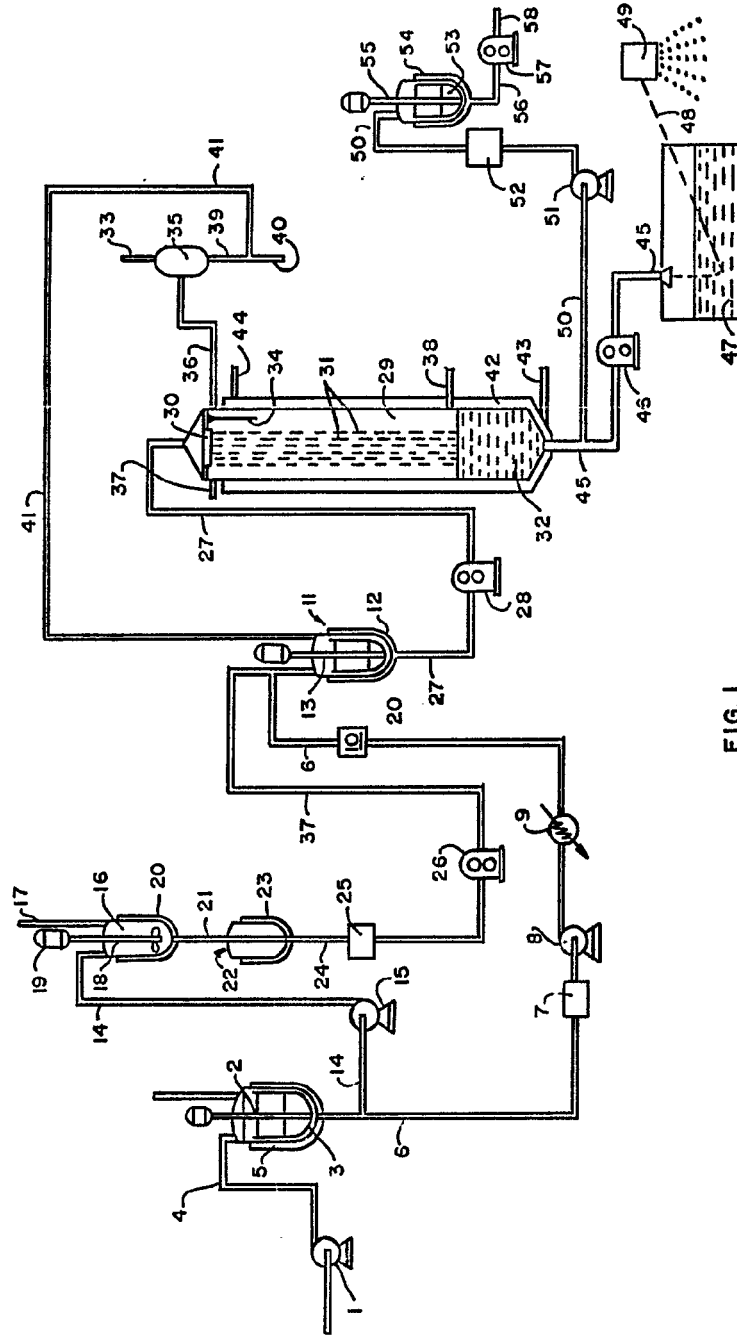


FIG. 1

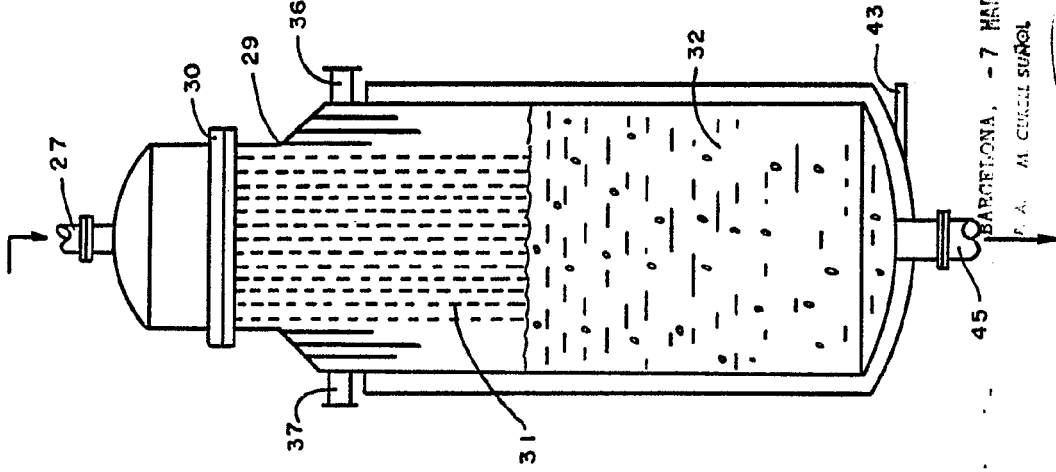


FIG. 2

BARCELONA, - 7 MAR. 1970  
P. A. AL CENCILL SUÑOL

*[Handwritten signature]*

377695

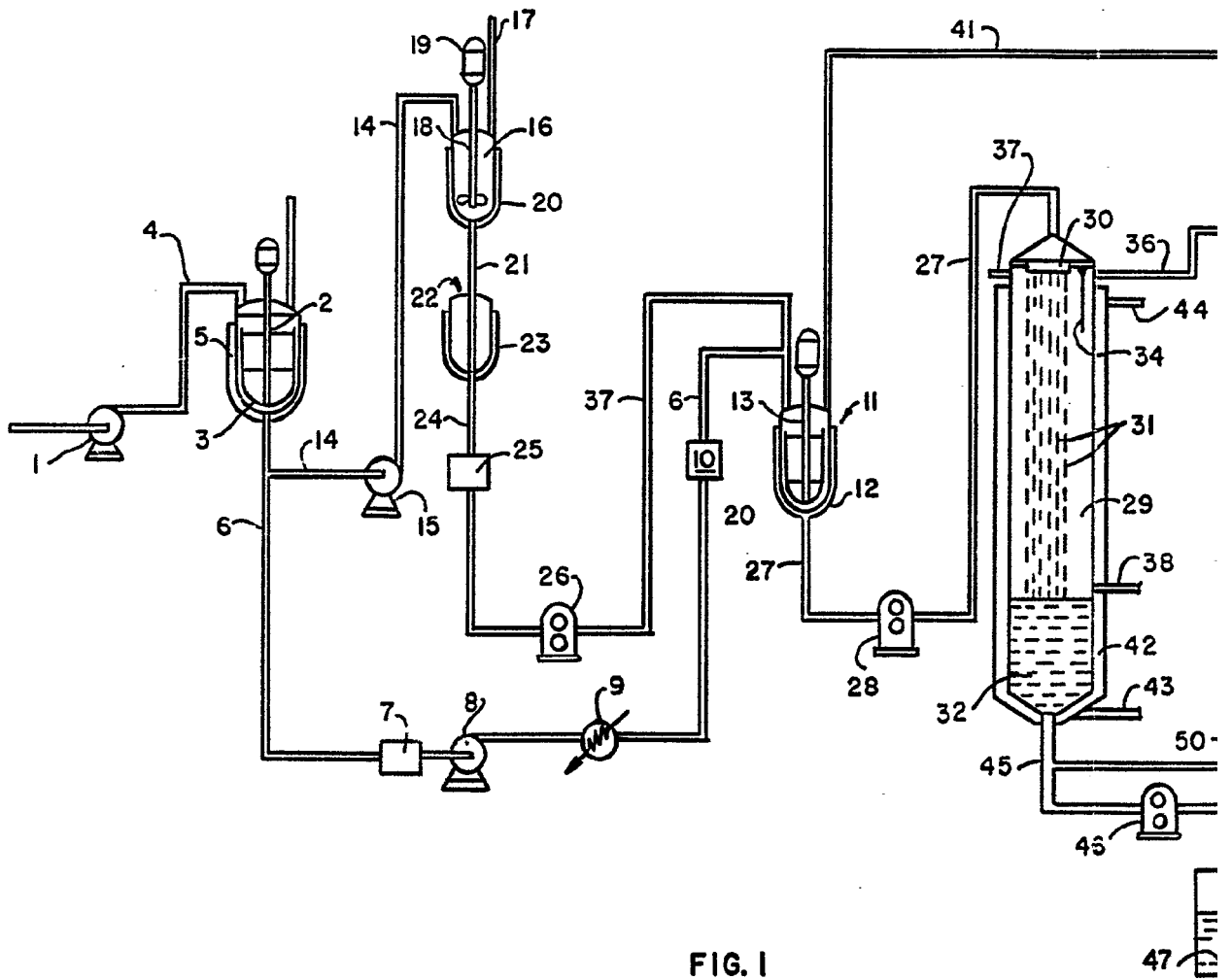
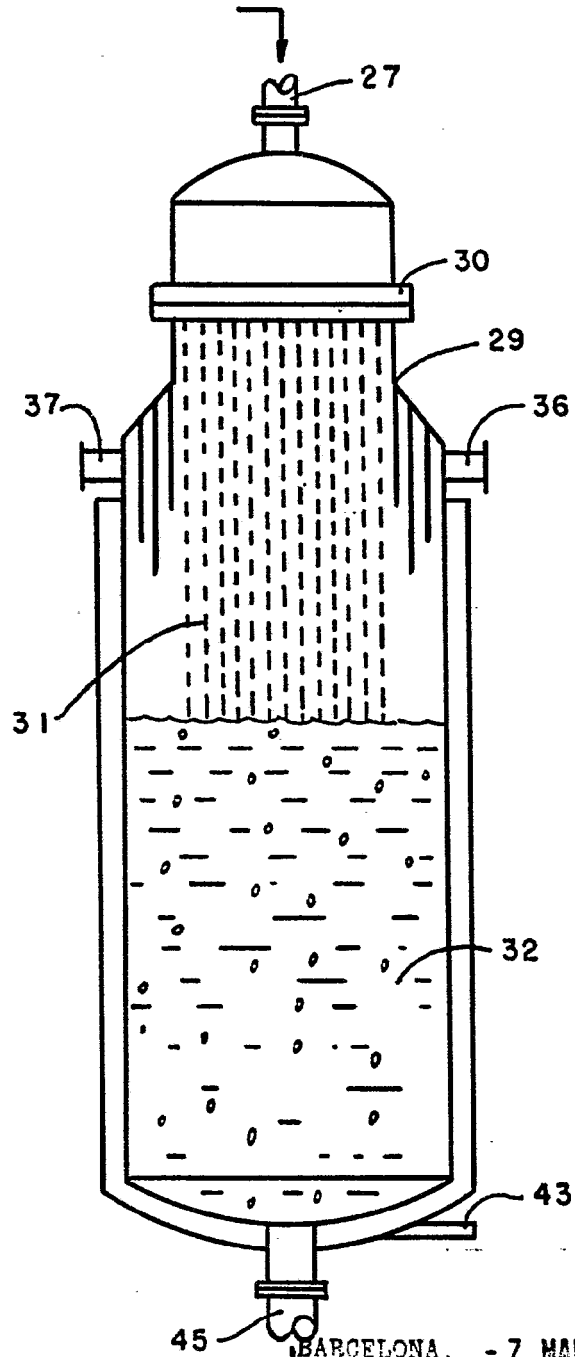
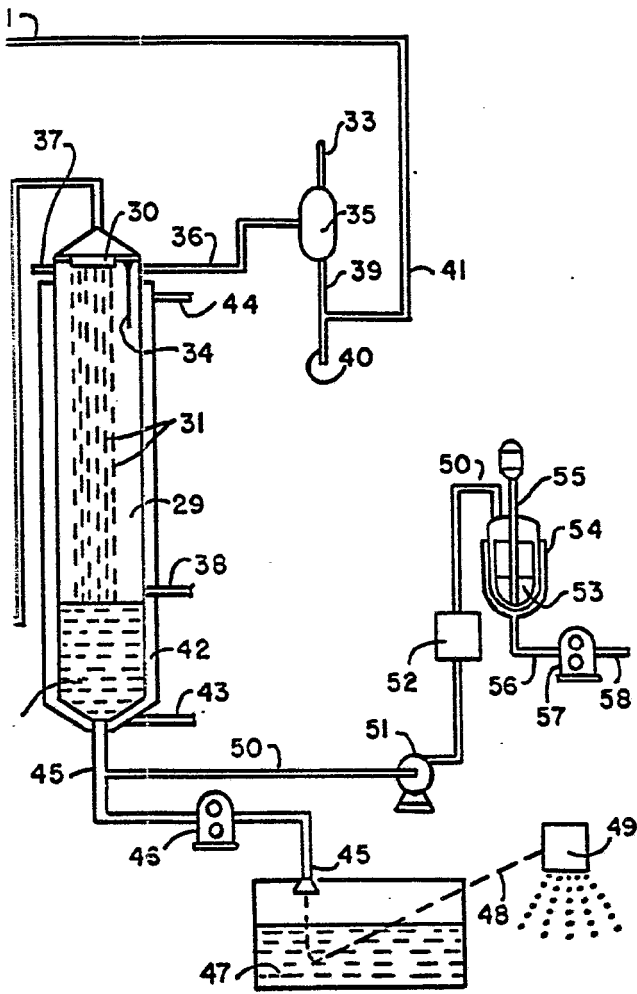


FIG. 1

377695



BARCELONA, - 7 MAR. 1970  
P. A. M. CURELL SUÑOL

FIG. 2