



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 335**

51 Int. Cl.:
C08G 69/04 (2006.01)
C08G 69/16 (2006.01)
C08G 69/18 (2006.01)
C08G 69/46 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07821551 .4**
96 Fecha de presentación : **19.10.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2084212**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.08.2009**

54 Título: **Utilización de evaporadores de tubos helicoidales en la fabricación de poliamidas.**

30 Prioridad: **24.10.2006 EP 06122862**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.04.2011

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Weiss, Robert y**
Becker, Jens

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 357 335 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 357 335 T3

DESCRIPCIÓN

Utilización de evaporadores de tubos helicoidales en la fabricación de poliamidas

5 La presente invención comprende la utilización de evaporadores de tubos helicoidales en la fabricación de poliamidas y el procedimiento para la obtención de poliamidas sobre la base de poliamida 6.

10 Se sabe que en la polimerización de, por ejemplo, caprolactama en poliamida 6 (PA6) se crea un equilibrio dependiente de la temperatura, que produce una proporción soluble en agua del producto final, usualmente, en el rango de 10 a 13%. Esta proporción no convertida debe ser extraída de la poliamida antes de que ésta pueda seguir siendo procesada.

15 Usualmente, la eliminación se realiza a través de la extracción con agua. En ese caso, el agua de extracción debe ser nuevamente espesada. Por motivos económicos, se prefiere introducir nuevamente la parte orgánica al proceso de producción.

20 La memoria EP-B-0 847 415 comprende un procedimiento para la obtención continua de poliamida 6, utilizando lactama reciclada. En la fabricación descrita de poliamida 6, utilizando lactama reciclada, el tratamiento posterior de la lactama reciclada se lleva a cabo con oligómeros disueltos en la lactama, introduciendo la lactama reciclada en un sistema cerrado, agregando lactama fresca, y pos sometimiento al tratamiento bajo presión, a través de la hidrólisis, con proporciones de agua de 3 a 15% y temperaturas en el rango de 220 a 280°C en la fase fundida. Se describe, en total, un procedimiento de cuatro etapas en el cual la concentración se lleva a cabo a través de un termocambiador y una válvula de regulación. Para impedir la pérdida de oligómeros o dímeros, las fases orgánicas deben ser mantenidas constantemente a temperaturas relativamente elevadas de más de 120°C. Sin embargo, el tiempo de permanencia prolongado a temperatura elevada a menudo provoca una reducción de la calidad del producto final. Por ejemplo, puede aumentar el índice de color (APHA), y también puede aumentar la proporción de bases volátiles. Es especialmente crítico este fenómeno, sobre todo, cuando el agua de extracción aún contiene componentes inorgánicos, como se obtienen en el caso de la extracción de polímeros pigmentados.

30 La mezcla de reacción debe, además, hallarse en una sola fase, líquida, en la hidrólisis, lo cual significa un elevado costo técnico de regulación. Además, el agua de extracción debe ser concentrada en pasos de procedimiento anteriores, porque en los siguientes pasos de procedimiento no se pueden evacuar suficientemente cantidades elevadas de agua. Sin embargo, las aguas de extracción de concentración elevada presentan una fuerte tendencia a la formación de sedimentación en el sistema. Sobre todo en la utilización de termocambiadores usuales, como intercambiadores de placas o evaporadores por gravedad, a menudo se forman sedimentaciones que deben ser eliminadas regularmente. Es especialmente crítico este fenómeno, sobre todo, cuando el agua de extracción aún contiene componentes inorgánicos, por ejemplo, derivados de Si, P, Mn, Sb o Ti, como se obtienen en el caso de la extracción de polímeros pigmentados. Por este motivo, el procedimiento es poco resistente desde el punto de vista de la técnica de procedimientos, poco económico e inadecuado para la obtención de productos con una baja coloración propia y una proporción baja de cenizas totales.

40 La memoria EP-B-1 194 473 comprende un procedimiento para la obtención de poliamidas, lactamas y extractos de poliamidas. En ese caso, la conversión se realiza en presencia de óxidos metálicos, beta-zeolitas, silicatos estratificados o geles de sílice, que pueden estar dotados, a modo de catalizadores heterogéneos. Los catalizadores heterogéneos se disponen en un molde que permite la separación mecánica de la mezcla de reacción, y son extraídos de la mezcla de reacción durante el transcurso o tras la finalización de la polimerización. La proporción de agua en la mezcla de reacción es de entre 0,5 y 13% en peso. Se puede trabajar, por ejemplo, en una primera etapa, a una temperatura en el rango de 170 a 310°C y una presión en el rango de 5 a 40 bar, mientras que en la segunda etapa se efectúa una distensión adiabática, en donde el agua y, eventualmente, los monómeros y oligómeros de lactamas se extraen por evaporación relámpago.

55 La memoria EP-B-1 058 705 comprende un procedimiento para la obtención de poliamidas a través de la polimerización de lactamas, en presencia de óxidos metálicos de catalizadores heterogéneos. Los óxidos metálicos, a su vez, se utilizan en forma de granulados, barras, lechos fijos o cuerpos de relleno o insertos revestidos con un catalizador, que permiten la separación mecánica de la mezcla de reacción. Se extraen de la mezcla de reacción durante el desarrollo o tras la finalización de la polimerización. La proporción de agua en la mezcla de educto es, de modo especialmente preferido, de entre 0,005 y 1% en peso. La conversión de la mezcla de reacción también puede realizarse en 3 fases. En este caso, a una primera fase de alta presión, en la cual los reactantes se encuentran presentes en forma de una fase única, líquida, le sigue una fase de alta presión en el reactor abierto, que posibilita la separación de los productos de condensación. En una tercera fase de baja presión se alcanza finalmente el grado de polimerización deseado, a través de la condensación posterior y la separación eficiente del agua.

65 Las memorias WO 97/08224 A, DE 199 25 906 A1, US 5 703 204 A y EP 0 459 206 A describen procedimientos para la obtención de poliamida 6 utilizando extractos de poliamida.

Es objeto de la presente invención la presentación de un procedimiento para la obtención de poliamidas sobre la base de poliamida 6, partiendo de soluciones acuosas de extractos de la extracción de poliamidas, sobre la base de poliamida 6, en donde se eviten las desventajas de los procedimientos conocidos. Se desea presentar, especialmente,

ES 2 357 335 T3

un procedimiento continuo en el cual la viscosidad de la solución (RV) de la poliamida sea mayor que 1,7, y en el cual las poliamidas se pueden granular mediante una granulación bajo agua. Además, las poliamidas obtenidas deben presentar, preferentemente, muy buenos índices de la química de polímeros, como una proporción reducida de Si, una equivalencia equilibrada de grupos terminales, en donde la proporción de grupos amino terminales y los grupos carboxilo terminales (AEG/CEG) preferentemente no supera el 1,25. Los productos deben presentar, preferentemente, una coloración propia reducida y una proporción reducida de bases volátiles.

El objeto se logra, acorde a la invención, a través de la utilización de evaporadores de tubos helicoidales para la concentración de soluciones acuosas de extractos de la extracción de poliamidas, sobre la base de poliamida 6.

El objeto se logra, además, a través de un procedimiento para la obtención de poliamidas sobre la base de poliamida 6, que comprende las siguientes etapas:

b) conversión de una o dos fases de las soluciones acuosas de extractos de la extracción de poliamidas sobre la base de poliamida 6, eventualmente enriquecida con caprolactama, aminocapronitrilo, ácido aminocaprónico o sus mezclas, en un reactor previo, a presiones en el rango de 5 a 40 bar y temperaturas en el rango de 150 a 300°C, asimismo, en la conversión de dos fases, la fase gaseosa obtenida se puede separar de la fase líquida,

c) descarga de la mezcla de reacción de la etapa b) a través de un evaporador de tubos helicoidales a una temperatura en el rango de 220 a 300°C reduciendo la presión hasta una presión atmosférica aproximada y separación de una fase gaseosa y obtención de una fase líquida,

d) otra conversión de la fase líquida de la etapa c) a temperaturas en el rango de 240 a 300°C y presiones en el área de la presión atmosférica hasta 2 bar, separando una fase gaseosa.

Se descubrió, acorde a la invención, que los evaporadores de tubos helicoidales se pueden utilizar, de modo ventajoso, para la conversión y concentración de soluciones acuosas de extractos de la extracción de poliamidas sobre la base de poliamida 6, en donde se alcanzan concentraciones muy elevadas. Preferentemente, se alcanzan concentraciones finales de, al menos, 90% en peso, especialmente, al menos, 95% en peso. También es posible concentrar soluciones acuosas de extractos que contienen pigmentos, sin provocar la eliminación o formación de sedimentaciones debido a los pigmentos, lo cual haría necesaria una limpieza mecánica del evaporador en periodos regulares.

En los evaporadores de tubos helicoidales se trata, sobre todo, de un tubo de doble camisa, por el cual se conduce un medio de calefacción y se utiliza para el templado. Los tubos técnicos de doble camisa, utilizados preferentemente, acorde a la invención, presentan una longitud en el rango de 20 a 70 m, de modo especialmente preferido, de 40 a 50 m, y cuentan con un diámetro interior de, preferentemente, 3 a 20 cm, especialmente, 5 a 10 cm. El evaporador de tubos helicoidales provoca, en el extracto acuoso acorde a la invención, una evaporación de agua, de modo que se produce una expansión volumétrica. A su vez, en el procedimiento acorde a la invención se reduce de manera continua la presión de reacción a través del evaporador de tubos helicoidales. Habitualmente, en el evaporador de tubos helicoidales se halla, en el sector de aguas abajo, un flujo nuclear por gas (vapor de agua), mientras que en una película en las paredes se encuentra una fase líquida. En el caso de ser necesario, en la entrada o "cabeza" del tubo helicoidal se puede agregar por dosificación un gas inerte, por ejemplo, vapor de agua, N₂, Ar, CO₂ o mezclas de gas que los contengan, por ejemplo, 16 bar de vapor de agua, para generar o fortalecer el flujo nuclear. Esto puede ser necesario, por ejemplo, si no se cuenta con suficiente agua en la fase orgánica, por ejemplo, en el caso de concentraciones por encima del 98%. El gas agregado funciona entonces como gas portador. Al final del evaporador de tubos helicoidales se produce habitualmente una separación de fases entre la fase vapor y la fase líquida. El flujo nuclear a través del gas puede comprender, en relación con, por ejemplo, la superficie de corte transversal del tubo helicoidal, una proporción superficial de 15 a 35, especialmente, aproximadamente 25%, mientras que la película de pared, es decir, la fase líquida, puede comprender un 65 a 85%, especialmente, aproximadamente 75% de la superficie de corte transversal. En el procedimiento acorde a la invención, el evaporador de tubos helicoidales puede servir de válvula, dado que en la entrada del evaporador reina una presión elevada, por ejemplo, de 20 bar, mientras que en la salida del reactor reina una presión atmosférica aproximada. De ese modo, la presión es reducida de modo continuo a lo largo del tubo helicoidal.

Los evaporadores de tubos helicoidales son conocidos, por ejemplo, por la separación de mezclas orgánicas en agentes con un bajo o alto punto de ebullición.

En el marco de la presente invención, las poliamidas sobre la base de poliamida 6 son aquellas poliamidas o copoliamidas que, en relación con los componentes fundamentales de los monómeros presentan, al menos, 60% de componentes fundamentales de poliamida 6. Pueden estar conformados, por ejemplo, por caprolactama, aminocapronitrilo, ácido aminocaprónico o sus mezclas. Los posibles componentes de copoliamidas pueden ser derivados de, por ejemplo, ácidos dicarboxílicos y diaminas, como es el caso, por ejemplo, de poliamida 66. La proporción de comonómeros es de, preferentemente, como máximo, 40% en peso, de modo especialmente preferido, como máximo, 20% en peso, especialmente, como máximo, 10% en peso, en relación a la copoliamida. De modo especialmente preferido, se trabaja con una poliamida 6 pura, que no contiene comonómeros en la estructura, sino que presenta en su estructura, eventualmente, reguladores de cadena o estabilizadores de luz.

ES 2 357 335 T3

La poliamida 6, o la copoliamida de poliamida 6, se extraen, habitualmente, tras la obtención, con agua, frecuentemente, agua caliente. Las soluciones acuosas de extractos obtenidas contienen, según el monómero inicial en la obtención de poliamidas, por ejemplo, en una obtención partiendo de caprolactama, aproximadamente, 80% en peso de caprolactama y, aproximadamente, 20% de dímeros, trímeros y oligómeros mayores de caprolactama en la solución acuosa. La proporción de extractos es, frecuentemente, de 5 a 15% en peso, de modo especialmente frecuente, de 10 a 13% en peso. Las aguas de extractos o soluciones acuosas de extractos se utilizan, acorde a la invención, para la obtención de poliamidas, en donde se lleva a cabo una concentración en el evaporador de tubos helicoidales. A su vez, se puede conectar otra concentración previa a la concentración en el evaporador de tubos helicoidales. La primera concentración puede generar, por ejemplo, soluciones al 60 a 80% en peso, especialmente, al 70 % en peso, aproximadamente. Dichas soluciones se concentran luego en el evaporador de tubos helicoidales hasta obtener una concentración final de, preferentemente, al menos, 80% en peso, de modo especialmente preferido, de, al menos, 95% en peso. A su vez, también es posible utilizar aguas de extractos de poliamidas pigmentadas que contienen componentes inorgánicos. Los ejemplos de componentes inorgánicos derivan de Si, P, Mn, Sb o Ti. Por ejemplo, en las poliamidas y tras la extracción, TiO_2 también puede hallarse en las aguas de extracción. Dichas aguas de extractos pigmentadas provocarían, en los evaporadores por gravedad, que las superficies del termocambiador se tornen pegajosas, por lo cual se desmejoran notablemente las características de evaporación. La consecuencia de ello sería una falla del evaporador y la necesidad de limpiezas frecuentes.

A diferencia de, por ejemplo, un evaporador por gravedad, en el evaporador de tubos helicoidales se hallan velocidades de flujo elevadas, dado que se produce una gran cantidad de vapor, especialmente, a temperaturas en el rango de 220 a 300°C. La generación de esa cantidad de vapor elevada provoca tiempos de permanencia muy cortos y una limpieza automática del tubo helicoidal. De esta manera pueden evitarse los problemas conocidos de los evaporadores por gravedad.

Acorde a la invención, antes de la concentración de las soluciones acuosas de extractos, es posible agregar estos monómeros frescos, por ejemplo, caprolactama, aminocapronitrilo o ácido aminocaprónico. Se prefiere, a su vez, agregar lactama fresca. La adición de caprolactama puede servir para mantener los oligómeros en solución.

El procedimiento acorde a la invención comprende los siguientes tres pasos o etapas. En la primera etapa b) se lleva a cabo la conversión de una o dos fases de las soluciones acuosas de extractos de la extracción de poliamidas sobre la base de poliamida 6, eventualmente enriquecida con caprolactama, aminocapronitrilo, ácido aminocaprónico o sus mezclas, en un reactor previo, a presiones en el rango de 5 a 40 bar y temperaturas en el rango de 150 a 300°C. Asimismo, en la conversión de dos fases, la fase gaseosa obtenida se puede separar de la fase líquida. Las presiones preferidas se encuentran en el rango de 10 a 30 bar, asimismo, las temperaturas se encuentran, preferentemente, en el rango de 180 a 240°C. De modo especialmente preferido, en la etapa b) a una presión de, aproximadamente, 18 a 22 bar.

Las soluciones acuosas de extractos se encuentran, preferentemente, en una concentración de 10 a 80% en peso, especialmente, de 40 a 75% en peso. Según las condiciones de presión y temperatura seleccionadas, se forma una fase líquida o una fase gaseosa y una líquida (de dos fases). En esta etapa se lleva a cabo una disociación de los oligómeros utilizando agua. Acorde a la invención, puede ventajoso agregar en este paso, por ejemplo, lactama fresca. También es posible agregar pigmentos. En el caso de un enriquecimiento con caprolactama, aminocapronitrilo, ácido aminocaprónico o sus mezclas, la proporción agregada, en relación a la proporción ya presente en la mezcla, es de, preferentemente, como máximo 60%, de modo de modo especialmente preferido, como máximo, 30%, especialmente, como máximo, 15%. En las poliamidas pigmentadas sobre la base de poliamida 6, la proporción de pigmento es, preferentemente, de 0,03 a 3% en peso, especialmente, 0,3 a 2% en peso, en relación a la poliamida total. En el procedimiento acorde a la invención ya puede incorporarse, por tanto, al comienzo de la primera conversión, una correspondiente proporción de pigmentos. También es posible agregar los pigmentos en otra de las etapas de reacción.

En la etapa c) se lleva a cabo la descarga de la mezcla de reacción de la etapa b) a través de un evaporador de tubos helicoidales a una temperatura en el rango de 220 a 300°C reduciendo la presión hasta una presión atmosférica aproximada, y separación de una fase gaseosa y obtención de una fase líquida. La distensión de la mezcla de reacción hasta una presión atmosférica aproximada, se lleva a cabo, entonces, conduciéndola a través del tubo helicoidal. La obturación del tubo helicoidal se impide de manera fiable gracias a las elevadas velocidades de flujo. La fase gaseosa contiene, predominantemente, vapor de agua, y es separada tras la salida del evaporador de tubos helicoidales. Adicionalmente, se obtiene una masa fundida, a una temperatura de 220 a 300°C y preferentemente, de 220 a 260°C. La fase vapor puede ser evacuada, por ejemplo, por una columna, asimismo, dicha columna puede estar en contacto con agua.

La expresión “presión atmosférica aproximada” describe la presión atmosférica con desviaciones de -0,5 a +1 bar, especialmente, $\pm 0,5$ bar.

La fase líquida es convertida a continuación, en la etapa d), a temperaturas en el rango de 240 a 300°C, preferentemente, de 250 a 280°C y presiones en el área de la presión atmosférica hasta 2 bar, especialmente, de presión atmosférica a 1,3 bar, separando una fase gaseosa. Dicha conversión adicional también puede ser entendida como condensación posterior o polimerización posterior.

ES 2 357 335 T3

5 Acorde a la invención, en el presente procedimiento es posible anteponer otra etapa a) en la cual se lleva a cabo una evaporación previa de los extractos acuosos de poliamidas sobre la base de poliamida 6 para la concentración hasta alcanzar una concentración en el rango de 60 a 80% en peso, de modo especialmente preferido, de 70 a 80% en peso, especialmente, aproximadamente 75% en peso. Dicha evaporación previa puede llevarse a cabo, por ejemplo, con evaporadores usuales, como evaporadores por gravedad.

10 El procedimiento acorde a la invención puede ser ejecutado de modo discontinuo o, preferentemente, continuo. A su vez, la conversión en la etapa d) se lleva a cabo, preferentemente, en un tubo VK. En el caso de un tubo VK se trata de un reactor tubular atravesado de modo continuo. Los reactores adecuados son conocidos por el especialista. Preferentemente, en la etapa c) se lleva a cabo una concentración de la solución acuosa de extractos en más de 90% en peso, de modo especialmente preferido, en, al menos, 95% en peso.

15 En este contexto, todas las indicaciones en % en peso se refieren a la solución de extractos completa. Una solución al 90% en peso presenta una proporción de agua del 10% y una proporción de extracto (libre de agua) de 90% en peso.

20 La etapa d) puede estar seguida de otra etapa e), en la cual se lleva a cabo una granulación de las poliamidas sobre la base de poliamida 6. La granulación puede ser llevada a cabo, por ejemplo, como granulación bajo agua. Los procedimientos adecuados son conocidos por el especialista.

Tras la granulación se efectúa, usualmente, una extracción, cuyas aguas de extractos pueden ser conducidas nuevamente a la conversión acorde a la invención.

25 Antes del suministro de las soluciones acuosas de extractos en la etapa b), éstas se pueden calentar de modo continuo mediante un termocambiador. La conversión en la etapa d) puede ser llevada a cabo, por ejemplo, en un reactor atravesado de modo continuo, que en caso de ser deseado puede presentar insertos, como elementos mezcladores Sulzer, para evitar remezclados.

30 En la obtención de copoliamidas pueden utilizarse, por ejemplo, ácidos dicarboxílicos, diaminas o sales de ácidos dicarboxílicos y diaminas. Los ácidos dicarboxílicos adecuados son, por ejemplo, ácido α - ω -dicarboxílicos C_{4-10} , como ácido succínico, ácido glutárico, ácido adipínico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebacínico, preferentemente, ácido adipínico y ácido sebacínico, de modo especialmente preferido, ácido adipínico. También se pueden utilizar ácidos dicarboxílicos C_{8-20} aromáticos, como ácido tereftálico.

35 Como α,ω -diaminas con 4 a 10 átomos de carbono pueden utilizarse tetrametilendiamina, pentametilendiamina, hexametilendiamina, heptametilendiamina, octametilendiamina, honametilendiamina y decametilendiamina, asimismo, se prefiere especialmente la hexametilendiamina.

40 Entre las sales adecuadas de los ácidos dicarboxílicos y diaminas mencionados se prefieren especialmente la sal de ácido adipínico y hexametilendiamina, la denominada sal AH.

45 En una realización continua del procedimiento, el tiempo de permanencia en las diferentes etapas de la conversión también puede depender de la utilización de un catalizador. En la etapa b), el tiempo de permanencia puede ser de, por ejemplo, 10 a 120 minutos, en la etapa c) de 0,1 a 30 minutos y en la etapa d), de 6 a 20 horas. Se prefiere, para la etapa b), un tiempo de permanencia en el rango de 20 a 90 minutos, en la etapa c), un tiempo de permanencia en el rango de 1 a 10 minutos y en la etapa d), un tiempo de permanencia de 8 a 15 horas. Acorde a la invención, la proporción de agua de la mezcla de reacción está regulada de modo que, por un lado, el agua arrastrada es separada prácticamente de manera cuantitativa del flujo de producto orgánico, pero, por otro lado, resta agua suficiente en la fase orgánica para llevar la reacción de polimerización a la viscosidad deseada.

50 Si en el procedimiento acorde a la invención también se separan monómeros con la fase gaseosa y la fase vapor, éstos pueden ser separados mediante columnas de destilación y ser reconducidas a la conversión.

55 Además es posible eliminar de la fase líquida el agua eventualmente presente mediante un gas inerte, como nitrógeno.

60 El tiempo de permanencia de la mezcla de reacción en la etapa d) se orienta, en primera línea, a la viscosidad relativa deseada de la poliamida a fabricar y la temperatura seleccionada. Por ejemplo, en el caso de la implementación de una mezcla de caprolactama, oligómeros y agua, durante 12 horas de tiempo de permanencia y a una temperatura en el rango de 250 a 270°C, se puede obtener una poliamida 6 con una viscosidad relativa de 2,2, mientras que en el caso de 24 horas de tiempo de permanencia en las mismas condiciones se puede obtener una viscosidad relativa de 2,7. La viscosidad se determina siempre a una temperatura de 25°C y una concentración de 1 g de polímeros por 100 ml en un ácido sulfúrico al 96% en peso.

65 En la etapa d) se puede extraer el producto de reacción, por ejemplo, mediante una bomba. Un posterior procesamiento se puede llevar a cabo, por ejemplo, como se describe en la memoria DE-A-43 21 683. Se remite especialmente a la página 3, línea 54 hasta página 4, línea 3 de dicha memoria. Se prefiere, especialmente, la granulación bajo agua.

ES 2 357 335 T3

Acorde a la invención es posible reducir aun más la proporción de dímero cíclico en la poliamida 6, sometiendo la poliamida primero a una extracción con una solución acuosa de caprolactama y posteriormente, con agua, o se somete a una extracción de fase gaseosa, como se describe, por ejemplo, en la memoria EP-A-0 284 968.

5 Acorde a la invención, también es posible agregar aditivos y material de relleno usuales, como pigmentos, especialmente, dióxido de titanio (anatas y/o rutilo), dióxido de silicio y cal, reguladores de cadena, como ácidos carboxílicos y ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos, como ácido propiónico, ácido acético, ácido benzoico, ácido tereftálico así como triacetona-diamina, estabilizadores como halogenuros de cobre (I) y halogenuros de metales alcalinos, agentes de nucleación, como silicatos de magnesio o nitruro de boro, catalizadores como ácido fósfórico, así como
10 antioxidantes en cantidades en el rango de, por ejemplo, 0,01 a 5% en peso, de modo especialmente preferido, 0,2 a 2% en peso, en relación a la cantidad de monómeros utilizados. Los catalizadores adecuados están descritos, por ejemplo, en la memoria EP-B-1 194 473.

15 Las poliamidas obtenidas acorde a la invención se pueden utilizar para la obtención de fibras, películas y barras.

A continuación, se comenta en detalle la invención a partir de ejemplos.

Ejemplos

20 La determinación de los grupos amino terminales y grupos carboxilo terminales (AEG y CEG) se llevó a cabo según el método descrito en la memoria WO 95/01389, página 6, línea 35 hasta página 7, línea 40.

25 La viscosidad se determina siempre a una temperatura de 25°C y una concentración de 1 g de polímeros por 100 ml en un ácido sulfúrico al 96% en peso.

30 En la siguiente tabla se indican las condiciones de prueba para las etapas b) y c). En la etapa c) se realizó la conversión en un tubo helicoidal. La condensación posterior, en la etapa d), se llevó a cabo a una temperatura de 260°C, una presión de 200 mbar y un tiempo de permanencia de 12 horas. El tiempo de permanencia en la etapa b) fue de, aproximadamente, 10 a 30 minutos; en la etapa c), de aproximadamente 1 minuto.

35 En la siguiente tabla, PAW representa la concentración del extracto de la poliamida 6 obtenida utilizando caprolactama. La desviación de color db indica la medida de amarilleo. Los resultados están resumidos en la siguiente tabla.

40 (Tabla pasa a página siguiente)

45

50

55

60

65

parámetros de proceso										características del producto tras la etapa 3				
Ejempl o	Extracto concentra do al 75 % PAW %	Conductivida d μ S/cm	Proporción de Si PAW ppm	Eta pa Bar	1 etap a $^{\circ}$ C	1 etap a 2 $^{\circ}$ C	RV	Extract o	APHA	Desviaci ón de color Medida de amarilleo dB	Proporció n de Si ppm	AEG mmol/k g	CEG mmol/k g	
1	75	-	10	15	230	215	2,2 1	12	1	2,6	1	55	43	
2	75	-	0	15	222	253	2,2 7	11	2	2,4	0	52	56	
3	80	100	-	13	220	225	2,2 5	10	1	-	1	52	68	
4	70	80	5	18	225	210	2,1 9	12	1	-	1	60	50	
Etapa 1: 10 min - 30 min. tiempo de permanencia usual														
Etapa 2: Tubo helicoidal: seg.-min; aprox 1 minuto.														

ES 2 357 335 T3

REIVINDICACIONES

5 1. Utilización de evaporadores de tubos helicoidales para la concentración de soluciones acuosas de extractos, de la extracción de poliamidas sobre la base de poliamida 6.

2. Utilización acorde a la reivindicación 1, **caracterizada** porque las soluciones acuosas de extractos contienen pigmentos.

10 3. Utilización acorde a la reivindicación 1 o 2, **caracterizada** porque la soluciones acuosas de extractos se concentran hasta alcanzar una concentración final de, al menos, 90% en peso.

4. Procedimiento para la obtención de poliamidas sobre la base de poliamida 6, que comprende las siguientes etapas:

15 b) conversión de una o dos fases de las soluciones acuosas de extractos, de la extracción de poliamidas sobre la base de poliamida 6, eventualmente enriquecidas con caprolactama, aminocapronitrilo, ácido aminocaprónico o sus mezclas, en un reactor previo, a presiones en el rango de 5 a 40 bar y temperaturas en el rango de 150 a 300°C, asimismo, en la conversión de dos fases, la fase gaseosa obtenida se puede separar de la fase líquida,

20 c) descarga de la mezcla de reacción de la etapa b) a través de un evaporador de tubos helicoidales a una temperatura en el rango de 220 a 300°C reduciendo la presión hasta una presión atmosférica aproximada y separación de una fase gaseosa y obtención de una fase líquida,

25 d) otra conversión de la fase líquida de la etapa c) a temperaturas en el rango de 240 a 300°C y presiones en el área de la presión atmosférica hasta 2 bar, separando una fase gaseosa.

30 5. Procedimiento acorde a la reivindicación 4, **caracterizado** porque la obtención se lleva a cabo de manera continua.

6. Procedimiento acorde a la reivindicación 5, **caracterizado** porque la conversión en la etapa b) se lleva a cabo en un tubo VK.

35 7. Procedimiento acorde a las reivindicaciones 4 a 6, **caracterizado** porque en la etapa c) se lleva a cabo una concentración de la solución acuosa de extractos a más de un 90% en peso.

40 8. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones 4 a 7, **caracterizado** porque antes de la etapa b), en una etapa a) se lleva a cabo una evaporación previa de los extractos acuosos de poliamidas sobre la base de poliamida 6 para la concentración hasta alcanzar una concentración en el rango de 60 a 80% en peso.

45 9. Procedimiento acorde a las reivindicaciones 4 a 8, **caracterizado** porque tras la etapa d), en una etapa e), se lleva a cabo una granulación de las poliamidas sobre la base de la poliamida 6.

50 10. Procedimiento acorde a las reivindicaciones 4 a 9, **caracterizado** porque en la etapa e) se agrega un gas portador.

50

55

60

65