



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 267**

51 Int. Cl.:
C08G 69/06 (2006.01)
C08G 69/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08760827 .9**
96 Fecha de presentación : **11.06.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2160431**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.03.2010**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de poliamidas en extrusoras.**

30 Prioridad: **20.06.2007 EP 07110660**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.10.2011

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

72 Inventor/es: **Desbois, Philippe;**
Kopietz, Michael;
Neuhaus, Ralf;
Stawitzki, Hagen;
Weis, Hans-Joachim y
Engelmann, Jochen

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

ES 2 366 267 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).

DESCRIPCION

Procedimiento para la obtención de poliamidas en extrusoras

La invención se refiere a procedimientos para la obtención de una poliamida a base de ácidos dicarboxílicos y diaminas en una extrusora.

5 La obtención de poliamidas a base de ácidos dicarboxílicos y diaminas en una extrusora es conocida en principio. De este modo, la DE-A-195 14 145 describe la obtención de un polímero a base de un ácido dicarboxílico y una diamina mediante policondensación en una extrusora, en la que una mezcla sólida de ácido dicarboxílico/diamina se calienta en primer lugar en una extrusora de doble hélice en sentido opuesto bajo presión autógena, y a continuación se traslada la descarga a una extrusora de doble hélice sincronizada, en la que se elimina en primer lugar agua residual, así como agua de la policondensación mediante orificios de desgasificado.

Como ácidos dicarboxílicos se citan los habituales ácidos dicarboxílicos, siendo preferente ácido adípico. Como diamina se cita preferentemente hexametildiamina, además de otras diaminas. De modo especialmente preferente se emplea adipato de hexametildiamonio (sal AH).

15 La EP-A-0 667 367 se refiere a masas de moldeo de copoliamida parcialmente aromáticas con cristalinidad elevada. Las masas de moldeo de poliamida están constituidas por ácidos dicarboxílicos de diaminas, y contienen ácido tereftálico, ácido isoftálico, hexametildiamina y diaminas alifáticas cíclicas como componentes básicos. Se obtienen continuamente mediante paso a través de un evaporador de tubos con separador post-conectado.

20 La EP-A-0 693 515 se refiere a un procedimiento para la obtención de condensados previos de poliamidas parcialmente cristalinas o amorfas, elaborables como termoplásticos, parcialmente aromáticas, obteniéndose en primer lugar sales a partir de las diaminas y ácidos dicarboxílicos, que se transforman a continuación en un autoclave con condensación subsiguiente.

En la obtención discontinua de copoliamidas parcialmente aromáticas se llega fácilmente a una obturación de la caldera debida a depósitos, para cuya eliminación se debe detener la instalación. Además, por regla general no se obtiene un producto homogéneo.

25 Por lo tanto, existe demanda de un procedimiento para la obtención de copoliamidas parcialmente aromáticas, en las que se pueda evitar la formación de depósito de la caldera o aparatos de obtención, y sean accesibles productos homogéneos.

30 Es tarea de la presente invención la puesta a disposición de un procedimiento para la obtención continua de copoliamidas parcialmente aromáticas, que trabaja con tiempos de residencia reducidos y permite una viscosidad elevada de copoliamidas. Además será accesible un producto lo más homogéneo posible, y se evitará una contaminación de las instalaciones.

35 Según la invención, el problema se soluciona mediante un procedimiento para la obtención de una poliamida a base de ácidos dicarboxílicos y diaminas en una extrusora, caracterizado porque se calienta una mezcla de monómeros sólida constituida por un 50 % en moles de mezcla de ácidos dicarboxílicos constituida por un 60 a un 88 % en peso de ácido tereftálico, y un 12 a un 40 % en peso de ácido isoftálico, en la que también hasta un 20 % en peso de mezcla de ácidos dicarboxílicos puede estar substituido por otros ácidos dicarboxílicos, y un 50 % en moles de hexametildiamina, que puede estar substituida por otras diaminas con 2 a 30 átomos de carbono hasta en un 20 % en peso, en una extrusora de doble hélice sincronizada durante un tiempo de residencia de 10 segundos hasta 30 minutos, a una temperatura en el intervalo de 150 a 400°C bajo eliminación de vapor de agua, y en caso dado diaminas, mediante orificios de desgasificado.

45 Según la invención se descubrió que se pueden obtener poliamidas parcialmente cristalinas y parcialmente aromáticas de modo ventajoso en una extrusora, calentándose y haciéndose reaccionar una mezcla sólida de monómeros de partida (por regla general en forma de sal). Mediante el empleo de una extrusora se alcanza un tiempo de residencia breve, de modo que se puede impedir, o bien reducir eficazmente la formación de productos secundarios. Además, la extrusora permite también la obtención de copoliamidas con viscosidad elevada, sin llegar a la formación de depósitos o una obturación de la instalación.

50 El procedimiento según la invención parte de una mezcla sólida, que contiene una mezcla de monómeros. La mezcla sólida puede contener otras sustancias de contenido, como fibras, cargas, colorantes o sustancias auxiliares. Típicamente, la mezcla de monómeros se presenta en forma salina, eliminándose lo más completamente posible el agua producida en la formación de sal antes de la reacción en la extrusora. El agua residual remanente se puede eliminar en la extrusora mediante orificios de desgasificación. Contenidos en agua típicos para una mezcla de

monómeros sólida se sitúan en el intervalo de un 5 a un 30 % en peso, preferentemente un 10 a un 20 % en peso de mezcla de monómeros.

5 La mezcla de monómeros está constituida por un 50 % en moles de mezcla de ácidos dicarboxílicos y un 50 % en moles de diamina o mezcla de diaminas. La mezcla de ácidos dicarboxílicos está constituida por un 60 a un 88 % en peso de ácido tereftálico y un 12 a un 40 % en peso de ácido isoftálico. Preferentemente se presenta un 64 a un 80 % en peso, en especial un 64 a un 76 % en peso de ácido tereftálico, y corresponde de modo preferente a un 20 % en peso de mezcla de ácidos dicarboxílicos puede estar substituido por otros ácidos dicarboxílicos. Preferentemente, esto es un 0 a un 10 % en peso, especial un 0 a un 5 % en peso. En tanto una parte de mezcla de ácidos dicarboxílicos está substituida por otros ácidos dicarboxílicos, el límite inferior de otros componentes se sitúa preferentemente en un 0,5 % en peso, en especial en un 1 % en peso. Otros ácidos dicarboxílicos apropiados son, a modo de ejemplo, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido acelaico y ácido sebáico, así como ácido 7-sulfoisoftálico.

15 Como componente de diamina se emplea hexametilendiamina, que puede estar substituida hasta en un 20 % en peso por otras diaminas con 2 a 30 átomos de carbono. Preferentemente está substituido un 0 a un 10 % en peso, en especial un 0 a un 5 % en peso de hexametilendiamina, por otras diaminas con 2 a 30 átomos de carbono. En tanto se presenten otras diaminas con 2 a 30 átomos de carbono, su cantidad mínima asciende preferentemente a un 0,5 % en peso, en especial al menos un 1 % en peso. Otras diaminas apropiadas son, a modo de ejemplo, tetrametilendiamina, octametilendiamina, dexametilendiamina y dodecametilendiamina, así como m-xililendiamina, bis-(4-aminofenil)metano, bis-(4-aminometil)-2,2-propano y bis-(4-aminociclohexil)metano, o mezclas de los mismos.

20 Como diamina adicional se emplea preferentemente bis(4-aminociclohexil)metano, que es obtenible bajo la denominación Dicycan de BASF AG.

Preferentemente, además de ácido tereftálico, ácido isoftálico y hexametilendiamina no se emplean otros ácidos dicarboxílicos o diaminas.

25 Según la invención, la reacción se lleva a cabo en una extrusora sincronizada, que presenta orificios de desgasificado. Extrusoras apropiadas son conocidas por el especialista, y se describen, a modo de ejemplo, en la DE-A-195 14 145.

El tiempo de residencia en la extrusora asciende a 10 segundos hasta 30 minutos, preferentemente 10 segundos a 20 minutos, en especial 30 segundos a 5 minutos.

30 La reacción se efectúa a una temperatura en el intervalo de 150 a 400°C, preferentemente 200 a 330°C. La temperatura puede ascender especialmente a 250 hasta 330°C, en especial 260 a 330°C.

La presión en la extrusora se ajusta por sí misma, y además se ajusta también a través de la fracción de vapor de agua y diamina eliminados a través de los orificios de desgasificado.

35 Preferentemente se condensan al menos parcialmente la diamina eliminada a través de los orificios de desgasificado y agua, y la diamina obtenida de este modo se devuelve a la extrusora. A modo de ejemplo, las descargas de los orificios de desgasificado se pueden reunir y separar en una columna, extrayéndose vapor de agua a través de la cabeza, mientras que en la cola se esclusa y se devuelve a la extrusora un condensado de diamina/agua.

40 Según la invención es posible llevar a cabo una mezcla con fibras, cargas, colorantes o sustancias auxiliares directamente en la extrusora. A tal efecto, las fibras, cargas, colorantes, sustancias auxiliares o sus mezclas se alimentan directamente a la extrusora, adicionalmente a la mezcla de monómeros. De este modo se pueden evitar pasos de elaboración adicionales.

A la extrusión según la invención pueden seguir otros pasos de elaboración, como una condensación subsiguiente en fase sólida, y un paso de granulado. Estos procedimientos son conocidos en sí, y se describen, a modo de ejemplo, en la literatura indicada al inicio.

45 Se indican fibras y cargas como componente (B), a modo de ejemplo, en la EP-A-0 667 367. Para la obtención de mezclas de poliamida es posible añadir también, a modo de ejemplo, polímeros elásticos tipo caucho. Estos se describen en la EP-A-0 667 367 como componente (C).

50 En la EP-A-0 667 367 se describen también aditivos habituales, como estabilizantes e inhibidores de oxidación, agentes contra descomposición térmica, descomposición por luz ultravioleta, agentes deslizantes y desmoldeantes, colorantes, pigmentos y plastificantes. Las poliamidas obtenidas según la invención tienen preferentemente una

temperatura de transición vítrea en el intervalo de 110 a 150°C, y una temperatura de fusión en el intervalo de 280 a 320°C. Preferentemente presentan una cristalinidad de más de un 20 %, y no son transparentes.

5 La obtención de la mezcla de monómeros se puede efectuar, a modo de ejemplo, mediante secado de disoluciones de monómeros acuosas, mediante precipitación con reducción de la temperatura, o mediante desgasificado de una parte de agua, o mediante mezclado de sales separadas.

La invención se explica más detalladamente mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo 1

10 Se mezclaron con 368,57 g de agua 196,07 g de disolución de hexametildiamina (HMD) (al 69,8 % en agua, BASF), 9,78 g de Dicycan (BASF), 141,58 g de ácido tereftálico, 61,78 g de ácido isoftálico (Lonza) en un depósito de material sintético a 90°C.

La disolución obtenida se vertió finalmente en una cubeta de aluminio y se enfrió a 50°C. Al alcanzar 40°C se secó la sal húmeda bajo vacío (corriente de N₂) a 40°C durante una noche.

La sal se extrusionó en una extrusora midi DSM a 330°C de temperatura externa y 80 rpm (bypass cerrado).

15 Los valores de T_m, T_g, T_{kB}, dH, VZ se midieron a continuación para la copoliámidas obtenida.

Ejemplos 2 a 5

Se repitió el ejemplo 1, con la diferencia de que la fusión de polímero no se descargó inmediatamente.

El bypass se abrió durante un cierto tiempo (= tiempo de residencia), después se descargó el polímero.

Ejemplo	Tiempo de residencia [min]	VZ [ml/g]	AEG [mmol/g]	T _{g2} [°C]	T _{m2} [°C]	T _{kB} [°C]	dH ₂ [°C]
1	0	9,6	651	114	305	289	45
2	1	19	139	124	307/322	291	50
3	3	24	39	124	309/327	291	44
4	6	27,7	35	125	311/326	290	52
5	20	29,7	38	125	305/322	290	68

20 El VZ relativo reducido se puede explicar por una pérdida de HMD. Se pueden conseguir fácilmente VZ más elevados mediante adición de HMD o reciclado de los vapores.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la obtención de una poliamida a base de ácidos dicarboxílicos y diaminas en una extrusora, caracterizado porque se calienta una mezcla de monómeros sólida constituida por un 50 % en moles de mezcla de ácidos dicarboxílicos constituida por un 60 a un 88 % en peso de ácido tereftálico, y un 12 a un 40 % en peso de ácido isoftálico, en la que también hasta un 20 % en peso de mezcla de ácidos dicarboxílicos puede estar substituido por otros ácidos dicarboxílicos, y un 50 % en moles de hexametilendiamina, que puede estar substituida por otras diaminas con 2 a 30 átomos de carbono hasta en un 20 % en peso, en una extrusora de doble hélice sincronizada durante un tiempo de residencia de 10 segundos hasta 30 minutos, a una temperatura en el intervalo de 150 a 400°C bajo eliminación de vapor de agua, y en caso dado diaminas, mediante orificios de desgasificado.
- 10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se calienta a una temperatura en el intervalo de 200°C a 330°C.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque se condensa al menos parcialmente diamina y agua descargada por los orificios de desgasificado, y la diamina obtenida de este modo se devuelve a la extrusora.
- 15 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el tiempo de residencia asciende a 30 segundos hasta 5 minutos.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque adicionalmente a la mezcla de monómeros se añaden directamente a la extrusora fibras, cargas, colorantes, sustancias auxiliares o sus mezclas, para el mezclado.
- 20 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque a la extrusión siguen una condensación subsiguiente en fase sólida y un paso de granulado.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la mezcla de ácidos dicarboxílicos está constituida por un 64 a un 80 % en peso de ácido tereftálico y un 20 a un 36 % en peso de ácido isoftálico, pudiendo estar substituido un 0 a un 50 % en peso de mezcla de ácidos dicarboxílicos por otros ácidos dicarboxílicos.