

379009

24



SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I.P.C.  
CLASE 608  
SUBCLAS. g

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

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormalis Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (Main) (República Federal Alemana), por:  
"PROCEDIMIENTOS DE POLICONDENSACION EN ESTADO SOLIDO DE POLIMEROS LINEALES DE CONDENSACION DE ELEVADO PESO MOLECULAR O DE SUS PRODUCTOS PRELIMINARES".

-----  
Memoria descriptiva

Es conocido el procedimiento de policondensar hasta pesos moleculares muy elevados poliésteres y poliamidas de bajo peso molecular, así como mezclas de los mismos, en fase sólida. La condensación en estado sólido es superior a la condensación en estado de fusión debido a las más suaves condi-



10 ciones de reacción, gracias a lo cual se consiguen pesos mo-  
leculares esencialmente más elevados con muy bajos conteni-  
dos de grupos terminales libres. Por estas razones, la con-  
densación en estado sólido adquiere una importancia técnica  
cada vez mayor, por ejemplo para la producción de materia  
prima para hilos industriales de gran resistencia o artícu-  
los moldeados por inyección de gran resistencia a los impac-  
tos, partiendo de polímeros lineales de condensación como el  
poli(tereftalato de etilenglicol) o el Nylon 66.

15 En general, se procede condensando hasta el peso  
molecular deseado, los precondensados obtenidos por policon-  
densación en estado de fusión en la distribución más fina  
posible, y mejor en forma de polvo, a temperaturas inferio-  
res a su punto de fusión en vacío o en una corriente de gas  
20 inerte. Para la obtención de velocidades de condensación su-  
ficientes, hay que trabajar a temperaturas que no son ya muy  
alejadas del punto de fusión del polímero (inferiores a lo  
sumo en 30 - 40° C. a dicho punto de fusión). En esta condi-  
ciones, sin embargo, las partículas finamente granuladas de  
25 policondensado muestran una gran tendencia a la formación de  
fritas y de grumos, tendencia que es tanto mayor cuanto más  
pequeño es el diámetro de las partículas. Como también la ve-  
locidad de condensación es tanto mayor cuanto más pequeño es  
el diámetro de las partículas, no han faltado ensayos para im-  
30 pedir con medidas adecuadas, en la condensación en estado só-



379009

lido, el fritado de policondensados muy finamente granulosos o en forma de polvo en el campo de temperaturas más favorables para la velocidad de condensación, de muy poco inferior al punto de fusión del material. Para ello, por ejemplo, se propone el empleo de equipos especiales, entre otras cosas con dispositivos agitadores, o trabajar en lecho fluidizado o en capa fluidizada. En estos dos casos, hay que tratar por razones de economía de conducir en circuito el gas inerte empleado (el aire es inadecuado), lo cual requiere equipos adicionales y complicados.

Sin embargo, todas estas medidas no permiten eliminar por completo las dificultades mencionadas en la condensación en estado sólido de productos finamente granulosos o en forma de polvo, ante todo en el caso de procedimientos continuos, de modo que, en la práctica, hay que trabajar con productos de fusión de gránulos más gruesos y aceptar propiedades del polímero correspondientemente menos favorables.

Ahora bien, se ha creado un procedimiento para policondensar polímeros lineales de condensación de elevado peso molecular o de sus productos preliminares hasta más altos pesos moleculares, en fase sólida y a temperaturas inferiores al punto de fusión del producto de carga, a presión reducida o en una atmósfera de gas inerte, procedimiento caracterizado por el hecho de que los polímeros de condensación, o sus productos preliminares, son sometidos a la condensación en

379009



estado sólido en forma de cuerpos prensados de material en polvo o muy finamente granuloso, de un diámetro de partículas del material finamente granuloso de los cuerpos prensados de hasta 2 mm. Como polímeros lineales de condensación de elevado peso molecular son de considerar los poliésteres lineales, por ejemplo aquellos cuyo componente ácido está constituido por cuando menos de un resto de los ácidos polycarboxílicos: ácido tereftálico, isoftálico y 4,4'-difenildicarboxílico, ácido 2,5-dimetiltereftálico y 5-sulfoisoftálico, bis(p-carboxífenoxi)-etano, ácido naftalíndicarboxílico-(1,3), -(1,4), -(1,5), -(2,6), ácido hexahidrotereftálico, ácido ciclobutandicarboxílico, ácido adipínico, ácido suberínico, ácido sebácico, ácido decandicarboxílico, ácido sulfonil-4,4-dibenzoico y cuyo componente de diol está constituido, por ejemplo, por cuando menos un resto de los alcoholes polifuncionales: glicol etilénico, propandiol-(1,2), butandiol-(1,4), 2,2-dimetilpropandiol-(1,3), ciclobutandiol-(1,2), ciclobutandiol-(1,3), 1,4-dimetilolciclohexano, 1,3- y 1,4-xilenglicol, bis-(4,4'-hidroxifenil)-dimetilmetano, 1,3- y 1,4-bis-hidroxietoxibenceno, y preferentemente poliésteres cuyas unidades de monómero se componen en cuando menos un 90% molar, referido al polímero, de restos del ácido tereftálico y del glicol etilénico. Como productos preliminares, adecuados para el procedimiento según la invención, de polímeros lineales de condensación son de considerar, por ejemplo:

379009



el ácido épsilon-aminocaprónico, épsilon-caprolactama, poli-  
caprolactama aproximadamente de un peso molecular 1000, hexa-  
metilenadipamida, hexametilensebacamida, ácido omega-aminoe-  
nántico, adipato de piperacina, las sales octa-, nona-, deca-  
85 metilendiamínicas del ácido cis-hexahidrotereftálico, ácido  
cis-(beta-aminociclohexil)- propiónico, ácido cis-gamma-(3-  
aminociclohexil)- butírico, ácido beta- $\gamma$ -(beta-aminoetil)-  
fenil- $\gamma$ -propiónico, ácido omega-aminopelargónico, ácido omega-  
aminoundecánico, sales hexametilendiamínicas del ácido omega.  
90 omega'-tiodivaleriánico y del ácido tereftálico.

De los polímeros lineales de condensación, se em-  
plean con preferencia el poli(tereftalato de etilenglicol),  
la poli(épsilon-aminocaprolactama) y poli(hexametilenadipamida);  
de los productos preliminares, son preferidos el ácido 6-amino-  
95 caprónico, la épsilon-caprolactama, la policaprolactama de ba-  
jo peso molecular así como la hexametilenadipamida. Estos poli-  
condensados y respectivamente sus productos preliminares pue-  
den fácilmente ser transformados, por el procedimiento de la  
invención, en productos de más elevados pesos moleculares,  
100 Sin embargo, la velocidad de condensación no es tan grande co-  
mo cuando se emplean materias primas sin prensar y en partícu-  
las muy finas, pero es todavía completamente suficiente. Sin  
embargo, los cuerpos prensados, lo mismo que los granulados  
de fusión de mayores dimensiones, son considerablemente más  
105 sencillos de manejar que los productos en polvo. La condensa



ción se verifica en estado sólido a temperaturas inferiores al punto de fusión, y con preferencia inferiores en 30 - 40° C. al punto de fusión del material inicial, en las condiciones de vacío mejores posible y especialmente a una presión de me-  
110 nos de 5 Torr., y con preferencia de menos de 2 Torr. o también en corriente de gas inerte. Los diámetros de partícula de las sustancias finamente granuladas reducidas a cuerpos prensados son de hasta 2 mm, con preferencia de hasta 1,5 mm. Naturalmente, los cuerpos prensados pueden también componerse  
115 de una mezcla de partículas finas de polímeros de condensación química o estructuralmente distintos, o de los productos preliminares de tales polímeros de condensación química o estructuralmente distintos. Con frecuencia, reciben también en la operación de prensado aditivos sólidos o líquidos, químicamen  
120 te inertes o capaces de reacción, o bien tales aditivos son añadidos después de la producción de los cuerpos prensados, pero antes de la condensación sólida. Según unas formas de ejecución del procedimiento de la invención los cuerpos prensados son sometidos en forma de una pluralidad de elementos  
125 individuales, o también en forma de tiras, bandas o piezas sin fin, eventualmente estructuradas, a la condensación sólida, o bien es sometida al procedimiento reivindicado una sola cinta o una sola pieza prensada y eventualmente estructurada.

Aun cuando, si se emplean cuerpos prensados según  
130 el procedimiento de la presente invención, la velocidad de con



379000

135 densación no es tan grande como en el caso de la materias  
primas sin pensar y en partículas muy finas, dicha veloci-  
dad es, sin embargo, perfectamente suficiente para el empleo  
técnico. Lo mismo que los granulados de fusión más gruesos,  
los cuerpos prensados son considerablemente más sencillos de  
manejar que los productos en polvo, bastando esto ya para  
que se prefieran decididamente a éstos. El procedimiento se-  
gún la invención es muy superior a los procedimientos en los  
que se emplean granulados de fusión de iguales dimensiones.

140 Con los cuerpos prensados, pueden tratarse por un  
dad de tiempo cantidades esencialmente superiores a las que  
pueden tratarse cuando se emplean productos en polvo o en  
partículas muy finas, ya que incluso en caso de capas grue-  
sas no son de temer, como en el caso de estos últimos produc-  
tos, formaciones de fritados o de puentes.

145 Las partículas finas de los productos llevados a  
la operación de prensado son obtenidas convenientemente me-  
diante molturación. De esto modo, pueden emplearse también  
desperdicios de cualquier forma, que pueden ser transforma-  
dos en valiosos productos por el procedimiento de la inven-  
ción.

150 Para ello, se procede moldeando en cuerpos prensa  
dos los precondensados en forma de polvo o de partículas fi  
namente granuladas, o sus productos preliminares, eventualmen-  
te previa adición de aditivos (aclaradores, pigmentos, estabi-  
155



379009

lizadores, etc.). Para esto son adecuados, por ejemplo, las máquinas granuladoras de engranajes, que permiten emplear distintas herramientas moldeadoras según el tamaño y la forma de seados de los cuerpos prensados, herramientas que, además, pueden ser enfriadas o calentadas según las necesidades. Con-  
160 venientemente, se elige para la operación de prensado la presión mínima y la temperatura mínima que producen una consistencia y una superficie lisa del cuerpo prensado tan buenas que, durante las ulteriores operaciones de elaboración, no se produ-  
165 ce ya abrasión molesta alguna. Naturalmente estas condiciones de elaboración son distintas según el material cargado. Una unión demasiado densa de las partículas del cuerpo prensado, y más todavía una unión por fusión durante el prensado, empegaría la actividad de los cuerpos moldeados durante la conden-  
170 sación en estado sólido. La forma y el tamaño de los cuerpos prensados deben elegirse de modo que se consigan los tiempos de condensación más cortos posibles, desde el punto de vista de la superficie mayor posible y de un pequeño espesor. Ha resultado preferible una forma de cojín con lados de 10 mm de longi-  
175 tud y de un espesor máximo de 3 a 4 mm. Cuerpos más pequeños son en parte nuevamente más difíciles de manejar, y cuerpos más grandes tienen una velocidad de condensación inferior.

Los cuerpos prensados son sometidos en aparatos corrientes, eventualmente después de una operación de secado, a las  
180 condiciones corriente para las condensaciones en estado sólido,

379000

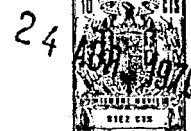
24



es decir a una temperatura convenientemente inferior en no más de 30-40° C. al punto de fusión del precondensado (en el caso de mezclas, inferior en no más de 30-40° C. al punto de fusión del precondensado cuantitativamente predominante), y a una presión lo más pequeña posible, de pocos Torr. hasta el vacío mayor posible, o a una corriente de gas inerte, por ejemplo nitrógeno, anhídrico carbónico o helio, que puede también ser conducida en circuito a través de adecuados aparatos purificadores. El tiempo de condensación depende del peso molecular deseado y, para un mismo material de carga, difiere según las condiciones de la reacción, los aparatos empleados, la forma y la densidad de los cuerpos prensados. En igualdad de dimensiones de los cuerpos prensados, los de material más fino (por ejemplo de un tamaño de gránulos inferior a un diámetro de 0,8 mm) tienen en general una condensación más rápida que los de material más grueso (por ejemplo, de un tamaño de gránulos de un diámetro de 0,8 - 1,5 mm).

Naturalmente, es posible añadirles a los condensados preliminares finamente granulados o a sus productos preliminares, antes de la operación de prensado, las más distintas sustancias líquidas o sólidas. Estas pueden ser, por ejemplo, materias fácilmente evaporables, químicamente inertes- como por ejemplo la parafina, que se evaporen en las condiciones de la condensación en estado sólido, comunicándole así al cuerpo prensado una estructura con muchos pequeños poros - o bien

379009



materiales de relleno no volátiles, químicamente inertes, por ejemplo colorantes o agentes de nucleación. Además, existe la posibilidad de hacer - con adecuadas adiciones antes del prensado - que se formen copolímeros o modificaciones químicas durante la condensación en estado sólido. De manera elegante y sencilla, pueden añadirse antes del prensado a los precondensados y respectivamente a su productos preliminares, estabilizadores contra la degradación por la luz, el calor o el oxígeno, aceleradores de condensación, sustancias fijadoras de colorantes, aclaradores y antiestáticos, que tienen que actuar inmediatamente, o en una ulterior fase de elaboración o de afinado, o cuando se use el producto vendido. Esta es otra ventaja muy esencial del procedimiento reivindicado sobre los procedimientos en los cuales se emplean, para la condensación en estado sólido, precondensados en polvo o granulados partiendo de masa de fusión.

El procedimiento según la invención es también muy adecuado para una aplicación continua. Para ello, puede eventualmente dárseles a los cuerpos prensados forma de cinta sin fin, por ejemplo de estructura gofrada, estando unidos por sus bordes los cojines anteriormente descritos. Esta cinta prensada puede ser conducida en forma particularmente ventajosa, de manera continua, por un canal calentado, acabando de condensarse en él.

El campo de peso molecular de los productos para el

379009



235 cual se emplea el procedimiento reivindicado no es definible  
numéricamente. Aun cuando los cuerpos prensados de precon-  
densado de una media numérica de peso molecular inferior a  
10.000 siguen poseyendo, en parte, cierta fragilidad, que en  
la elaboración ulterior puede conducir a una abrasión relati-  
vamente abundante, es ventajoso emplear el procedimiento. Al  
aumentar el peso molecular del precondensado, aumenta la re-  
sistencia al choque de los cuerpos prensados y disminuye su  
desgaste. Los valores finales de peso molecular alcanzables  
240 dependen, en igualdad de valores iniciales, de las condicio-  
nes de la reacción, de los aparatos empleados, de la naturale-  
za química del condensado y de la densidad de las partículas  
en el cuerpo prensado, así como de su relación entre superfi-  
cie y volumen. Cuanto menor es la densidad de las partículas  
245 y mayor la superficie del cuerpo prensado, tanto mayor es el  
peso molecular alcanzable. Si se expresa éste con la viscosi-  
dad relativa de los productos finales, no es raro alcanzar  
valores finales de 2,6 en el caso de polímeros lineales de  
condensación, por ejemplo en el caso de poli(tereftalato de  
250 etilenglicol). La viscosidad relativa fue medida en una solu-  
ción al 1% en peso de poli(tereftalato de etilenglicol) en fe-  
nol/tetracloroetano 3:2, a 25º C.

El empleo del procedimiento según la invención es  
posible en todos los problemas de condensación, independien-  
255 temente de la naturaleza química de los materiales prensados.

379009



260 Sin embargo, en la práctica, el procedimiento es, desde el punto de vista industrial, particularmente interesante para la condensación en estado sólido de precondensados de poliésteres lineales, como por ejemplo poli(tereftalato de etilenglicol), y poliamidas lineales, como por ejemplo Nylon 66 y Nylon 6, o de mezclas de los compuestos mencionados, pudiéndose sin embargo emplear naturalmente, con el mismo éxito, para la elaboración ulterior de otros polímeros de condensación o de sus productos preliminares.

265 Otros detalles del procedimiento de la presente in vención pueden verse por los ejemplos siguientes:

Ejemplos:

270 Poli(tereftalato de etilenglicol), de una viscosidad relativa de 1,5, obtenido por condensación en estado de fusión, fue sometido en distintas formas - de recortes, de producto molido y de cuerpos prensados a modo de cojines - a una condensación en estado sólido, controlándose el cambio de viscosidad y de contenido de grupos finales de carboxilo.

275 Como material inicial, se empleó un granulado de fusión cúbico de lados de una longitud de 4 x 4 x 2 mm. Por molienda y tamizado fraccionado, se obtuvo producto de molienda (I), en gran parte en forma de polvo con partículas de un diámetro máximo de 0,8 mm, y producto de molienda (II), finamente granuloso y de partículas de un diámetro comprendido en  
280 tre 0,8 y 1,5 mm. Con el producto de molienda (I) y el produc



379009

to de molienda (II), se prepararon, en una máquina granuladora de engranajes, cuerpos prensados en forma de cojín, de lados de una longitud de 10 mm y de un diámetro de 3 - 4 mm en su punto más grueso. Los cuerpos prensados tenían una superficie lisa, eran muy resistentes a los golpes y ni durante  
285 el transporte ni durante su ulterior elaboración mostraron una abrasión digna de mención.

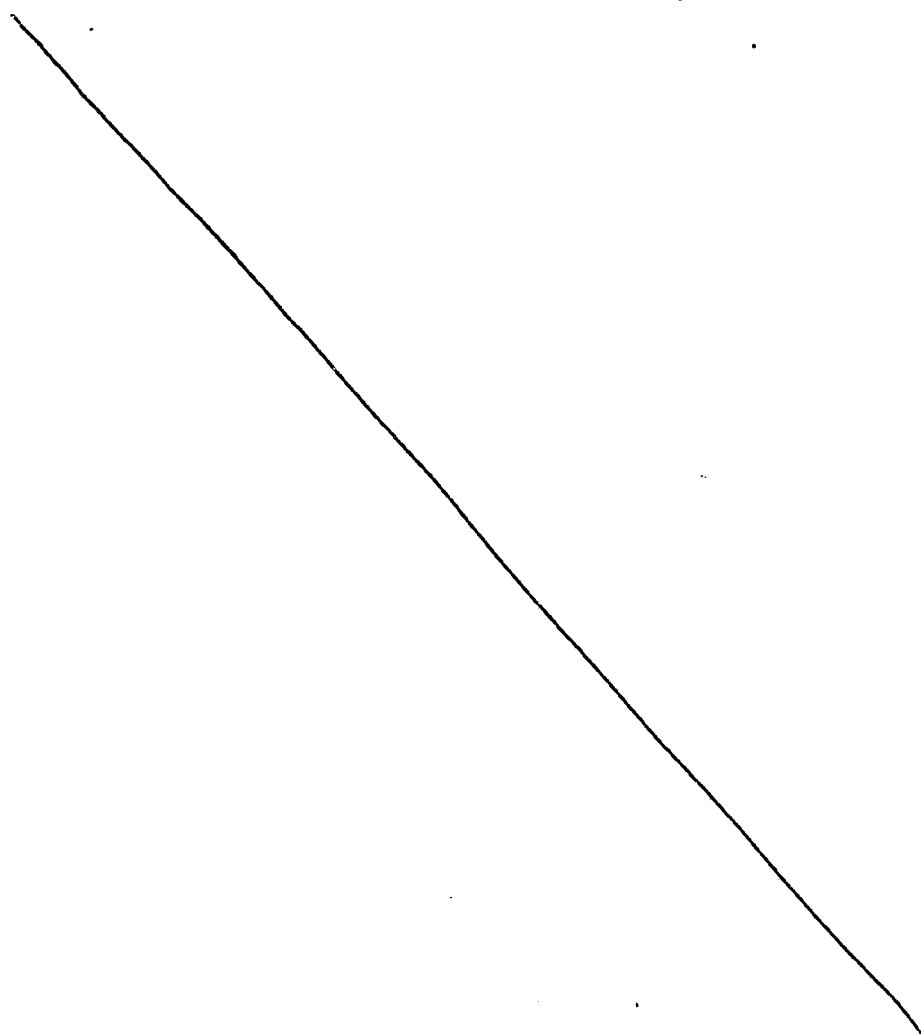
1). En el recipiente de 1 litro de un evaporador rotatorio del tipo Rotavapor, se secaron cada vez 150 g de poli(tereftalato de etilenglicol) a 180° C. (baño de aceite) bajo una corriente de nitrógeno de 50 l/hora. Luego, se elevó la temperatura del baño a 235° C. y se condensó bajo una corriente de nitrógeno de 50 l/hora. Se eligió cada vez un tiempo de condensación de 6 horas, tomándose cada  
290 2 horas una muestra para medir la viscosidad relativa y el contenido de grupos terminales de carboxilo. Los resultados están indicados en la Tabla 1.

2). En el mismo aparato del Ejemplo 1, se secaron también 150 g de poli(tereftalato de etilenglicol) durante 1 hora a  
300 180° C. bajo una corriente de nitrógeno de 50 l/hora, durante 1 hora. Luego se elevó la temperatura del baño a 235° C. y se condensó durante 6 horas a 1,5 Torr. (regulación con nitrógeno). La toma de muestras se verificó como en el Ejemplo 1, indicándose los resultados en la  
305 Tabla 2.



379009

310 Como se ve, en la condensación en estado sólido en  
vacío y en corriente de nitrógeno, la velocidad de condensa-  
ción de los cuerpos prensados (10 x 10 x 3 mm) supera muy no-  
tablemente la de los gránulados de fusión corrientes (4 x 4  
x 2 mm), aun cuando los primeros, de un volumen aprox. 10 ve-  
ces superior, no tienen por partícula sino una superficie -  
aproximadamente 5 veces superior. Sin embargo, no se alcanza  
la velocidad de condensación de los correspondientes poliés-  
teres molidos, no presentándose sin embargo en los cuerpos  
315 prensados, contrariamente a lo que ocurre en éstos, ningún  
fritado ni adherencia durante el calentamiento.





T a b l a 2

Condensación en estado sólido de poli(tereftalato de etilenglicol) en vacío (1,5 Torr.)

335	Tiempo de condensación, horas	Granulado de fusión (dimensiones de los trocitos 4x4x2 mm) Viscosidad re- lativa	Producto de molienda (I) (diámetro de partículas 0,8 mm) Viscosidad re- lativa	Producto de molienda (II) (diámetro de partículas 0,8-1,5 mm) Viscosidad re- lativa	Cuerpos prensados de (I) (dimensiones de un cuerpo prensado en forma cojín 10x10x3 mm) Viscosidad re- lativa	Cuerpos prensados de (II) (dimensiones de un cuerpo prensado en forma cojín 10x10x3 mm) Viscosidad re- lativa
	0	1,51	1,5	1,51	1,51	1,50
	2	1,65	2,19	1,86	1,91	1,86
	4	1,68	2,53	2,07	2,09	1,99
	6	1,73	2,73	2,18	2,20	2,04
340						
		17,4	16,8	17,9	16,9	17,4
		14,5	13,1	10,3	13,7	12,8
		11,5	12,8	9,6	12,3	13,2
		12,1	14,9	12,9	15,6	7,9

379009

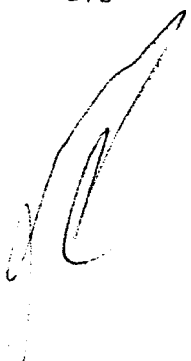




379009

350 Esta Patente de invención se corresponde a la dep<sub>o</sub>  
sitada en Alemania (República Federal Alemana) con el número  
P 19 21 447.2 y tiene prioridad de fecha 26 de Abril de 1969  
por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vigente Es  
tatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Con-  
venio de la Unión de París.

REIVINDICACIONES

- 355 1). Procedimiento de policondensación en estado sólido de  
polímeros lineales de condensación de elevado peso molecu-  
lar, o de sus productos preliminares, a más altos pesos mo-  
leculares, en fase sólida, a temperaturas inferiores al pun  
to de fusión del polímero lineal de condensación de elevado  
360 peso molecular, a presión reducida o en atmósfera de gas -  
inerte, caracterizado por el hecho de que los polímeros li-  
neales de condensación de alto peso molecular, o sus produc  
tos preliminares, son sometidos a condensación sólida en -  
forma de cuerpos prensados de material en polvo o muy fina-  
365 mente granuloso, de partículas del material finamente granu  
loso de los cuerpos prensados de un diámetro máximo de 2 mm.
- 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado  
por el hecho de que los cuerpos prensados se componen de una  
mezcla de polímeros de condensación química o estructuralmen  
te distintos, o de productos preliminares de tales polímeros  
370 de condensación química o estructuralmente distintos.
- 

379000



- 375 3). Procedimiento según las reivindicaciones 1) y 2), caracterizado por el hecho de contener los cuerpos prensados, a partir de la operación de prensado, aditivos sólidos o líquidos, químicamente inertes o capaces de reacción, y/o de ser conducidos en mezcla con éstos a la condensación en estado sólido.
- 380 4). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 3), caracterizado por el hecho de que los cuerpos prensados son sometidos a la condensación en estado sólido en forma de varias estructuras geométricas individuales, o de tiras, bandas o fajas sin fin, eventualmente estructuradas, o de conducirse al procedimiento reivindicado una sola cinta o faja prensada y eventualmente estructurada.
- 385 5). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 4), caracterizado por emplearse, como polímeros de condensación, poliésteres lineales, especialmente poli(tereftalato de etilenglicol).
- 390 6). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 4), caracterizado por emplearse, como polímeros de condensación, poliamidas lineales, especialmente Nylon 6 y Nylon 66, y respectivamente sus productos preliminares.
- 395 7). "PROCEDIMIENTO DE POLICONDENSACION EN ESTADO SOLIDO DE POLIMEROS LINEALES DE CONDENSACION DE ELEVADO PESO MOLECULAR O DE SUS PRODUCTOS PRELIMINARES".

Es-

Handwritten signature or initials.



379009

ta Memoria consta de diecinueve hojas foliadas y mecanogra-  
fiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 24 de Abril de 1970

Pablo Agudo Obregón  
p. p.