

SECCION	NOVA
CLASIFICACION	C.
CLASE	C 08
SUBCLASE	G

PATENTE DE INVENCIÓN

Le A 12 200-Sp.

380223



*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION CONTINUA DE SECCIONES DE POLIAMIDA.

=====

*Solicitante:* FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania-

=====

Este invención se relacione con un procedimiento para la producción continua de secciones de poliamidas mediante polimerización iónica activada de lactemas en un extruder de husillo simple, seguido por extrusión de la poliamida formada.



Ya se conoce que las lactamas que contienen el menos 5 átomos de carbono pueden polimerizarse en estruders de husillo, calentados a temperatura de 150 a 280°C, en presencia de catalizadores alcalinos, especialmente sales de metales alcalinos de las lactamas, y activadores usados en concentraciones del orden de 0,5 a 5% en peso, para formar las correspondientes poliamidas, las cuales pueden extruirse entonces a través de boquillas adecuadas para formar perfiles o secciones. Hasta el presente, el procedimiento ha consistido en lo siguiente:

5. Dos fundidos de lactamas, uno de los cuales tiene 0,1 a 5% en peso de un activador mientras que el otro contiene un catalizador, se bombean a un recipiente de mezclado a 100-150°C por medio de dos bombas y se mezclan entre si. El fundido polimerizable formado se bombea luego por medio de otra bomba a la sección posterior de un extruder de husillo cuyo cilindro está calentado a una temperatura de 200 a 280°C.

10. El fundido de lactama se impulsa a lo largo del extruder de husillo hacia la boquilla, y al mismo tiempo, se calienta a la temperatura de polimerización, polimerizándose. La poliamida formada se extruye a través de la boquilla. En edición al extruder de husillo, este procedimiento implica el uso de por lo menos dos recipientes de suministro calentados, un mezclador, como mínimo tres bombas dosificadoras y conductos calentables. Por consiguiente, este procedimiento es costoso en términos de mantenimiento y funcionamiento, estando lejos igualmente de ser fie-

15.

20.

25.

30.



- ble. Técnicamente, debería ser más simple si fuera practicable preparar un fundido de lactams polimerizable mediante disolución del activador y catalizador en la lactame fundida y a continuación impulsar el fundido en el extruder de husillo por medio de una bomba dosificadora. Desafortunadamente, este procedimiento no puede llevarse a la practica debido a que los fundidos de lactames polimerizables altamente reactivos, que contienen al catalizador y al activador, han de polimerizarse inmediatamente después de su preparación y que pierden rápidamente su polimerizabilidad durante el almacenamiento. Sin embargo, resulta posible polimerizar mezclas sólidas polimerizables con calor que comprenden lactames, conteniendo como mínimo 5 átomos de carbono, catalizadores alcalinos y activadores, de la clase obtenida, por ejemplo, de acuerdo con la patente USA nº. 3.309.343, en extruders de husillo. La polimerización de mezclas sólidas preparadas tiene la ventaja de una mayor simplicidad sobre el procedimiento descrito anteriormente. Las dificultades de la clase que pueden encontrarse en la dosificación de dos fundidos, no son posibles.

- Una vez preparadas, las mezclas sólidas de esta clase se polimerizan en extruders de husillo mediante introducción de las mezclas sólidas en las aberturas de alimentación de los extruders de husillo, en donde son agarradas y recogidas por los husillos que giran. Las mezclas se impulsan inicialmente a través de una zona de alimentación refrigerada en la cual se comprimen. A continuación pasan al interior de la sec-



ción calentada del extruder de husillo en la cual se funden e inmediatamente después son calentadas a la temperatura de polimerización. El fundido en polimerización es impulsado hacia la boquilla y la poliamida formada se inyecta a través de la boquilla. La mezcla sólida tiene que ser comprimida en una zona de alimentación refrigerada antes de ser fundida ya que los husillos no son capaces de impulsar a los fundidos de lacta ma de baja viscosidad; la impulsión es solo posible bajo la presión de la mezcla sólida comprimida que sigue. La impulsión por el husillo es solamente posible durante la polimerización cuando la viscosidad del fundido incrementa.

La polimerización de mezclas sólidas polimerizable de lactemes que contienen por lo menos 5 átomos de carbono, catalizadores alcalinos y activadores, puede efectuarse fácilmente en extruders de doble husillo en los que los sólidos se impulsan mediante una fuerza. No obstante, con los extruders de husillo simple, que tienen la ventaja de una simplicidad y economía superiores con respecto a los extruders de doble husillo, surgen considerables dificultades como resultado de que los sólidos no pueden ser impulsados bajo la aplicación de una fuerza a los mismos. La alimentación de las mezclas sólidas en polvo es irregular, a medida que se inyecta la poliamida formada, de tal modo que en la extrusión de laminados o tubos, por ejemplo, el espesor de la pared es irregular. A elevadas velocidades de husillo, con boquillas que sean excesivamente estrechas y a temperaturas de boquilla



excesivamente pequeñas, se genere una presión dinámica dirigida contra la dirección de alimentación. Si esta presión es mayor que la presión de alimentación ejercida sobre el fundido por mezcla sólida comprimida, el fundido es forzado hacia atrás al interior de la zona de alimentación refrigerada, donde solidifica para formar un anillo alrededor del husillo, deteniendo la alimentación e impulsión de la mezcla sólida.

- Principalmente, la polimerización de mezclas sólidas ya preparadas de lactamas que contienen al menos 5 átomos de carbono, catalizadores alcalinos y activadores, en extruders de husillo simple, es insatisfactoria debido, en adición a la poliamida formada, a que la lactama sin polimerizar sale con frecuencia de la boquilla durante la polimerización. La razón de esto consiste en que la lactama recogida no es fundida uniformemente y, por consiguiente, no puede impulsarse uniformemente a lo largo del extruder de husillo. Como consecuencia, la polimerización no tiene lugar uniformemente, como lo hace en los extruders de doble husillo. La descarga de lactama sin polimerizar desde la boquilla se presenta particularmente a elevadas velocidades de husillo, a las cuales es pequeño el tiempo de residencia de la lactama en el extruder de husillo, es decir, el tiempo disponible para la polimerización es corto. La descarga de lactama de la boquilla, que posee los efectos más detrimentes sobre el valor técnico de la polimerización de mezclas sólidas polimerizables de lactamas, catalizadores alcalinos y activadores, en



extruders de husillo simple, solo puede evitarse mediante el empleo de largos cilindros y husillos y por restriccion de la velocidad del husillo y, por consiguiente, limitando la cantidad de poliameda extruida.

5.

Se ha descubierto ahora que la descarga de lactams sin polimerizar desde la boquilla durante la polimerizacion de mezclas solidas polimerizables de lactams, que tienen el menos 5 átomos de carbono, activadores y catalizadores, en extruders de husillo

10.

simple, puede evitarse mediante forzado de la mezcla polimerizable el interior de la abertura de alimentacion del extruder de husillo bajo una presion externa que sea superior a la presion dinamica que es generada durante la extrusion de la poliameda formada y que se dirige contra la direccion de alimentacion. En

15.

estas condiciones, la alimentacion o impulsión del fundido de lactams de baja viscosidad es forzada, de tal manera que no es necesario refrigerar la zona de alimentacion del extruder. Por consiguiente, es posible el uso de extruders de husillo simple con cilindros y husillos considerablemente más cortos que como consecuencia son más economicos.

20.

La presente invencion proporciona un procedimiento para la produccion continua de secciones de poliameda mediante polimerizacion ionica de lactams acompañada por transformacion o conformacion en un extruder de husillo simple, en el que una mezcla que comprende una lactams de por lo menos 5 átomos de carbono, un catalizador básico y un activador, se

25.

30.



- impulsa a un extruder de husillo simple a través de la abertura de alimentación del mismo, polimerizándose en el cilindro del extruder de husillo a una temperatura superior a la temperatura de fusión de la poliamida formada y extruyéndose la poliamida formada, y en el que la mezcla polimerizable se impulsa a la zona de alimentación del extruder de husillo en forma de un líquido bajo una presión como mínimo equivalente a la presión dinámica generada en el extruder de husillo, preferiblemente de 4 a 8 atmosferas, por medio de un generador de presión en el que la mezcla polimerizable se introduce en forma sólida.
- 5.
- 10.

- La eficacia de este procedimiento es sorprendente a causa de que no se aprecia ningún cambio en el tiempo de residencia promedio de las lecturas en el extruder de husillo. Sorprendentemente, la polimerización puede realizarse ahora a velocidades mucho más elevadas que las utilizadas hasta el presente, de tal modo que la cantidad en la cual se extrae la poliamida se incrementa correspondientemente.
- 15.
- 20.

- El generador de presión anteriormente mencionado puede ser, por ejemplo, un extruder de husillo doble o simple que no esté caliente. La abertura de inyección de este extruder de husillo está conectada con la abertura de alimentación del extruder de husillo simple calentado en el que tiene lugar la polimerización. La mezcla en polvo a polimerizar es recogida por el extruder de husillo frío, comprimida e impulsada en forma sólida al interior del extruder de husillo calentado en donde se funde. La presión de impulsión.
- 25.
- 30.



generada puede variarse por la alteración de la velocidad rotacional y geometría del husillo que sigue el extruder de husillo frío (figura 1 y 2). La mezcla sólida consolidada puede fundirse antes de entrar en el extruder de husillo calentado mediante la provisión de una línea calentada de presión entre los extruders de husillo.

5.

El generador de presión antes mencionado

10.

en el cual se introduce la mezcla sólida polimerizable puede comprender alternativamente una tolva cuya sección cilíndrica inferior puede estar calentada y que esté conectada a una bomba, por ejemplo, una bomba de engranajes. La bomba de engranajes está situada en la abertura de alimentación del extruder de husillo simple calentado a la temperatura de la polimerización en donde

15.

tiene lugar la polimerización. La sección calentable más inferior de la tolva está calentada a una temperatura de fusión de la lactosa y la temperatura de polimerización. La mezcla sólida polimerizable situada en

20.

la tolva funde a este gema. El fundido fluye hacia el interior de la bomba de engranajes la cual bombea el mismo al interior del extruder de husillo simple en el cual el fundido se calienta a la temperatura de polimerización, polimerizándose. La presión de impulsión ejercida por la bomba de engranajes sobre el fundido puede regularse mediante ajuste de la velocidad rotacional de la bomba de engranajes (figura 3).

25.

En las versiones expuestas anteriormente,

30.

el procedimiento según la invención permite que las mezclas sólidas polimerizables ya preparadas de lactemas



que contienen al menos 5 átomos de carbono, catalizadores alcalinos y activadores, se polimericen continuamente en ausencia de cualquier perturbación. Un factor importante reside en el hecho de que sería posible la polimerización de las mezclas polimerizables inmediatamente después de que se han fundido, de tal modo que no existe ninguna disminución en su polimerizabilidad.

5.

Otra ventaja del aparato de acuerdo con la invención consiste en que ninguna de las viscosidades de las poliámides extruidas ni sus cantidades muestran cambio alguno, incluso una vez que el procedimiento según la invención ha estado en funcionamiento durante varias horas, de forma que la calidad de las secciones extruidas permanece constante también.

10.

En comparación con la polimerización en extruders de husillo simple normales mediante procedimientos convencionales, la producción de poliámides puede incrementarse entre 2 y 3 veces en la polimerización de lactamas mediante el procedimiento de acuerdo con la invención. La capacidad de producción puede ser infinitamente variada por variación de las velocidades de los husillos o de la velocidad rotacional de la bomba de engranajes. Por consiguiente, el procedimiento según la invención es extremadamente fácil de llevarse a cabo.

15.

20.

25.

En el procedimiento según la invención, puede utilizarse cualquier lactama iónicamente polimerizable, por ejemplo, pirrolidona, caprolactama, caprilactama, lactama oenántica ó lactama del ácido  $\omega$ -amino-undecánico. La  $\epsilon$ -caprolactama puede emplearse con

30.



una especial ventaja.

5. Como catalizadores; son particularmente adecuados los catalizadores básicos normalmente utilizados para la polimerización aniónica de los lactamas, por ejemplo alcoholatos de metales alcalinos, sales de metales alcalinos de ácidos carboxílicos y borohidruros de metales alcalinos. Los lactamos de metales alcalinos, especialmente el lactama sódico de la lactama particular a polimerizar, es especialmente adecuado.

10. Como activadores útiles en el procedimiento de la invención pueden emplearse cualquiera de los activadores normalmente usados para la polimerización iónica de lactamas. Los isocianatos y los compuestos que rinden isocianatos a temperaturas elevadas son particularmente adecuados. Los productos de edición de isocianatos con lactamas son especialmente preferidos.

15.

EJEMPLO 1

20.

25.

30.

El aparato para polimerizar una mezcla polimerizable ya preparada de  $\epsilon$ -caprolactama, 0,4% en peso de caprolactamato sódico y 1% en peso de caprolactama-N-carboxil-N'fenilamida, es de la forma ilustrada en la figura 1 de los dibujos, y comprende un extruder de husillo simple de 45 mm de diámetro y una longitud de 20 D con un husillo de triple zona, y un extruder de doble husillo cuyos husillos tienen un diámetro de 25 mm y una longitud de 12 D. El extruder de doble husillo está montado verticalmente con su punta en la abertura de alimentación del extruder de husillo simple. El cilindro del extruder de husillo simple es-



5. té calentada a 240°C, en toda su longitud. La mezcla sólida a polimerizar se introduce por medio de una tolva unida lateralmente al extruder de doble husillo. Impulsión (1); motor y engranaje infinitamente variable (engranaje PIV) (2). El extruder de doble husillo gira a 40 rpm y como resultado la mezcla a polimerizar, situada en la tolva, es recogida e impulsada al interior del extruder de husillo simple cuyo husillo gira a 80 rpm, y al mismo tiempo, es compacta bajo una presión de 6 atmosferas.

10. La mezcla funde en la zona de alimentación del extruder de husillo simple y el fundido de lactama se impulsa hacia adelante a lo largo del extruder de husillo simple bajo la presión ejercida por el extruder de doble husillo. La polimerización comienza a 180°C, aproximadamente. La poliamida formada se extruye a través de una boquilla de 6 mm de diámetro. En 1 hora se extruyen 14 Kg. de poliamida-6 bajo las condiciones especificadas, en ausencia de cualquier perturbación.

EJEMPLO 2

20. El aparato empleado se ilustra en la figura 2 de los dibujos, y es idéntico al usado en relación con el ejemplo 1, excepto que el extruder de doble husillo es reemplazado por un extruder de husillo simple de 20 mm de diámetro y una longitud de 10 D girando a 60 rpm. Impulsión (1); calentamiento (3). Las restantes condiciones de trabajo son como las del ejemplo 1. El aparato extruye 9 Kg. de poliamida-6 por hora. No existen perturbaciones.

380223

26 SEP. 1970



EJEMPLO 3

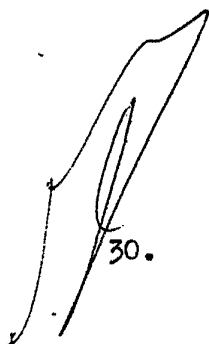
- El aparato se ilustra en la figura 3 de los dibujos y tiene un impulsador (1) y medios de calentamiento (3). El mismo comprende una tolva, dos piezas de conexión cilíndricas calentables de 8 cm de diámetro, una bomba de engranajes y un extruder de husillo simple de 45 mm de diámetro y una longitud de 20 D. La tolva está conectada a través de una pieza de conexión calentable, proporcionada internamente con nervaduras de calentamiento, a la bomba la cual a su vez está conectada a través de una segunda pieza de conexión calentable, al extruder de husillo simple, cuyo cilindro está calentado a una temperatura de 240°C. en toda su longitud. Las piezas de conexión calentables y la parte inferior de la tolva se calientan a 120°C.
- 5.
- 10.
- 15.

- La mezcla sólida polimerizable descrita en el ejemplo 1 se introduce en la tolva. La parte inferior funde, y el fundido fluye al interior de la bomba la cual la impulsa bajo una presión de 6 atmosferas al interior del extruder de husillo simple. El husillo del extruder de husillo simple gira a 90 rpm. El fundido es impulsado hacia adelante en el extruder de husillo bajo la presión ejercida sobre el mismo por la bomba de engranajes, calentándose al mismo tiempo. La polimerización comienza a 180°C aproximadamente. La poliamida formada se extruye continuamente por la boquilla. El aparato extruye 18 Kg. de poliamida-6 por hora bajo las condiciones especificadas. No existen perturbaciones.
- 20.
- 25.
- 30.



NOTA

- Describe suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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 corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania, bajo el número y la fecha siguiente: P 19 27 923.3 de 31 de mayo de 1.969, escogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, sienta lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicite una Patente de Invención por 20 años, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION CONTINUA DE SECCIONES DE POLIAMIDA; caracterizándose por lo siguiente:
- 1.- Procedimiento para la producción continua de secciones de poliamida, mediante polimerización iónica de lactamas, caracterizado porque una mezcla sólida polimerizable que comprende una lactama, o una mezcla de lactamas, un catalizador básico y un activador, se alimenta a un generador de presión que impulse a la misma, a través de la abertura de alimentación de un extruder de husillo simple, bajo una presión por lo menos equivalente a la presión dinámica generada por el extruder de husillo simple; la mezcla polimerizable se funde y se polimeriza en el cilindro del extruder de husillo simple a una temperatura superior a la de fusión de la poliamida formada y la poliamida resultante se extruye.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25,
- 30.





- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque la presión es de 4 a 8 atmosferas.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la lactama tiene por lo menos 5 átomos de carbono.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla polimerizable se funde en el generador de presión.
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla polimerizable se funde en la abertura de alimentación inmediatamente precedente a la zona de alimentación del husillo.
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el generador de presión es un extruder de husillo simple.
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el generador de presión es un extruder de doble husillo.
- 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el generador de presión es una boma de engranajes.
- 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizandose porque la lactama es caprolactama.
- 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizandose porque la lactama es lactama láurica.
- 11.- Procedimiento para la producción continua de secciones de poliamida.

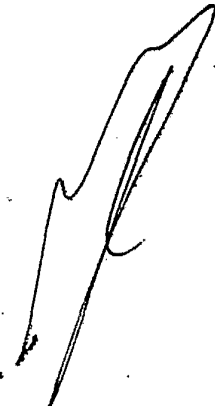
5.

10.

15.

20.

25.



380223



Tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria y planos adjuntos.

Esta memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara

Madrid 26 SEP. 1970

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEDO Y MODESTO  
c. de Fernández Rute

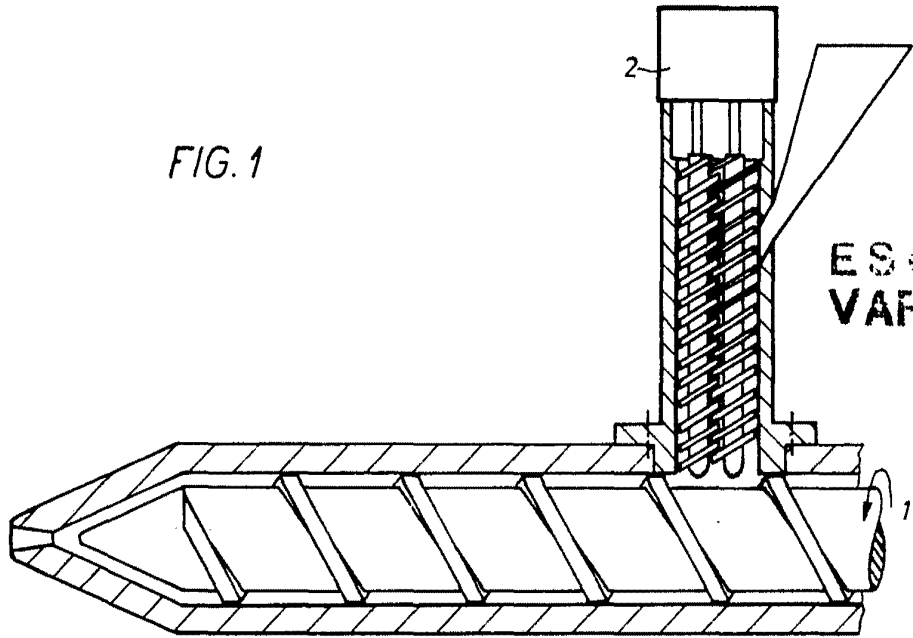
A large, stylized handwritten signature or scribble in the bottom left corner of the page. It consists of several overlapping loops and lines, rendered in dark ink.

26



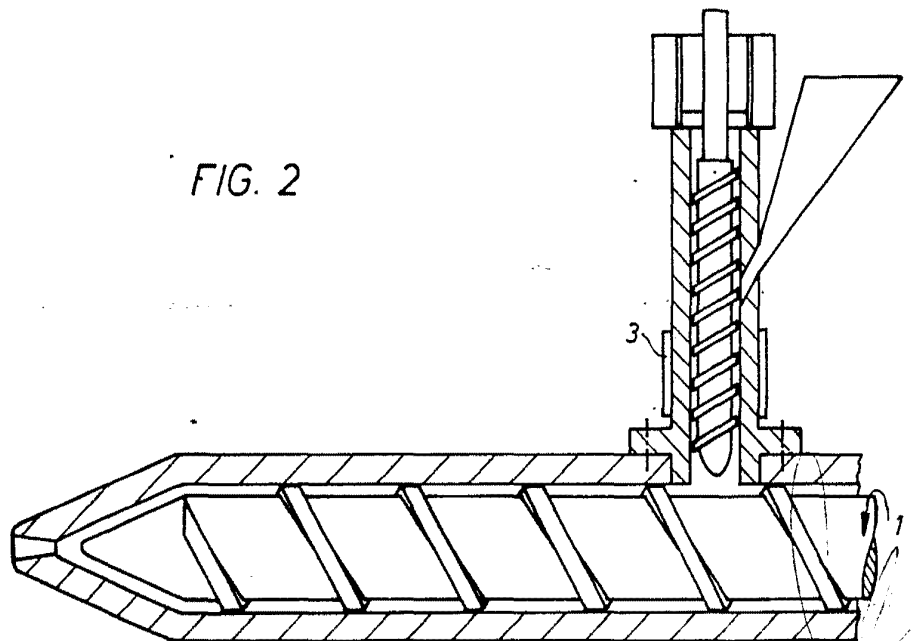
380223

FIG. 1



ESCAJA  
VARIABLE

FIG. 2



Madrid 26 SEP. 1970

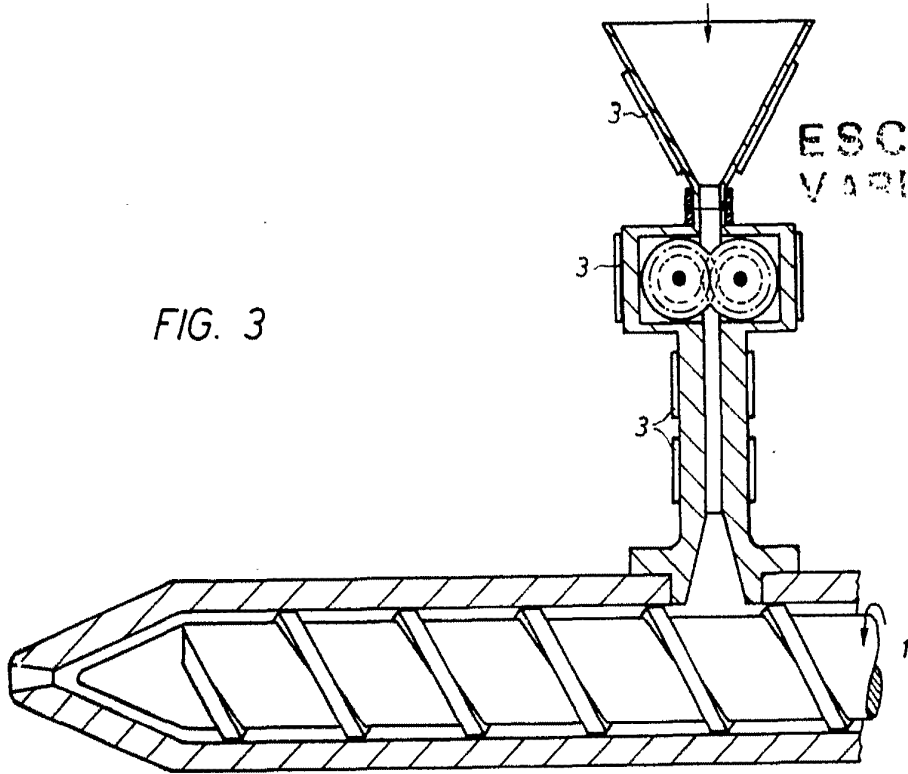
CONSEJO REGULADOR DE PATENTES  
D. Fernando F. Hernández Ruiz

580223

26 SEP 1970

ESCALA VARIABLE

FIG. 3



Madrid 26 SEP 1970

L. GOMEZ AGUIRRE  
C. B. Escudé, H. Escudé, etc.