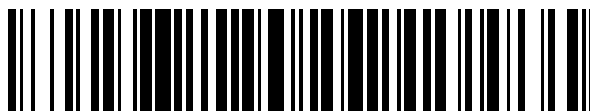


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 133**

51 Int. Cl.:
C08G 73/18 (2006.01)
C08G 69/28 (2006.01)
C08K 3/16 (2006.01)
C08G 69/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09732969 .2**
96 Fecha de presentación: **09.04.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2268710**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.01.2011**

54 Título: **Procedimiento a gran escala para la polimerización de poliaramida que contiene 5(6)-amino-2-(p-aminofenil)bencimidazol (DAPBI)**

30 Prioridad:
18.04.2008 EP 08007566

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.07.2012

73 Titular/es:
Teijin Aramid B.V.
Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL

72 Inventor/es:
DE VOS, Richard Elena Theodorus Petrus;
SURQUIN, Joannes Marinus y
PEPELS, Marlieke Elisabeth Josephine

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 385 133 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).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento a gran escala para la polimerización de poliamida que contiene 5(6)-amino-2-(p-aminofenil)bencimidazol (DAPBI)

- 5 La invención se refiere a un método para obtener una composición en forma de una miga que comprende una poliamida aromática a partir de una diamina aromática y un cloruro diácido aromático, cuya poliamida aromática comprende unidades de tereftalamida de 5(6)-amino-2-(p-aminofenil)bencimidazol y tiene una viscosidad relativa η_{rel} de al menos 3 mediante copolimerización de 5(6)-amino-2-(p-aminofenil)bencimidazol (DAPBI) y opcionalmente para-fenilendiamina (PPD), y dicloruro de tereftaloilo (TDC) en una mezcla de N-metilpirrolidona (NMP) y cloruro de calcio.
- 10 Un método para añadir cloruro de calcio a un disolvente en una mezcla de polimerización o después del comienzo del procedimiento de polimerización se conoce a partir del documento US 4.172.938. Esta referencia describe en el ejemplo 34 la polimerización de una mezcla de PPD/DABPI/TDC. Sin embargo, según esta referencia todo el cloruro de calcio se añadió en el disolvente de NMP antes de añadir los monómeros. Además se hizo un polímero de bajo contenido en DABPI (10% en moles). Este procedimiento no llevó a la formación de una miga, sino que solo se obtuvo un producto tipo pasta. Esta referencia no da además ninguna señal de que todo el cloruro de calcio pueda añadirse después de haber añadido los monómeros a la disolución, y cuando parte del cloruro de calcio se añade después del comienzo del procedimiento de polimerización, la relación molar de $CaCl_2$ /diamina aromática debe llegar a ser 0,6-1,0 para obtener miga.
- 15 Un método para realizar dicha reacción de polimerización pero obteniendo una composición en forma de una miga o un material parecido a una miga, se describió en el documento WO 2005/054337. Según este método, el monómero de interés, DAPBI (5(6)-amino-2-(p-aminofenil)-bencimidazol), se añade a la mezcla de diamina aromática con el objetivo de obtener una disolución de polímero adecuada justo después de la polimerización con, por ejemplo, PPD y TDC, que puede darse forma directamente en fibras o películas, por lo cual se ve el DAPBI como un co-monómero adecuado para mantener el polímero de aramida en disolución. Se encontró que seleccionando una relación molar específica de PPD, DAPBI y $CaCl_2$, podría evitarse la formación de polvos, pasta, masa y similares. Dicho método pertenece por lo tanto a un método para obtener una poliamida aromática que comprende unidades de tereftalamida de 5(6)-amino-2-(p-aminofenil)bencimidazol como una miga con una viscosidad relativa η_{rel} de al menos 4.
- 20 Este método, en donde los monómeros se añaden al sistema disolvente final ($CaCl_2$ /NMP) es muy adecuado para obtener migas y materiales parecidos a migas cuando se realiza a la escala que se indica en esta solicitud de patente, es decir, en un pequeño matraz de reacción de 2 L.
- 25 Desafortunadamente, parece que este método falló cuando el procedimiento se llevó a mayor escala. Así, bajo condiciones comerciales de producción en un reactor que tiene una capacidad de más de 50 L, tal como en un reactor Drais de 160 L, no se formaron migas y el material se obtuvo como un grumo grande que se pega alrededor del agitador, lo que no era adecuado para el procesado adicional. Es por lo tanto un objeto de la invención proporcionar un método que sea adecuado para la producción a gran escala para obtener polímero de aramida que tenga unidades DAPBI con una alta viscosidad relativa y una consistencia de material adecuada. El método, por supuesto puede usarse además para la producción a pequeña escala de polímero de aramida que tiene unidades DAPBI. Cuando se usa para dichas reacciones de polimerización a pequeña escala, el método de la invención puede considerarse una alternativa para el método del documento WO 2005/054337, en donde el disolvente se añade antes de la polimerización.
- 30 Para este fin, se encontró un método que elimina los problemas del método de la técnica anterior. Así, la invención pertenece ahora a un método para obtener una miga de poliamida aromática a partir de una diamina aromática y un cloruro diácido aromático, cuya poliamida aromática comprende unidades de tereftalamida de 5(6)-amino-2-(p-aminofenil)bencimidazol y tiene una viscosidad relativa η_{rel} de al menos 3, mediante
- 35 -adición de al menos monómeros (i)-(iii) en N-metilpirrolidona como disolvente en donde:
- i) es 0-30% en moles de para-fenilendiamina (PPD);
- ii) es 20-50% en moles de 5(6)-amino-2-(p-aminofenil)bencimidazol (DABPI);
- iii) es 49,05-50,05% en moles de dicloruro de tereftaloilo (TDC); y opcionalmente cloruro de calcio para
- 40 obtener una relación molar de $CaCl_2$ /diamina aromática menor que 0,5, y una relación diamina aromática/cloruro diácido aromático entre 0,99 y 1,01;
- 45 -mezcla de los monómeros y el cloruro de calcio opcional a una mezcla homogénea que tiene una concentración de monómero de 5 a 12% en peso, seguido por
- 50 -adición de cloruro de calcio a la mezcla homogénea para obtener una relación molar de $CaCl_2$ /diamina aromática de 0,6-1,0; y

-polimerización de la mezcla en un reactor que tiene una capacidad de medida de al menos 50 L.

El material en migas así obtenido después de la coagulación y el lavado con agua seguido por secado opcional, es adecuado para hacer una disolución de polímero disolviéndolo en un disolvente, por ejemplo, ácido sulfúrico, NMP, NMP/CaCl₂, N-metilacetamida y similares. La disolución puede usarse para fabricar artículos formados, tales como fibras, películas y similares. El término miga o parecido a una miga como se usa en esta invención significa que el polímero en la mezcla después de la polimerización está en forma de grupos o partículas rompibles, que no son pegajosas (es decir, no forman un grumo alrededor del agitador), y tienen un tamaño medio de partícula mayor que 100 μm, normalmente mayor que 1 mm. Véase además la definición de migas para la aramida de PPTA en la Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 3, página 565 (John Wiley & Sons), en donde las migas de PPTA se definen como partículas con la consistencia de serrín húmedo.

Según una realización preferida de la invención, la relación molar de CaCl₂/diamina aromática en la mezcla homogénea es 0,6-1,0, preferiblemente 0,65-0,85, más preferiblemente 0,70-0,80. Es esencial que la cantidad de cloruro de calcio alcance la relación molar reivindicada después de que los monómeros se hayan homogeneizado en el disolvente. Sin embargo, pueden añadirse pequeñas cantidades de cloruro de calcio antes o durante la mezcla de los monómeros antes de homogeneizarse, por ejemplo, uno o más de los monómeros pueden añadirse al disolvente de NMP (N-metilpirrolidona) y cloruro de calcio, mientras que la relación molar de CaCl₂/diamina aromática sea menor que 0,5, es decir, entre 0 y 0,5. El resto del cloruro de calcio para obtener una relación entre 0,6 y 1,0 se añade entonces después de que los monómeros se hayan homogeneizado en el disolvente, preferiblemente como una mezcla de cloruro de calcio y NMP. En una realización preferida, no hay presente cloruro de calcio en el disolvente para disolver los monómeros y el cloruro de calcio se añade solo a la mezcla homogénea, preferiblemente como mezcla de NMP/CaCl₂. Este método de adición de cloruro de calcio es bastante inusual porque la mezcla de NMP/CaCl₂ es el disolvente (es decir, CaCl₂ se añade al polvo de disolución de NMP) y un activador para la reacción de polimerización. No hay razón o expectativa obvia de que la reacción pudiera dar un producto diferente si el cloruro de calcio se añadiera en una fase más tardía del procedimiento, es decir, que diera una miga mientras que no se forma miga cuando el cloruro de calcio se añade inmediatamente al comienzo de la reacción de polimerización.

Así, las realizaciones de la invención se hacen mezclando primero las diaminas aromáticas que incluyen DABPI en N-metilpirrolidona a una relación molar de CaCl₂/diamina aromática de 0, durante 1 a 180 min, preferiblemente durante 3-30 min, después de lo cual se añade TDC y se mezcla durante otros 1 a 180 min, preferiblemente durante 3-30 min, seguido de adición de cloruro de calcio para obtener una relación molar de CaCl₂/diamina aromática de 0,6-1,0.

La concentración de monómero en el disolvente debería ser de 5 a 12% en peso para obtener migas. La concentración óptima depende del contenido de DABPI de la mezcla de monómeros, aunque puede determinarse fácilmente por el experto. Como regla general, cuanto mayor sea el contenido de DABPI, menor será la concentración de monómero en el disolvente.

Las diaminas aromáticas incluyen DABPI. Opcionalmente hasta el 30% en moles de PPD se añade como otro monómero, aunque también pueden añadirse monómeros de diamina aromática tales como para-clorofenilendiamina (Cl-PPD) y para-metilfenilendiamina (Me-PPD).

El cloruro diácido aromático incluye TDC, aunque pueden estar presentes pequeñas cantidades (hasta 1,2% en moles) de otros cloruros diácidos aromáticos.

El término “% en moles” se refiere al porcentaje molar de los monómeros con respecto al total de monómeros de diamina aromática y cloruro diácido aromático.

Los términos “mezcla homogénea” y “homogeneizado” significan que los monómeros se distribuyen de forma homogénea en el disolvente como una disolución, emulsión o suspensión.

Cuando los monómeros se homogeneizan, se añade cloruro de calcio para obtener la relación molar requerida. Puede añadirse cloruro de calcio como tal o como una mezcla, dispersión o disolución, tal como en forma de una mezcla de NMP/CaCl₂.

El método es particularmente adecuado para la producción comercial a gran escala de polímero como una miga. Dichos procedimientos a gran escala se llevan a cabo normalmente en reactores de una capacidad de al menos 50 L, normalmente mucho mayores, por ejemplo en reactores de 2500 L a 10.000 L, tal como se describe en el documento EP 0743964. El método es particularmente adecuado para usar en un reactor cilíndrico que tiene una capacidad de medida de al menos 50 L, que está equipado con un engranaje de mezcla sencillo usado como agitador y granulador, tal como es el caso para el Turbulent-Schnellmischer mit Flügelmischwerk de Drais. El método puede usarse también en un procedimiento continuo.

Se prepararon varias cargas de poliaramida con 20-50% en moles de DAPBI en un reactor Drais de 160 L y 2500 L y mostraron buena capacidad de reproducción. Se encontró que los copolímeros con viscosidades relativas por encima de 4 eran adecuados para hilos de tejido.

Generalmente el procedimiento de la invención comprende las etapas:

Adición de disolvente de NMP en el reactor;

Adición de PPD y DAPBI (y mezcla desde 1 a 180 min, preferiblemente 3-30 min);

Enfriamiento a aproximadamente 5°C;

5 Adición de TDC (y mezcla desde 1 a 180 min, preferiblemente 3-30 min);

Adición de NMP/CaCl₂ (a una relación molar de CaCl₂/(PPD+DAPBI) de 0,6-1,0, preferiblemente 0,70-0,80).

Después de aproximadamente 15 minutos a 2 horas, el polímero obtenido tiene una η_{rel} de al menos 3.

En los siguientes experimentos, se ejemplifican los aspectos de la invención.

Procedimiento general de polimerización

10 Materiales:

DAPBI, 5(6)-amino-2-(p-aminofenil)bencimidazol, punto de fusión = 235°C, pureza > 99,9%

PPD (p-fenilendiamina), punto de fusión = 140°C, pureza > 99,9%, ex Teijin Aramid

TDC (dicloruro de tereftaloilo), punto de fusión = 80°C, pureza > 99,9%, ex Teijin Aramid

NMP/CaCl₂ y NMP (contenido en agua < 200 ppm), ex Teijin Aramid

15 Métodos de polimerización Teijin Aramid (Twaron®) Estándar para hacer un copolímero con 20-50% en moles de DAPBI que contienen una composición de copolímero total de 50% en moles de TDC, 15-35% en moles de PPD y 35-15% en moles de DAPBI. Después de la polimerización, el producto de reacción formado se coaguló, se lavó con agua desmineralizada y se secó en un secador de lecho fluido (a 150°C). Es indicativo para la calidad de la poliaramida formada con unidades de DAPBI, la viscosidad relativa (η_{rel}). La viscosidad relativa se define como la relación de viscosidad de una disolución de poliaramida al 0,25% en peso en H₂SO₄ al 96% al disolvente libre de polímero (H₂SO₄ al 96%). Esta relación se determina con un viscosímetro capilar (Ubelohde) a 25°C.

20

Resultados

Ejemplo 1

Preparación de poliaramida con 35% en moles de unidades DAPBI

25 Se mezclaron NMP y las aminas (PPD y DAPBI) en un mezclador de paletas cilíndricas horizontales de Drais que tiene una capacidad de medida de 160 litros durante 30 min y la mezcla se enfrió a una temperatura de 5°C y se añadió TDC. Después de enfriar la mezcla a 5°C, se añadió NMP/CaCl₂ para obtener una relación molar de CaCl₂/(PPD+DAPBI) de 0,72. Después de una hora de tiempo de reacción, se obtuvo el producto de reacción que consistía en pequeñas partículas parecidas a miga con una viscosidad relativa de 13,6. La polimerización sin CaCl₂ en el disolvente dio por resultado un polvo de PPTA-DAPBI con η_{rel} de máximo 1,2 (comparación; Tabla 1).

30

Ejemplo 2

La poliaramida se preparó según el método del Ejemplo 1, usando el 25% en moles en vez de 35% en moles de unidades DAPBI.

35 En comparación con la técnica anterior, se llevaron a cabo los ejemplos para hacer copolímeros de aramida usando concentraciones al 25 y 35% en moles de DAPBI y diversos monómeros según el método del documento WO 2005/054337. La Tabla 1 muestra que los ejemplos de la invención dan migas, mientras que el método de la técnica anterior lleva a grumos que se pegan alrededor del agitador.

Ejemplo 3

40 Se preparó poliaramida con 25% en moles de unidades de DAPBI en un reactor "Turbulent-Schnellmischer mit Flügelmischwerk" Drais con una capacidad de medida de 2500 L. Se añadieron a 897 L de NMP 11,99 Kg de PPD y 24,87 Kg de DAPBI y esto se mezcló durante 60 minutos. Posteriormente, la mezcla se enfrió a 5°C y se añadieron 45,08 Kg de TDC (sólido) y se mezcló durante 66 minutos a 50 RPM. A la mezcla se añadieron 145 L de NMP/CaCl₂ (con 10,2% en peso de CaCl₂) y la reacción se continuó a una velocidad de agitación de 160 RPM durante 125 minutos. El producto de reacción parecido a miga se coaguló y se lavó con agua desmineralizada. Después del

45 secado, la viscosidad relativa del copolímero de DAPBI resultante fue 5,1.

Ejemplo 4

Preparación de poliaramida con 25% en moles de unidades de DAPBI

5 Se mezclaron NMP/CaCl₂ y las aminas (PPD y DAPBI) con una relación molar de CaCl₂/(PPD+DAPBI) de 0,30 en un mezclador de paletas cilíndricas horizontales de Drais que tiene una capacidad de medida de 160 litros durante 30 min y la mezcla se enfrió a una temperatura de 5°C y se añadió TDC. Después de enfriar la mezcla a 5°C, se añadió NMP/CaCl₂ para obtener una relación molar de CaCl₂/(PPD+DAPBI) de 0,71. Después de una hora de tiempo de reacción, se obtuvo el producto de reacción que consistía en pequeñas partículas parecidas a migas con una viscosidad relativa de 7,1.

Tabla 1. Formulaciones de cargas

Ej.	Método	% en moles de DAPBI	Relación molar CaCl ₂ /(PPD+DAPBI)	Monómeros (% en peso)	η _{rel}	Consistencia del producto de reacción
	Comparación	35	0	6,2	1,2	Polvo
	Técnica anterior*	35	0,76	12,4	4,2	Grumo alrededor del agitador
	Técnica anterior*	35	0,77	6,2	6,3	Grumo alrededor del agitador
	Técnica anterior*	25	0,76	7,2	6,2	Grumo alrededor del agitador
1	Invencción	35	0,72	6,2	13,6	Migas
2	Invencción	25	0,76	7,2	5,3	Migas
3	Invencción	25	0,70	7,0	5,1	Migas
4	Invencción	25	0,71	7,3	7,1	Migas

10 *Método según el documento WO 2005/054337 en donde el disolvente de NMP/Cl₂ se añadió antes de la polimerización

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para obtener una miga de poliamida aromática a partir de una diamina aromática y un cloruro diácido aromático, cuya poliamida aromática comprende unidades de tereftalamida de 5(6)-amino-2-(p-aminofenil)bencimidazol y tiene una viscosidad relativa η_{rel} de al menos 3 que se define como la relación de viscosidad de una disolución de poliaramida al 0,25% en peso en H_2SO_4 al 96% al disolvente libre de polímero (H_2SO_4 al 96%) y se determina con un viscosímetro capilar (Ubelohde) a 25°C, mediante
- adición de al menos monómeros (i)-(iii) en N-metilpirrolidona como disolvente en donde:
- i) es 0-30% en moles de para-fenilendiamina (PPD);
- ii) es 20-50% en moles de 5(6)-amino-2-(p-aminofenil)bencimidazol (DABPI);
- 10 iii) es 49,05-50,05% en moles de dicloruro de tereftaloilo (TDC); y opcionalmente cloruro de calcio para obtener una relación molar de $CaCl_2$ /diamina aromática menor que 0,5, y una relación diamina aromática/cloruro diácido aromático entre 0,99 y 1,01;
- mezcla de los monómeros y el cloruro de calcio opcional a una mezcla homogénea que tiene una concentración de monómeros de 5 a 12% en peso, seguido de
- 15 -adición de cloruro de calcio a la mezcla homogénea para obtener una relación molar de $CaCl_2$ /diamina aromática de 0,6-1,0; y
- polimerización de la mezcla en un reactor que tiene una capacidad de medida de al menos 50 L;
- en donde la miga se define como grupos o partículas rompibles, que no son pegajosas y tienen un tamaño medio de partícula mayor que 100 μm .
- 20 2. El método según la reivindicación 1, en donde la relación molar de $CaCl_2$ /diamina aromática en la mezcla homogénea es 0,65-0,85.
3. El método según la reivindicación 2, en donde la relación molar de $CaCl_2$ /diamina aromática en la mezcla homogénea es 0,70-0,80.
- 25 4. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde primero se mezclan las diaminas aromáticas durante 1 a 180 min, preferiblemente durante 3-30 min, en N-metilpirrolidona en donde la relación molar de $CaCl_2$ /diamina aromática es 0, después de lo cual se añaden los cloruros diácidos aromáticos y se mezclan durante otros 1 a 180 min, preferiblemente durante 3-30 min, seguido por la adición de cloruro de calcio para obtener una relación molar de $CaCl_2$ /diamina aromática de 0,6-1,0.
- 30 5. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde el cloruro de calcio se añade como una mezcla de NMP/ $CaCl_2$.
6. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, que se lleva a cabo en un reactor cilíndrico que tiene una capacidad de medida de al menos 50 L, que está equipado con un engranaje de mezcla sencillo para usar como agitador y granulador.