

EX-US
U.S.Serial 200.027
P.D.File 7700-540 Sp



414817

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
1411 Broadway, New York, New York 10018,
U.S.A., relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA EVAPORACION CONTINUA
DE CANTIDADES INDESEABLES DE EXTRAIBLES DE
UN CALDO DE POLICAPROAMIDA".

= = = = =

Inventores: John Christopher Haylock y
John Walter Wagner.

414817



Int. Cl.: 1086

MEMORIA DESCRIPTIVA

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a un procedimiento para la polimerización de caprolactama o ácido aminocaproico. Más específicamente, esta invención se refiere a un método para controlar la degradación térmica y el incremento de viscosidad, al tiempo que se eliminan los extraíbles en un acabador de polímero bajo vacío. - - - - -

Las patentes de la técnica anterior, que conocemos, consideradas como las más pertinentes a esta invención son las U.S. 2.904.109 de Malm, U.S. 2.731.081 de Mayner, U.S. 3.578.640 de Twilley, Coli Jr. y Roth Jr. y U.S. 3.526.484 de Kilpatrick. Las partes pertinentes de todas las patentes antes mencionadas se incorporan aquí como referencia. Las patentes de Malm y Mayner muestran la eliminación de monómeros de policaproamida fundida (la expresión "melt" se ha traducido, indistintamente, como "caldo", "fundido(a)" y "masa fundida") por un barrido con vapor antes de hilar. Kilpatrick y Twilley et al. muestran la hilatura directa de un polímero naciente pero el monómero y otros extraíbles con agua se eliminan por evacuación al vacío. Estas últimas patentes muestran el empleo de un acabador de polímero (designado 60 en la fi-



414817

gura de Twilley y designado 8 en las figuras de Kilpatrick) pero no muestran el mantenimiento de una presión parcial alta de vapor en el acabador. Estas referencias tampoco muestran el control de la viscosidad del polímero ni tampoco reconocen un problema de degradación del polímero en el acabador. - - - - -

RESUMEN DE LA INVENCION

El control de la degradación del polímero y la velocidad de incremento de la viscosidad del polímero durante la reacción predominantemente de policondensación en la polimerización de policaproamida en un acabador de polímero a una temperatura de entre unos 225°C y unos 300°C a una presión absoluta desde unos 11, preferentemente 31 mm.Hg hasta unos 150 mm.Hg, se logra barriendo el acabador con vapor, teniendo preferentemente el polímero fundido una elevada área superficial. La presión parcial del vapor en la fase de vapor por encima de la masa fundida debe mantenerse por encima de unos 10 mm.Hg, preferentemente de unos 30 mm.Hg, para mantener la degradación térmica del polímero en la masa fundida a menos de tres unidades (por encima de 30 mm.Hg a menos de 2 unidades) de la diferencia teórica entre los grupos terminales amino y carboxilo. Además, la velocidad de incremento de la viscosidad del polímero fundido se equilibrará después de menos de 4 horas, preferentemente menos de 3 horas, a menos de 10 unidades FAV por hora por medio de esta purga de vapor en el acabador. Este control de degradación y de velocidad de incremento de viscosidad se logra sin ningún deterio-

414817



ro en el contenido de extraíbles. Los extraíbles con agua en la caproamida hilada pueden mantenerse aún por debajo de 3,5%, preferentemente por debajo de 2,5% en peso, incluso con el control de degradación y de velocidad del incremento de viscosidad. El método preferido para mantener esta presión parcial de vapor es purgando o barriendo el acabador de polímero con vapor por encima y a contracorriente con el flujo del polímero fundido. - - - - -

5.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

10.

Un aparato para llevar a cabo el procedimiento de esta invención se muestra en la figura de la patente U.S. 3.578.640 con la excepción que la conducción 64 de vacío debería colocarse en el extremo de entrada de polímero del acabador 60 y debería instalarse una conducción de vapor en el

15.

extremo de salida del polímero del acabador donde se muestra ahora la conducción 64 de vacío. Así, el vapor barrería por encima del polímero fundido en el acabador 60 a contracorriente con el flujo de polímero fundido. Un acabador de polímero más preferido, porque proporciona una mayor área superficial

20.

al polímero fundido sería el acabador 8 en las Figuras 1, 2 y 5 de la patente U.S. 3.526.484 equipado con una conducción de vapor y una conducción de vacío para proporcionar barrido de vapor a contraflujo como se ha descrito anteriormente. - - - -

25.

Una descripción del método de determinar los grupos o terminales carboxilo y los grupos o terminales amino, la viscosidad relativa al ácido fórmico (FAV), los extraíbles al agua y el contenido en monómero de los polímeros de policapro-

414817



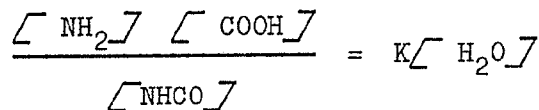
amida preparados en los ejemplos siguientes se encuentra en las patentes U.S. 3.578.640 de Twilley et al. columna 5, líneas 24 a 47. La diferencia de terminales o Δ Terminales es simplemente la diferencia aritmética de la determinación ana

5. lítica de los terminales de carboxilo y la determinación analítica de los terminales de amino. Los terminales amino se representan por $\left[\text{NH}_2 \right]$, los terminales carboxilo $\left[\text{COOH} \right]$ y el polímero se representa $\left[\text{NHCO} \right]$. - - - - -

10. Un trabajo anterior ha mostrado que la presencia de un estabilizador ligero que contiene fósforo produce una catálisis considerable de policondensación bajo vacío. Aunque esto reduce el tiempo de policondensación y aumenta así potencialmente el paso a través del tren de polímero la viscosidad se hace sumamente difícil de controlar; una pequeña

15. diferencia en el tiempo de residencia ocasiona una gran diferencia en la viscosidad del polímero fundido. La presencia de agua en el polímero fundido determina su viscosidad puesto que la viscosidad se estabiliza cuando el producto de los terminales está en equilibrio con el contenido en agua, es de

20. cir - - - - -



El agua en el polímero fundido también afecta la velocidad de la polimerización hasta este punto de equilibrio por la siguiente ecuación cinética: - - - - -

4817



$$\frac{d(\text{FAV})}{dt} \propto k_1 [\text{NH}_2] [\text{COOH}] - k_2 [\text{NHCO}] [\text{H}_2\text{O}]$$

Así, un aumento en el contenido de agua reduce la velocidad de aproximación al equilibrio y la viscosidad al ácido fórmico en este punto de equilibrio. - - - - -

- Por lo tanto parecería obvio que, para estabilizar
- 5. la velocidad a un valor requerido, debería llevarse a cabo la polimerización a una presión tal que la presión parcial del agua en el vapor estuviera en equilibrio con el agua en la masa fundida correspondiente a la viscosidad requerida. Sin embargo, debido a la diferencia en los puntos de ebullición
 - 10. y en la concentración de agua y lactama, el vapor por encima de un polímero de policaproamida fundido está compuesto principalmente de lactama y un aumento en la presión parcial de agua lleva a un aumento correspondiente en la presión de vapor de lactama. La lactama en el polímero fundido supera entonces el nivel que puede tolerarse para un procedimiento de hilatura directa. - - - - -
 - 15.

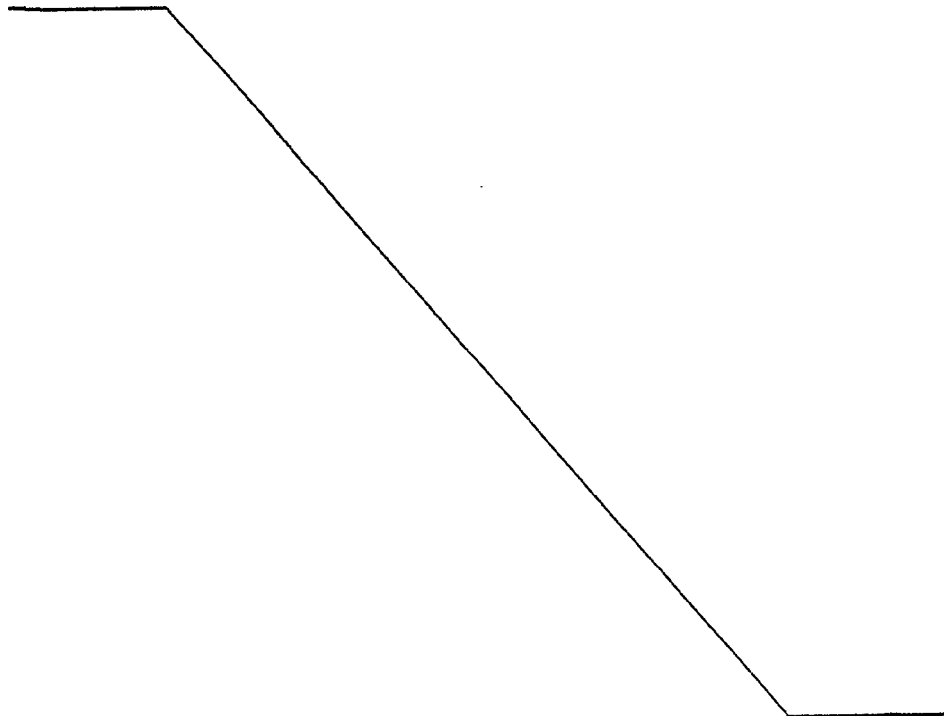
- 20. Para separar estos dos factores aparentemente inter dependientes, se decidió investigar las posibilidades de utilizar un barrido de vapor a través del polímero fundido. Se obtiene así una elevada presión parcial de agua, determinada por la presión de vapor absoluta por encima del polímero fundido, mientras se origina una presión parcial baja de lactama de la acción de barrido del vapor. Por lo tanto, la presión de vapor controla la viscosidad de equilibrio y la velocidad

614817



de polimerización independientemente del nivel de extraíbles del polímero fundido que se controla por la velocidad de barrido. - - - - -

5. Esta tesis se investigó primero en un reactor del tamaño de investigación llevando a cabo la policondensación a presiones conocidas entre 5 mm y 100 mm e introduciendo agua en el polímero fundido a una velocidad constante durante las 2-1/2 horas finales del tiempo de policondensación de 3 horas. El barrido de vapor generado se varió cambiando la relación
10. agua/polímero fundido y se compararon operaciones a diferentes presiones con operaciones a la misma presión en ausencia de vapor. Los primeros resultados, que se tabulan más abajo, se refieren a un polímero de tinción media utilizando como terminadores ácido acético y aminopropilmorfolina. - - - - -



4.14817

TABLA I

EFEECTO DE LA PRESION Y DEL BARRIDO DE VAPOR SOBRE UN POLIMERO
DE TINCION MEDIA (B) UTILIZANDO 100 cc DE AGUA EN 2-1/2 HORAS T=260°C

Presión	FAV						EXTRAIBLES						LACTAMA												
	Cerrado			Vapor			Cerrado			Vapor			Cerrado			Vapor									
	0 h	3 h	0 h	3 h	0 h	3 h	0 h	3 h	0 h	3 h	0 h	3 h	0 h	3 h	0 h	3 h									
5 mm	21,5	46,6	23,3	48,2	10,05	2,31	10,17	2,45	8,56	0,64	8,73	0,43	22,1	45,5	23,0	50,0	9,73	2,24	9,67	1,97	8,15	0,58	8,20	0,32	
10 mm	21,2	46,4	21,7	46,1	10,47	3,08	10,51	2,62	8,85	1,07	8,38	0,69	25,3	44,4	29,5	48,8	9,76	4,18	9,26	2,70	8,14	2,62	7,34	0,92	
50 mm	26,9	37,2	27,4	45,4	9,78	9,13	9,56	4,87	7,16	6,59	7,72	2,84													



TABLA II

EFECTO DE UN BARRIDO DE VAPOR GENERADO A PRESION CONSTANTE
SOBRE UN POLIMERO DE TINCION MEDIA (B) T-260°C

(i) Presión = 100 mm

<u>Condiciones:</u>	FAV		EXTRAIBLES %		LACTAMA %	
	0 h	3 h	0 h	3 h	0 h	3 h
Cerrado/800 g polímero	26,9	37,2	9,78	9,13	7,16	6,59
100 cc H ₂ O/800 g polímero	27,4	45,4	10,50	4,87	7,72	2,84
200 cc H ₂ O/800 g polímero	21,3	40,9	10,04	3,88	7,87	2,08
200 cc H ₂ O/400 g polímero	24,1	43,5	9,18	2,57	6,67	0,90

(ii) Presión = 50 mm

<u>Condiciones:</u>	FAV		EXTRAIBLES %		LACTAMA %	
	0 h	3 h	0 h	3 h	0 h	3 h
Cerrado/800 g polímero	25,3	44,4	9,76	4,18	8,14	2,62
Cerrado*/800 g polímero	22,6	61,3	8,91	4,66	6,89	2,40
100 cc H ₂ O/800 g polímero	29,5	48,8	9,26	2,70	7,34	0,92
200 cc * H ₂ O/800 g polímero	26,6	75,9	8,92	2,37	6,50	0,68
7 litros N ₂ /h/800 g polímero	22,7	85,2	8,82	1,94	6,85	0,59

* el polímero contiene hipofosfito de manganeso

414817



Experimentos similares se llevaron a cabo con un polímero de tin
ción ligera y se resumen a continuación

TABLA III

EFEECTO DE LA PRESION Y DEL BARRIDO DE VAPOR SOBRE UN POLIMERO DE
TINCION LIGERA UTILIZANDO 200 cc DE AGUA EN 2-1/2 H T=260°C

Presión	FAV						EXTRAIBLES						LACTAMA													
	Cerrado			Vapor			Cerrado			Vapor			Cerrado			Vapor										
	0 h	3 h	3 h	0 h	3 h	3 h	0 h	3 h	3 h	0 h	3 h	3 h	0 h	3 h	3 h	0 h	3 h	3 h								
5 mm	24,4	150,7	29,8	123,4	9,76	2,13	8,90	1,83	6,25	0,29	6,67	0,11	50 mm	24,4	107,9	28,0	111,4	9,71	4,61	9,92	2,46	6,92	2,49	6,55	0,48	
100 mm	29,8	75,1	30,9	104,2	9,41	8,18	9,56	2,78	7,37	6,49	6,74	0,88														

* el polímero contiene hipofosfito de manganeso



4-1-81

4817



Extraíbles y Nivel de Monómero

Es obvio de los datos anteriores que un barrido de vapor a través del polímero fundido reduce considerablemente el contenido de monómero y, por lo tanto su nivel de extraíbles. Aparece también que a un volumen dado de vapor, el monómero en el fundido es dependiente de la presión de vapor (véase Tabla I). Sin embargo es de mayor significado el hecho demostrado de que un incremento en el volumen de vapor por gramo de polímero barrido a través del fundido, a presiones de vapor constante, lleva a una ulterior disminución del nivel de monómero y de extraíbles, (véase Tabla II y Figura 1). Esto sugiere que el nivel de extraíbles en el polímero fundido es dependiente de la generación superficial, y la presencia de un barrido de vapor en un reactor diseñado específicamente para una generación de una superficie elevada, tal como el acabador en "jaula de ardilla" diseñado para el procedimiento de hilatura directa, puede dar incluso niveles de extraíbles inferiores a las presiones antes mencionadas que las registradas con un reactor de investigación. - - - - -

20. Degradación Térmica

Las "operaciones cerradas" mencionadas en esta investigación muestran un cambio en la diferencia de los terminales correspondiente a una reacción de descarboxilación. Sin embargo, la presencia de vapor sobre el polímero fundido y el consiguiente incremento en el contenido en agua del fundido parece proporcionar alguna protección frente a esta reac-

414817

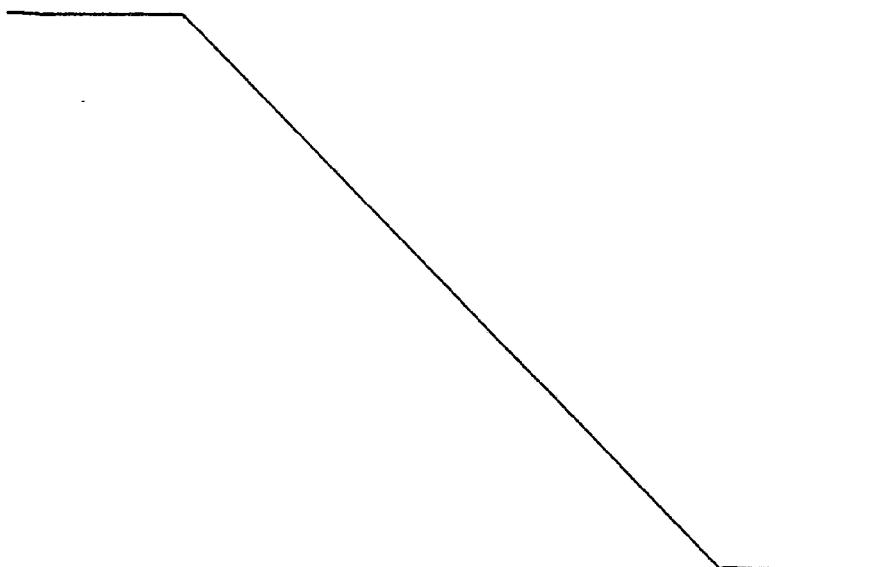


ción de degradación puesto que la pérdida de grupos terminales carboxilo se reduce considerablemente. - - - - -

TABLA IV

EFEECTO DEL BARRIDO DE VAPOR SOBRE EL NIVEL DE GRUPOS TERMINALES DE UN POLIMERO DE TINCION MEDIA UTILIZANDO 200 cc DE AGUA EN 2-1/2 HORAS. T = 260°C. (Polímero denominado "B")

<u>Presión</u>	<u>Cerrado</u> Diferencia de Terminales (NH ₂ -COOH)	<u>Vapor</u> Diferencia de Terminales (NH ₂ -COOH)
Material de partida	27,4	27,6
5 mm/3 h	33,5	32,6
10 mm/3 h	30,1	33,2
20 mm/3 h	30,3	35,5
50 mm/3 h	35,0	26,1
100 mm/3 h	35,7	28,7



414817

- 13 -



TABLA V

EFFECTO DEL BARRIDO DE VAPOR GENERADO A PRESION CONSTANTE SOBRE
EL NIVEL DE GRUPOS TERMINALES DE UN POLIMERO DE TINCION MEDIA
T = 260°C

(i) <u>Presión = 100 mm</u>		Diferencia de Terminales (NH ₂ - COOH)
<u>Condiciones</u>		
Material de Partida		29,4
Cerrado/800 g polímero/3 h		35,9
100 cc H ₂ O/800 g polímero/3 h		28,7
200 cc H ₂ O/800 g polímero/3 h		27,0
200 cc H ₂ O/400 g polímero/3 h		27,3
(ii) <u>Presión = 50 mm</u>		Diferencia de Terminales (NH ₂ - COOH)
<u>Condiciones</u>		
(a) Material de Partida		29,8
Cerrado/800 g /3 h		35,1
100 cc /H ₂ O/800 g /3 h		26,3
		Diferencia de Terminales (COOH - NH ₂)
(b) Material de Partida		3,6
		(3 h) (6 h)
Cerrado */800 g/3 h		2,8 -1,4
200 cc H ₂ O/800 g /3 h		4,1 4,4
7 litros * N ₂ /h/800 g/ 3 h		-0,2 -4,6

414817



TABLA VI

EFEECTO DE LA PRESION Y DEL BARRIDO DE VAPOR SOBRE EL NIVEL DE GRUPOS TERMINALES DE UN POLIMERO DE TINCION LIGERA UTILIZANDO 200 cc DE AGUA EN 2-1/2 H. T = 260°C.

Material de Partida	<u>Cerrado</u> Diferencia de Terminales (COOH-NH ₂)		<u>Vapor</u> Diferencia de Terminales (COOH-NH ₂)	
	24,1	23,2	(3 h)	(6 h)
	(3 h)	(6 h)	(3 h)	(6 h)
5 mm	17,4	12,0	22,2	15,6
50 mm	17,0	14,8	24,3	23,3
100 mm	18,5	14,8	25,8	23,1

Los datos indicados concuerdan en que las polimerizaciones llevadas a cabo en presencia de un barrido de vapor muestran una pérdida en grupos carboxilo mucho menor comparada a la presión correspondiente de un sistema "cerrado". Es interesante notar que el efecto es menos pronunciado a presiones más bajas -en un polímero de tinción media no se obtiene ninguna protección significativa por debajo de 20 mm. Por encima de esta presión la diferencia de terminales aumenta con la descarboxilación en el sistema "cerrado" pero permanece constante en presencia de vapor (Tablas IV y V). Sería de esperar que el polímero de tinción ligera con un contenido superior de grupos carboxilo terminales fuera más susceptible a la descarboxilación y por lo tanto la diferencia entre los niveles de grupos carboxilo y amino disminuye por medio de la descarboxilación. De nuevo, la presencia de vapor protege al polímero, aunque el efecto es menos marcado a presión más baja (Tabla VI).

5.

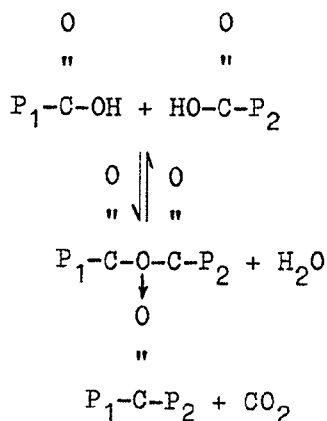
10.

15.

444817



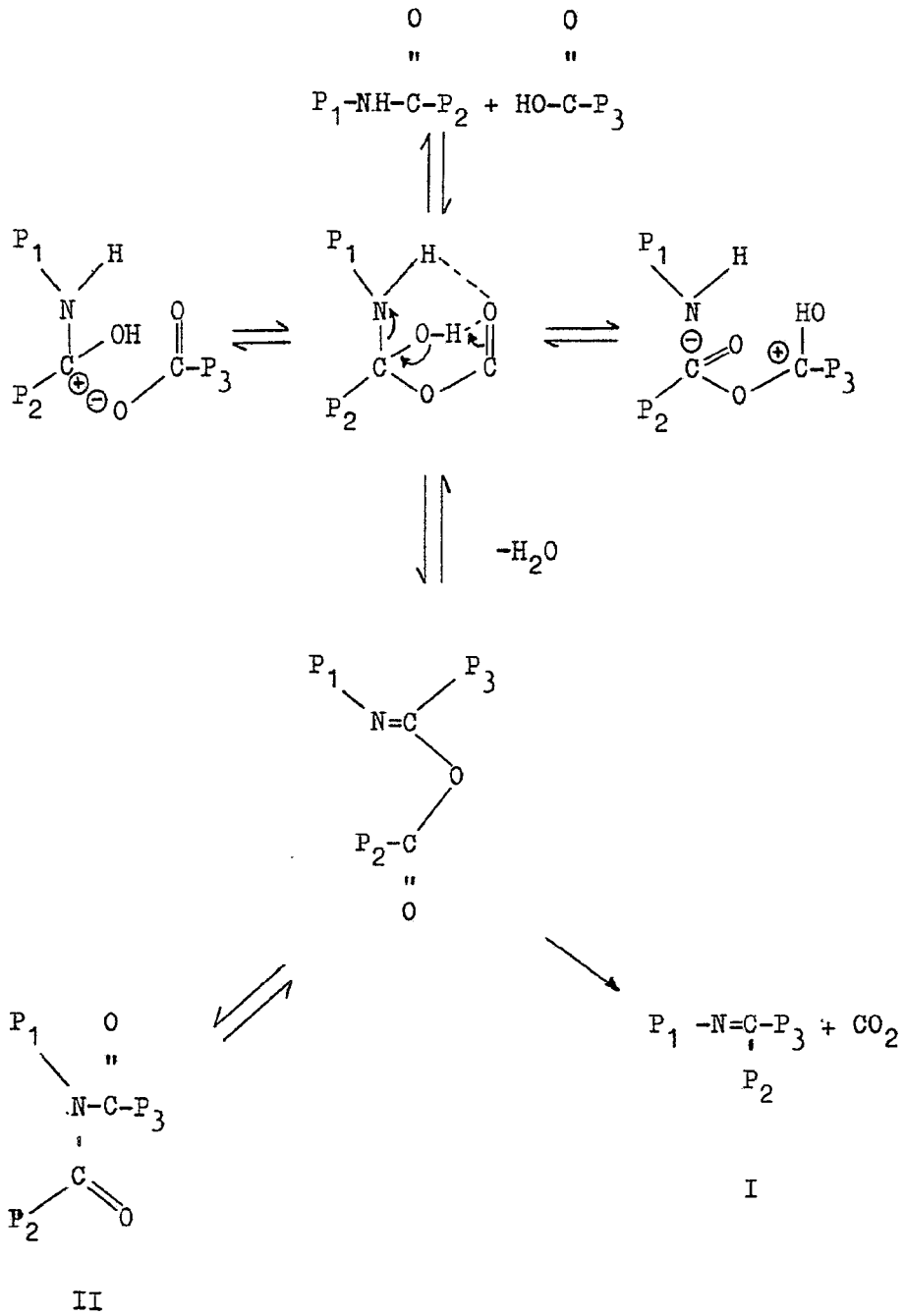
Parecería de los datos indicados que la reacción de descarboxilación no depende de la presencia de estabilizadores ligeros que contengan fósforo, sino que también ocurre en un polímero fundido no catalizado. El hecho que la presencia de vapor retrase significativamente la descarboxilación sugiere que el agua en el polímero fundido es una parte importante del mecanismo de descarboxilación y está implicada en el paso determinante de velocidad. No se conoce el mecanismo exacto de la descarboxilación, pero es posible una reacción entre dos grupos carboxilo. - - - - -



Aunque esto es posible durante los primeros estadios de la polimerización bajo vacío y en una polimerización acabada con ácido donde hay un gran exceso de grupos carboxilo, se hace progresivamente menos probable a medida que la polimerización progresa y disminuye el número de grupos carboxilo terminales. - - - - -

Un segundo mecanismo ha sido sugerido por el Dr. Reimschuessel, mecanismo que implica el ataque por los grupos carboxilo en los enlaces amida del esqueleto del polímero: - -

414817



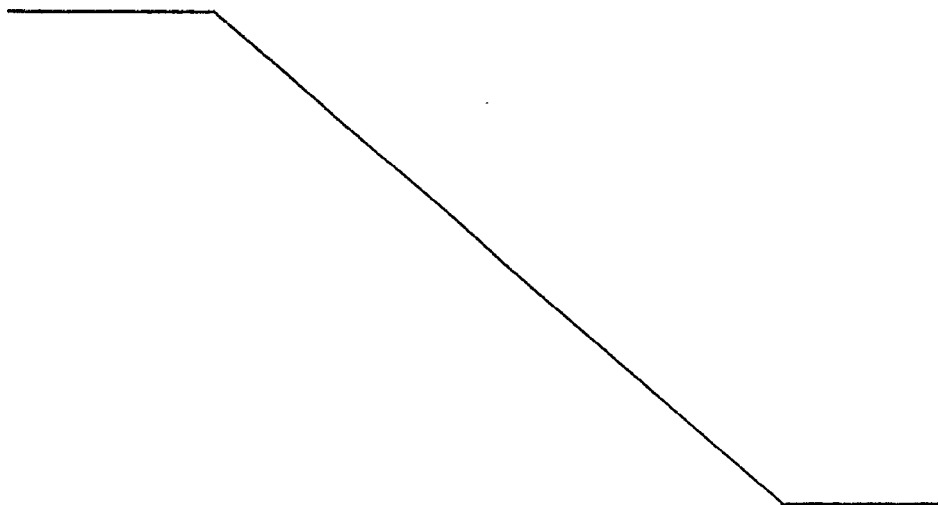
414817



Dicha reacción produce la pérdida de un grupo carboxilo y la ganancia de un amino puesto que la base de Schiff (I) se valorará como un amino. Sin embargo, la ganancia en aminas no será exactamente equivalente a la pérdida en grupos carboxilo, puesto que existe la posibilidad de reacción de la imida (II) que no se valora como una amina. Esta pérdida en grupos carboxilo y la correspondiente ganancia en aminas se ha visto previamente y la reacción se hace más probable a medida que aumenta la viscosidad del polímero puesto que la movilidad de los grupos terminales disminuye y la probabilidad estadística de dicha reacción aumenta a expensas de la condensación amida de carboxilo y amino. - - - - -

Nivel de extraíbles y de monómero

Se llevaron a cabo ensayos en un reactor de planta piloto a diversas presiones desde 5-90 mm y a diferente velocidades de flujo de vapor. La Tabla VII resume las condiciones necesarias para la polimerización sin vapor. - - - - -



414817



TABLA VII

EFECTO DE LA PRESION SOBRE UN POLIMERO DE TINCION LIGERA

<u>Lote</u>	<u>Presión</u>	<u>Tiempo de Con. al Vacío (h)</u>	<u>Temp de Con. °C</u>	<u>FAV</u>	<u>Porcentaje de Extracción</u>	<u>(COOH-NH₂) Teórico</u>
1	5 mm	2,17	249	49,5	2,2	60
2	5 mm	2,07	245	48,0	2,3	60
3	5 mm	2,20	245	46,0	2,3	60
4	60 mm	4,55	243	48,0	5,4	52

414817



5. Sin la presencia del barrido de vapor se requiere una presión baja de 5 mm para la eliminación del exceso de monómero del polímero fundido para dar un nivel de extraíbles inferior a 2,5%. El alto grado de terminación (60 equivalentes de ácido acético) y la baja temperatura (245°C) se requieren para dar un tiempo de policondensación de 2 horas. La diferencia de terminales ($\text{COOH-NH}_2=44$) es menor que el valor teórico de 60 que corresponde a la cantidad de terminador añadida. - - - -

10. La Tabla VIII demuestra el efecto del vapor sobre la velocidad de reacción, el nivel de extraíbles y la degradación. Los caudales de vapor, niveles de terminación y presión se variaron y en cada caso la viscosidad (estimada a partir de la lectura Kw del agitador) aumento rápidamente hasta un valor en equilibrio, y después permaneció constante a este valor. Estos resultados se representan gráficamente en la Figura 2. La gruesa línea negra 3 corresponde a la polimerización a 5 mm sin vapor. - - - - -

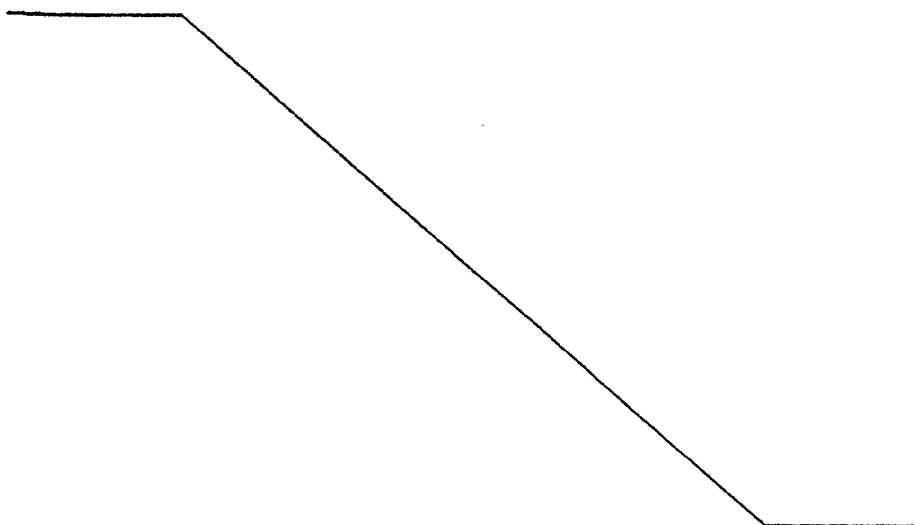


TABLA VIII

EFECTO DE LA PRESION Y DEL BARRIDO DE VAPOR SOBRE UN POLIMERO DE
TINCION LIGERA

Lote	Presión	ml agua mm	Tiempo de Con. al Vacío	Temp. de Con. al Vacío	FAV	Porcentaje de Extracción	(COOH-NH)	Teórico (COOH-NH)	Tamaño del Lote lbs
5	70 mm	35	4,58	244	47	4,8	51	54	550
6	50 mm	50	3,42	244	55	3,7	48	50	550
7	60 mm	60	3,72	246	52	5,2	49	50	550
8	60 mm	60	2,42	245	51	3,5	42	50	275
9	60 mm	60	4,25	246	54	2,5	46	50	275
10	90 mm	90	3,58	246	54	5,3	36	47	550
11	95 mm	90	3,84	259	57	3,7	41	50	550
12	45 mm	70	4,55	250	60	3,3	44	52	550

* 1 libra equivale, aprox., a 453 g



414817



414817

Control de viscosidad

5. La Tabla VIII muestra que también un nivel aceptable de extraíbles de 3,5%, preferentemente de 2,5% se obtuvo a 60 mm cuando el tamaño del lote se redujo a la mitad y el barrido de vapor se dejó que continuara durante 4-1/4 horas incluso después de haber alcanzado la viscosidad propuesta. Esto debería compararse con un nivel de extraíbles del 6% a 60 mm sin barrido de vapor, y confirma los datos de investigación que demuestran que la generación superficial y la transferencia de masa son importantes en la reducción del nivel de extraíbles bajo un barrido de vapor. - - - - -

10.

De la Figura 2, puede deducirse que la presencia del barrido de vapor hace posible un control más efectivo a la viscosidad propuesta - siendo el cambio de viscosidad del orden de 3-4 unidades por hora comparado a las 10-12 unidades por hora a 5 mm sin vapor. Los números de las curvas indican los números de los lotes. En la Tabla VIII un aumento en la transferencia de masa y en la generación de superficie alcanzados reduciendo a la mitad el tamaño del lote a 275 libras da un aumento en la velocidad de reacción y una reducción correspondiente en el tiempo de polimerización. Esto se obtiene sin pérdida del control de la viscosidad; puesto que a la viscosidad propuesta, la velocidad de cambio es del orden de 1 unidad por hora. - - - - -

15.

20.

25. Degradación térmica

Los datos de la planta piloto también se correspon-

414817



- den con los datos de investigación indicando que la presencia de vapor sobre el polímero fundido lo protege de la pérdida de los grupos terminales por descarboxilación. En la Tabla VIII la diferencia de terminales está mucho más próxima a los valores teóricos requeridos por el contenido de terminador que
5. la que se obtiene a 5 mm en ausencia de vapor (Tabla VII). - -

Proceso Experimental: Autoclave de Investigación

- Pedazos de polímero sin lavar, de bajo peso molecular, se cargaron en un autoclave purgado con nitrógeno y el
10. reactor se cerró bajo una presión de nitrógeno interna de 25 psig (aprox. $1,75 \text{ kg/cm}^2$). Se aplicó un calentamiento externo hasta que la temperatura interna del polímero medida por un termopar en el fondo del agitador de doble espiral de eje hueco, era igual a la temperatura requerida. Se sacó una muestra
15. del polímero a través de una válvula de puerta calentada que se mantenía a la misma temperatura que la del polímero por un calentador separado. Se aplicó entonces vacío al sistema agitado y la presión interna se disminuyó hasta el valor de operación requerido por un período de más de media hora. Se in-
20. trodujo entonces agua en el reactor a través del tubo de purga de nitrógeno que alcanzaba el fondo del polímero fundido. La velocidad de adición de agua se controló por una válvula de aguja por un período superior a 3 horas. Después de 3 horas, bajo vacío, se tomó una muestra a través de la válvula de puer-
25. ta y el reactor entonces se presurizó con nitrógeno y se cerró a 25 psig. El polímero se mantuvo a esta temperatura y presión durante otras 3 horas, tomando muestras cada hora. Los experi-

4:4817



mentos se repitieron, las muestras se analizaron por duplicado y se utilizó el promedio de los resultados. - - - - -

Polímeros de Bajo Peso Molecular Empleados

A - Polímero de Tinción Ligera: 26 equivalentes/ 10^6 g de terminación de ácido acético, 10 ppm de manganeso con hipofosfito manganeso.

△ Terminales teóricos 26

$$\text{FAV} = 37 \text{ [COOH]} = 56 \text{ [NH}_2\text{]} = 31 \text{ Extraíbles} = 9,7\%$$

B - Polímero de Tinción Media : 26 equivalentes/ 10^6 g de terminación de ácido acético y 26 equivalentes/ 10^6 g de terminación de aminopropilmorfolina, Sin estabilizador ligero añadido.

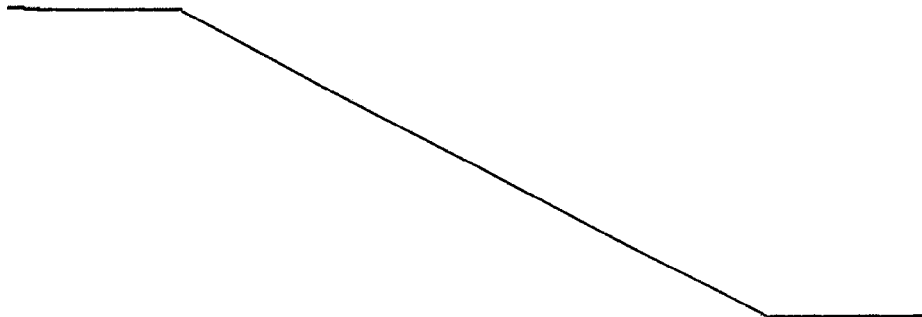
△ Terminales teóricos 26

$$\text{FAV} = 17 \text{ [COOH]} = 60 \text{ [NH}_2\text{]} = 87 \text{ Extraíbles} = 10,9\%$$

C - Polímero de Tinción Media : 25 equivalentes/10 g de terminación de ácido acético y 25 equivalentes/10 g de terminación de ciclohexilamina, 10 ppm de manganeso como hipofosfito manganeso.

△ Terminales Teóricos 0

$$\text{FAV} = 36 \text{ [COH]} = 38 \text{ [NH}_2\text{]} = 33 \text{ Extraíbles} = 8,9\%$$



4817

RESULTADOS EXPERIMENTALES : AUTOCLAVE DE INVESTIGACION

1.				2.			
Polímero:	A (800 g)	Polímero:	A (800 g)				
Temperatura:	260°C	Temperatura:	260°C				
Presión:	5 mm Hg	Presión:	50 mm Hg				
Agua Añadida:	200 cc en 3 h	Agua Añadida:	200 cc en 3 h				
Tiem- po (h)	FAV	COOH eq/10 ⁶ g	NH ₂ eq/10 ⁶ g	Tiem- po (h)	FAV	COOH eq/10 ⁶ g	NH ₂ eq/10 ⁶ g
		Porcentaje Extracción	Porcentaje Lactama			Porcentaje Extracción	Porcentaje Lactama
0	29,8	8,90	6,67	0	28,0	65,8	43,8
3	123,4	1,83	0,11	3	111,4	37,0	12,7
4	132,3	1,98	0,22	4	136,6	33,5	9,4
5	148,3	2,13	0,34	5	146,0	33,3	9,2
6	160,1	2,13	0,46	6	158,7	32,1	8,8

4817

3.				4.			
Polímero:	A (800 g)	Polímero:	A (800 g)				
Temperatura:	260°C	Temperatura:	260°C				
Presión:	100 mm Hg	Presión:	5 mm Hg				
Agua Añadida:	200 cc en 3 h	Agua Añadida:	Ninguna				
Tiem- po (h)	FAV	COOH eq/10 ⁶ g	NH ₂ eq/10 ⁶ g	Tiem- po (h)	FAV	COOH eq/10 ⁶ g	NH ₂ eq/10 ⁶ g
		Porcentaje Extracción	Porcentaje Lactama			Porcentaje Extracción	Porcentaje Lactama
0	30,9	9,56	6,74	0	24,4	71,1	47,7
3	104,2	2,78	0,88	3	150,7	28,4	11,0
4	111,4	2,95	0,92	4	158,8	25,5	11,0
5	116,2	2,97	0,80	5	170,2	23,2	10,4
6	120,8	2,95	0,80	6	185,8	22,4	10,4



41481

RESULTADOS EXPERIMENTALES : AUTOCLAVE DE INVESTIGACION (Cont.)

5.		A (800 g)		NH ₂ 6		Porcentaje		Porcentaje		Porcentaje			
Polímero:	Temperatura:	Presión:	Agua Añadida:	COOH	eq/10 ⁶ g	Extracción	Lactama	Tiem- po (h)	FAV	COOH	eq/10 ⁶ g	Extracción	Lactama
Polímero:	Temperatura:	Presión:	Agua Añadida:	COOH	eq/10 ⁶ g	Extracción	Lactama	Tiem- po (h)	FAV	COOH	eq/10 ⁶ g	Extracción	Lactama
Polímero:	260°C	50 mm Hg	Ninguna	74,7	50,1	9,71	6,92	0	29,8	61,1	40,4	9,41	7,37
Temperatura:	260°C	50 mm Hg	Ninguna	30,9	13,9	4,61	2,49	3	75,1	32,6	16,8	8,18	6,49
Presión:	50 mm Hg	50 mm Hg	Ninguna	29,1	13,6	4,70	2,35	4	81,5	31,0	15,7	8,39	6,55
Agua Añadida:	Ninguna	50 mm Hg	Ninguna	27,3	12,7	4,82	2,34	5	86,3	28,5	14,7	8,25	6,53
Tiem- po (h)	FAV	COOH	eq/10 ⁶ g	NH ₂ 6	eq/10 ⁶ g	Porcentaje	Lactama	Extracción	Porcentaje	Lactama	Extracción	Porcentaje	Lactama
0	24,4	74,7	50,1	9,71	6,92	0	29,8	61,1	40,4	9,41	7,37	7,37	
3	107,9	30,9	13,9	4,61	2,49	3	75,1	32,6	16,8	8,18	6,49	6,49	
4	119,2	29,1	13,6	4,70	2,35	4	81,5	31,0	15,7	8,39	6,55	6,55	
5	131,0	27,3	12,7	4,82	2,34	5	86,3	28,5	14,7	8,25	6,53	6,53	
6	140,9	27,1	12,3	4,52	2,32	6	93,1	25,3	14,5	7,68	6,44	6,44	

7.		B (800 g)		NH ₂ 6		Porcentaje		Porcentaje		Porcentaje			
Polímero:	Temperatura:	Presión:	Agua Añadida:	COOH	eq/10 ⁶ g	Extracción	Lactama	Tiem- po (h)	FAV	COOH	eq/10 ⁶ g	Extracción	Lactama
Polímero:	Temperatura:	Presión:	Agua Añadida:	COOH	eq/10 ⁶ g	Extracción	Lactama	Tiem- po (h)	FAV	COOH	eq/10 ⁶ g	Extracción	Lactama
Polímero:	260°C	5 mm Hg	100 cc en 3 h	48,3	76,5	10,17	8,73	0	23,0	50,8	75,7	9,67	8,20
Temperatura:	260°C	5 mm Hg	100 cc en 3 h	31,9	65,4	2,45	0,43	3	50,0	31,9	62,0	1,97	0,32
Presión:	5 mm Hg	5 mm Hg	100 cc en 3 h	48,3	76,5	10,17	8,73	0	23,0	50,8	75,7	9,67	8,20
Agua Añadida:	100 cc en 3 h	5 mm Hg	100 cc en 3 h	31,9	65,4	2,45	0,43	3	50,0	31,9	62,0	1,97	0,32
Tiem- po (h)	FAV	COOH	eq/10 ⁶ g	NH ₂ 6	eq/10 ⁶ g	Porcentaje	Lactama	Extracción	Porcentaje	Lactama	Extracción	Porcentaje	Lactama
0	23,3	48,3	76,5	10,17	8,73	0	23,0	50,8	75,7	9,67	8,20	8,20	
3	48,2	31,9	65,4	2,45	0,43	3	50,0	31,9	62,0	1,97	0,32	0,32	



47481

RESULTADOS EXPERIMENTALES : AUTOCLAVE DE INVESTIGACION (Cont.)

9.		Polímero: Temperatura: Presión: Agua Añadida:		B (800 g) 260°C 20 mm Hg 100 cc en 3 h		Tiempo (h)		Porcentaje Extracción		Porcentaje Lactama	
0	21,7	COOH	6	NH ₂	6	79,7	10,51	8,38	0,69	0	29,5
3	46,1	eq/10 ⁶ g	eq/10 ⁶ g	eq/10 ⁶ g	eq/10 ⁶ g	65,1	2,62	0,69		3	48,8
10.		Polímero: Temperatura: Presión: Agua Añadida:		B (800 g) 260°C 50 mm Hg 100 cc en 3 h		Tiempo (h)		Porcentaje Extracción		Porcentaje Lactama	
0	29,5	COOH	6	NH ₂	6	68,0	9,26	7,34		0	29,5
3	48,8	eq/10 ⁶ g	eq/10 ⁶ g	eq/10 ⁶ g	eq/10 ⁶ g	56,1	2,70	0,92		3	48,8
11.		Polímero: Temperatura: Presión: Agua Añadida:		B (800 g) 260°C 100 mm Hg 100 cc en 3 h		Tiempo (h)		Porcentaje Extracción		Porcentaje Lactama	
0	27,4	COOH	6	NH ₂	6	71,0	9,56	7,72		0	21,3
3	45,4	eq/10 ⁶ g	eq/10 ⁶ g	eq/10 ⁶ g	eq/10 ⁶ g	60,4	4,87	2,84		3	40,9
12.		Polímero: Temperatura: Presión: Agua Añadida:		B (800 g) 260°C 100 mm Hg 200 cc en 3 h		Tiempo (h)		Porcentaje Extracción		Porcentaje Lactama	
0	21,3	COOH	6	NH ₂	6	81,9	10,04	10,04		0	21,3
3	40,9	eq/10 ⁶ g	eq/10 ⁶ g	eq/10 ⁶ g	eq/10 ⁶ g	63,3	3,88	3,88		3	40,9
13.		Polímero: Temperatura: Presión: Agua Añadida:		B (400 g) 260°C 100 mm Hg 200 cc en 3 h		Tiempo (h)		Porcentaje Extracción		Porcentaje Lactama	
0	24,1	COOH	6	NH ₂	6	80,0	9,18	6,67		0	21,5
3	43,5	eq/10 ⁶ g	eq/10 ⁶ g	eq/10 ⁶ g	eq/10 ⁶ g	64,8	2,57	0,90		3	46,6
14.		Polímero: Temperatura: Presión: Agua Añadida:		B (800 g) 260°C 5 mm Hg Ninguna		Tiempo (h)		Porcentaje Extracción		Porcentaje Lactama	
0	21,5	COOH	6	NH ₂	6	79,1	10,05	10,05		0	21,5
3	46,6	eq/10 ⁶ g	eq/10 ⁶ g	eq/10 ⁶ g	eq/10 ⁶ g	66,5	2,31	2,31		3	46,6



414817

RESULTADOS EXPERIMENTALES : AUTOCLAVE DE INVESTIGACION (Cont.)

15. Polímero: B (800 g)
 Temperatura: 260°C
 Presión: 10 mm Hg
 Agua Añadida: Ninguna

16. Polímero: B (800 g)
 Temperatura: 260°C
 Presión: 20 mm Hg
 Agua Añadida: Ninguna

Tiempo (h)	FAV	COOH eq/10 ⁶ g	NH ₂ eq/10 ⁶ g	Porcentaje Extracción	Porcentaje Lactama
0	22,1	50,4	78,4	9,73	8,15
3	45,5	32,5	65,7	2,24	0,58

17. Polímero: B (800 g)
 Temperatura: 260°C
 Presión: 50 mm Hg
 Agua Añadida: Ninguna

18. Polímero: B (800 g)
 Temperatura: 260°C
 Presión: 100 mm Hg
 Agua Añadida: Ninguna

Tiempo (h)	FAV	COOH eq/10 ⁶ g	NH ₂ eq/10 ⁶ g	Porcentaje Extracción	Porcentaje Lactama
0	25,3	45,6	76,8	9,76	8,14
3	44,4	32,2	67,3	4,18	2,62

Porcentaje Extracción: 9,78
 Porcentaje Lactama: 7,16

Porcentaje Extracción: 9,13
 Porcentaje Lactama: 6,59



RESULTADOS EXPERIMENTALES : AUTOCLAVE DE INVESTIGACION (Cont.)

19.		C (800 g)	20.		C (800 g)						
Polímero:	260°C	50 mm Hg	Temperatura:	260°C	50 mm Hg						
Presión:	Ninguna		Presión:	7 litros de nitrógeno por hora más de 3 horas							
Agua Añadida:			Agua Añadida:								
Tiem- po (h)	FAV	COOH eg/10 ⁶ g	NH ₂ eg/10 ⁶ g	Porcentaje Extracción	Porcentaje Lactama	Tiem- po (h)	FAV	COOH eg/10 ⁶ g	NH ₂ eg/10 ⁶ g	Porcentaje Extracción	Porcentaje Lactama
0	22,6	60,4	57,9	8,91	6,89	0	22,7	61,6	58,7	8,82	6,85
3	61,3	26,9	24,1	4,66	2,40	3	85,2	21,1	21,3	1,94	0,59
4	65,9	23,4	23,0	4,79	2,61	4	90,3	18,5	22,5	2,13	0,60
5	70,3	21,3	22,5	4,60	2,51	5	98,9	18,2	20,5	2,36	0,63
6	74,7	19,9	21,3	4,49	2,29	6	105,0	15,5	20,1	2,51	0,84

21.		C (800 g)			
Polímero:	260°C	50 mm Hg			
Temperatura:	200 cc en 3 horas				
Presión:					
Agua Añadida:					
Tiem- po (h)	FAV	COOH eg/10 ⁶ g	NH ₂ eg/10 ⁶ g	Porcentaje Extracción	Porcentaje Lactama
0	26,6	55,2	49,8	8,92	6,50
3	75,9	25,3	21,2	2,37	0,68
4	83,7	23,1	21,5	2,59	0,85
5	92,9	22,7	17,2	2,52	0,78
6	99,9	20,2	15,8	2,46	0,83

414817



414817



La Tabla IX muestra más explícitamente utilizando datos de los Resultados Experimentales cómo se controla la degradación del polímero bajo. Manteniendo una presión parcial de vapor superior a 10, preferentemente superior a 30 mm.Hg, la desviación de la diferencia teórica de los terminales puede controlarse hasta menos de 3, preferentemente 2 (a presiones superiores a 30 mm.Hg) de presión parcial de vapor. - - - - - .

TABLA IX
CONTROL DE DEGRADACION AL VACIO

<u>Datos de los Resultados Experimentales en la Tabla</u>	<u>Presión Total</u>	<u>Presión del Vapor</u>	<u>Degradación del Polímero</u>
14	5 mm.Hg	0 mm.Hg	5,8 Desviación de los Δ Terminales teóricos
15	10	4	6,4
16	20	2	8,7
17	50	5	8,2
18	100	0	8,9
7	5	0	6,7
8	10	7	3,3
9	20	9	3,5
10	50	35	0
11	100	56	1,9
12	100	72	0,1
13	100	95	0,5

En las pruebas 14 a 18 el sistema se deshidrató ocasionando una severa degradación del polímero. - - - - - .

414817



En las pruebas 7 a 11 se añadió agua al sistema para mantener las presiones parciales diversas. La degradación disminuyó a medida que la presión de vapor se aumentó. - - - -

5. En las pruebas 12 y 13 la velocidad de adición de agua se aumentó para dar una presión parcial de vapor mayor que redujo más la degradación. - - - - -

10. Conclusión: La presión de vapor de agua superior a unos 10 mm.Hg o preferentemente superior a unos 30 mm.Hg en el vapor sobre un polímero fundido reducirá grandemente la degradación del polímero. - - - - -

15. La Figura 1 y la Tabla X, utilizando datos de los Resultados Experimentales como se indica, mostrarán el efecto del arrastre de vapor sobre los niveles extraíbles de polímero. Nótase que utilizando purga o barrido de vapor, los extraíbles pueden mantenerse por debajo de 3,5%, preferentemente 2,5% en peso sin recurrir a las presiones extremadamente bajas de la técnica anterior. - - - - -

TABLA X

EFFECTO DEL ARRASTRE CON VAPOR SOBRE
LOS NIVELES EXTRAIBLES DE POLIMERO

Presión:	*Cerrado		*100 cc H ₂ O	
	<u>Porcentaje Extraíbles</u>	<u>Porcentaje Lactama</u>	<u>Porcentaje Extraíbles</u>	<u>Porcentaje Lactama</u>
Material de Partida	9,98	7,43	9,98	7,43
5 mm	2,33	0,64	2,45	0,42
10 mm	2,24	0,58	1,97	0,31
20 mm	3,09	1,07	2,62	0,69
50 mm	4,18	2,62	2,71	0,93

414817



100 mm	9,13	6,59	4,87	2,84
100 mm/200 cc			3,84	2,08
100 mm/200 cc/400 g			2,57	0,90

*carga de 800 gramos, sin hipofosfito manganoso.

5. A los efectos prevenidos por la Ley, se señala que en la Figura 1 de los planos anexos A significa "% lactama en el caldo de polímeros después de 3 horas", B significa "vapor volumen/g polímero" y C significa "tiempo en el acabador (horas)".

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

10. 1.- Procedimiento para la evaporación continua de cantidades indeseables de extraíbles de un caldo de policaproamida, mientras la mencionada policaproamida es sometida a una polimerización predominantemente de policondensación a una temperatura de entre unos 225°C y unos 300°C y una presión absoluta de entre unos 11 mm y unos 150 mm.Hg, caracterizado porque
15. comprende someter el mencionado caldo a un flujo de barrido de vapor en condiciones de elevada área superficial y mantener la presión parcial del mencionado vapor en la fase de vapor de encima del mencionado caldo a una presión superior a unos 10 mm.Hg,
20. de manera que el contenido de extraíbles de la mencionada policaproamida al final de la mencionada polimerización esté por de-



5. bajo de 3,5% en peso, la degradación térmica del polímero en el caldo se minimice hasta menos de 3 unidades de la diferencia teórica de terminales, y la velocidad de incremento de viscosidad del caldo de polímero se equilibra después de menos de 4 horas a menos de 10 unidades FAV por hora. - - - - -

10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque manteniendo la presión parcial de vapor por encima de unos 30 mm.Hg, se minimiza la degradación térmica hasta menos de 2 unidades, el contenido de extraíbles queda por debajo de 2,5% en peso de la mencionada policaproamida y la presión absoluta del procedimiento queda entre unos 31 y unos 150 mm.Hg. - - - - -

15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mencionada presión parcial de vapor se mantiene por un barrido de vapor por encima y contra el flujo del mencionado polímero fundido. - - - - -

4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el mencionado incremento de viscosidad es menor de 8 unidades FAV después de menos de 3 horas. - - - - -

20. 5.- "PROCEDIMIENTO PARA LA EVAPORACION CONTINUA DE CANTIDADES INDESEABLES DE EXTRAIBLES DE UN CALDO DE POLICAPROAMIDA". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de treinta y tres hojas foliadas

414817



y mecanografiadas por una sola de sus caras y dos láminas de dibujos que la ilustrán.

MADRID, 17 MAR 1911.

F. A. M. CURELL SUÑOL

Mon. In da.

MLB/maf

C

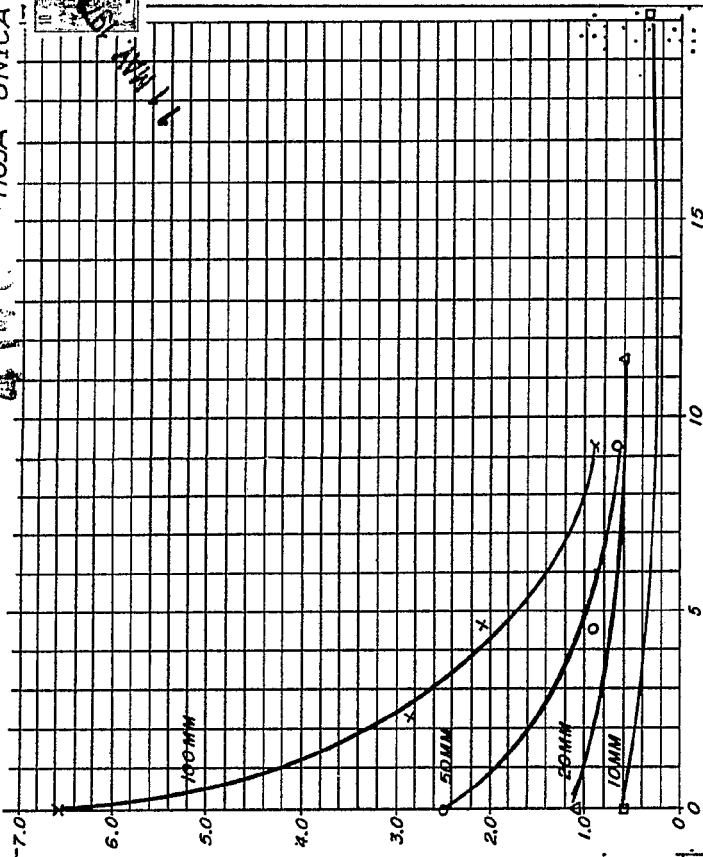
416817

416817 HOJA UNICA



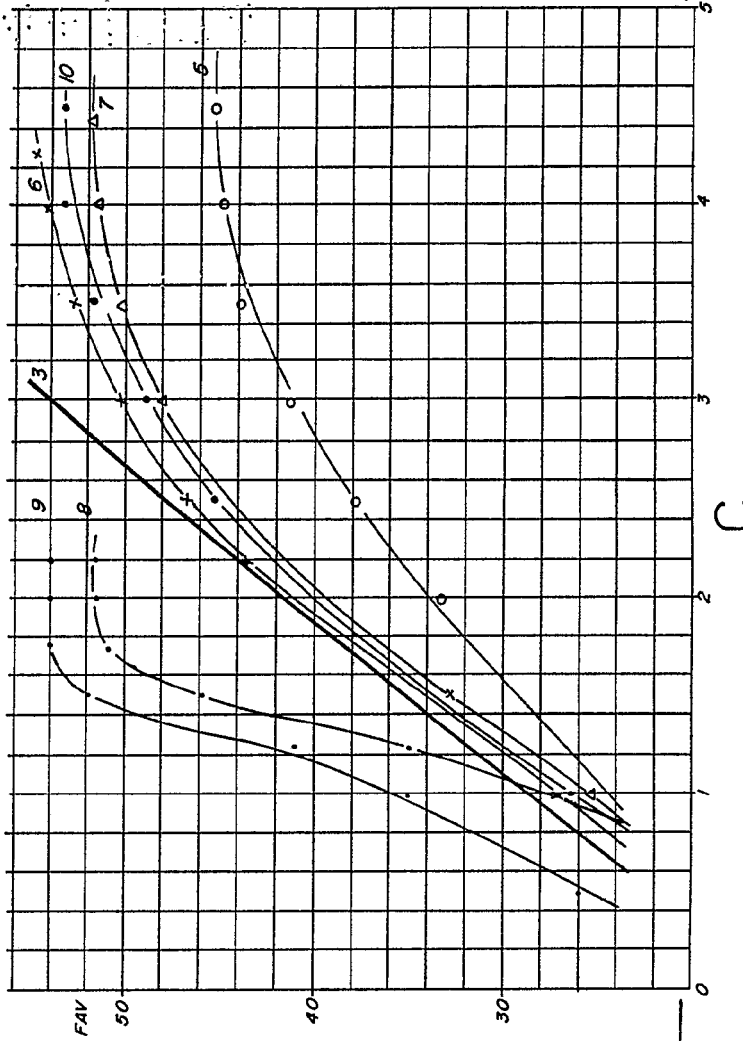
FIG. 1

A



B

FIG. 2



MADRID, 11 MAR 1973
P. A. M. CURELL SUÑOL

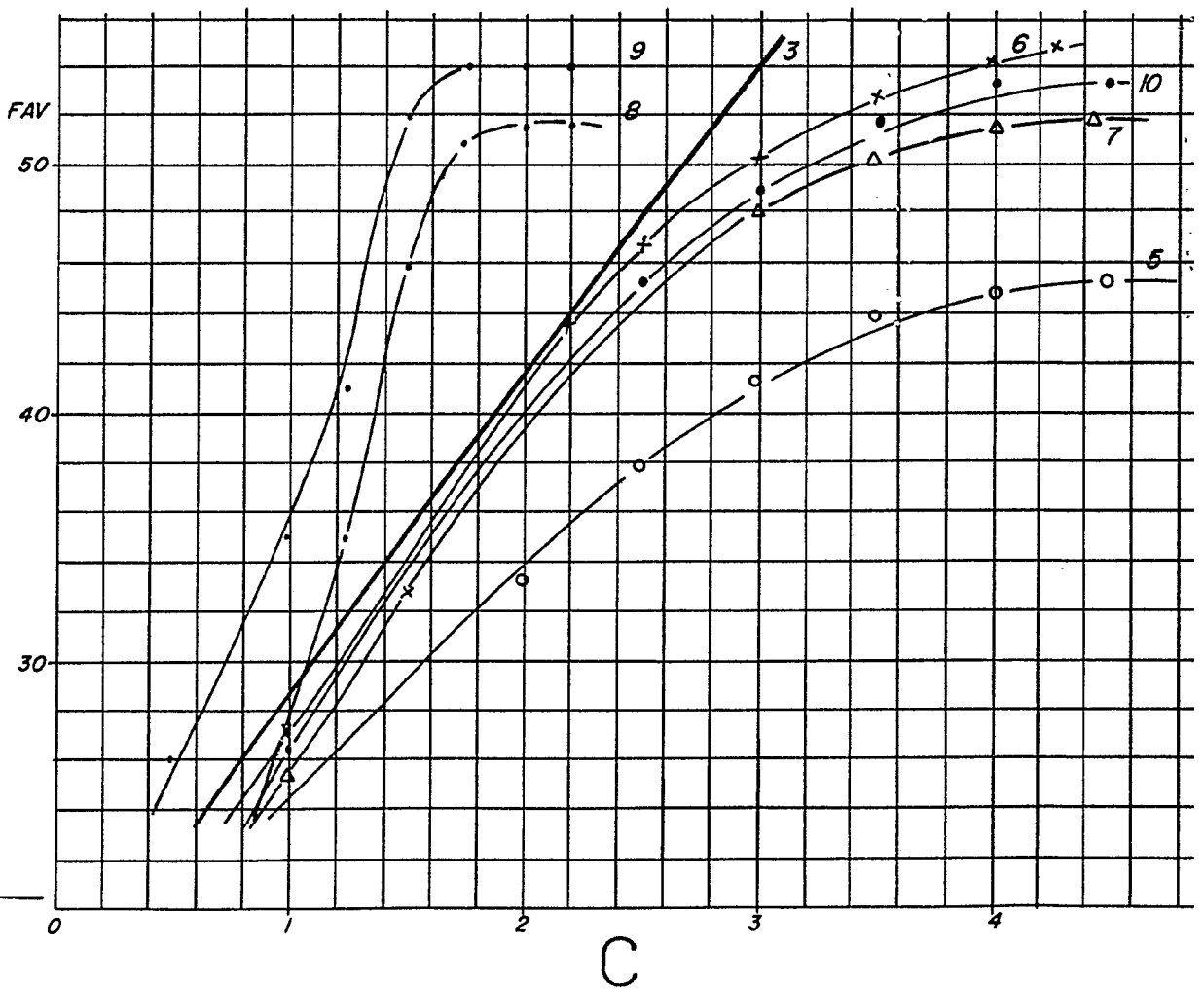
000001.000001

414817

FIG. 1

A

FIG. 2

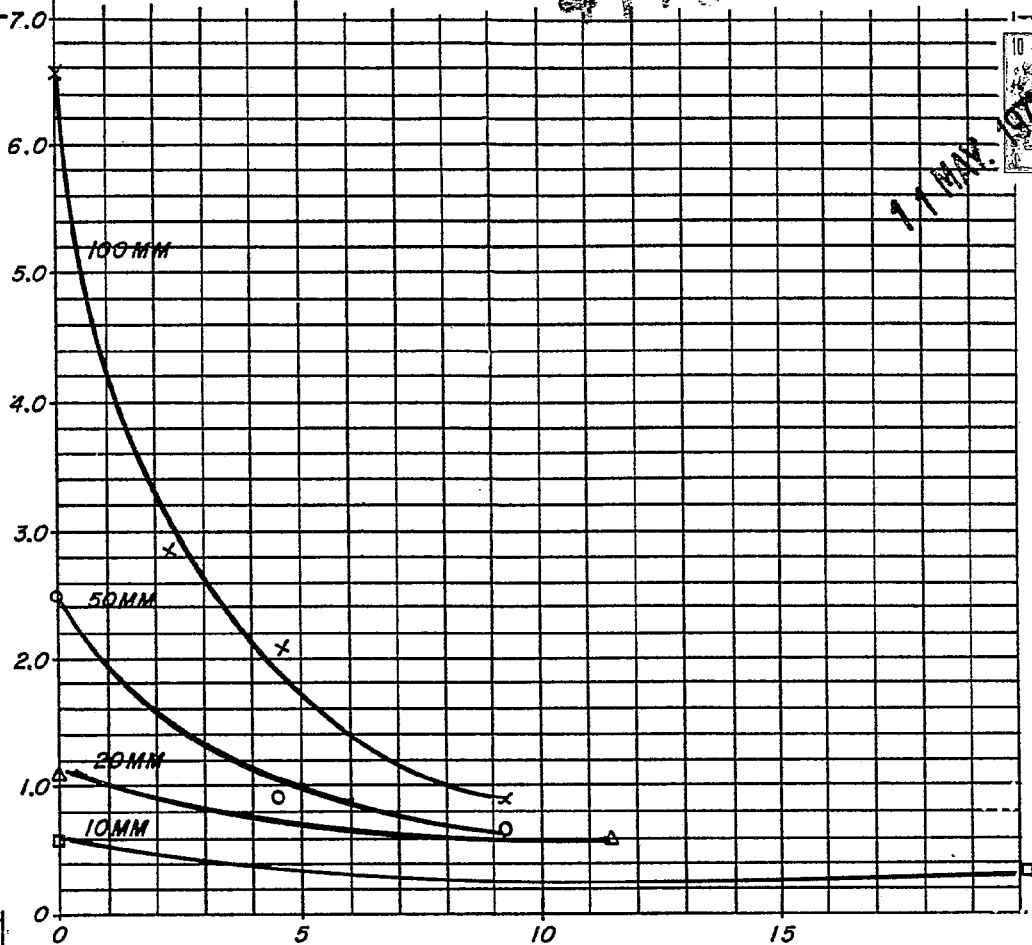


4148

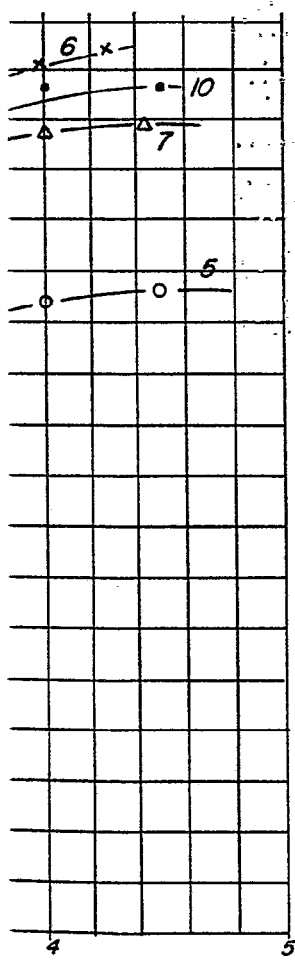


FIG. 1

A



B



MADRID, 11 MAYO 1973

P. A. M. CURELL SUÑOL

Handwritten signature or scribble