

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 431 069**

51 Int. Cl.:

**C08G 69/36** (2006.01)

**C08L 77/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.06.2010 E 10724087 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2013 EP 2443174**

54 Título: **Copoliamidas**

30 Prioridad:

**19.06.2009 DE 102009025537**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**25.11.2013**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**SCHMIDT, CHRISTIAN;  
EL-TOUFALI, FAISSAL-ALI;  
DESBOIS, PHILIPPE y  
FERNANDEZ RODILES, RAQUEL**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 431 069 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

## Copoliamidas

5 La invención se refiere a terpolímeros a partir de lactamas, cantidades equimolares de ácido adípico y diaminas alifáticas, así como cantidades equimolares de ácido adípico y 4,4'-diaminodicyclohexilmetano (dicycan), y a sus disoluciones alcohólicas, a procedimientos para su obtención, y a su empleo para el revestimiento de superficies sólidas.

10 Terpolímeros de poliamida-6/6.6/Dicycan y su empleo para el revestimiento de superficies sólidas son conocidos en sí. La DE 755 617 se refiere a procedimientos para la obtención de productos de condensación en cuyo caso se puede tratar, entre otros, de terpolímeros de poliamida-6/6.6/dicycan. Las disoluciones de polímeros se obtienen en un disolvente que contiene metanol, benceno o tolueno, y en caso dado agua.

Los terpolímeros obtenidos presentan temperaturas de transición vítrea no suficientemente elevadas para todas las aplicaciones. Además, las disoluciones que contienen compuestos aromáticos son nocivas para la salud y se pueden eliminar sólo de manera costosa.

15 Es tarea de la presente invención la puesta a disposición de disoluciones, especialmente de terpolímeros de poliamida-6/6.6/Dicycan, que eviten los inconvenientes de las disoluciones conocidas. Además, se debe poner a disposición terpolímeros correspondientes que presenten en especial una temperatura de transición vítrea elevada y mejores propiedades de aplicación.

La tarea se soluciona según la invención mediante una disolución que contiene un terpolímero constituido por los monómeros de los componentes A, B y C, cuya cantidad total resulta un 100 % en peso,

- 20 a. un 20 a un 30 % en peso de lactamas como componente A,
- b. un 20 a un 27,5 % en peso de cantidades equimolares de ácido adípico y una o varias diaminas alifáticas como componente B,
- c. un 45 a un 55 % en peso de cantidades equimolares de ácido adípico y 4,4'-diaminodicyclohexilmetano (dicycan) como componente C,
- 25 en un sistema disolvente exento de compuestos aromáticos, que contiene
- un 50 a un 100 % en peso de alcohol con 1 a 4 átomos de carbono,
- un 0 a un 50 % en peso de agua, y
- un máximo de un 10 % en peso de otros disolventes exentos de compuestos aromáticos,

dando por resultado la cantidad total del sistema disolvente un 100 % en peso.

30 La tarea se soluciona además mediante un terpolímero constituido por los monómeros de los componentes A, B y C, cuya cantidad total da por resultado un 100 % en peso, que contiene

- a) un 20 a un 30 % en peso, preferentemente un 20 a un 40 % en peso de lactamas como componente A,
- b) un 20 a un 27,5 % en peso, preferentemente un 20 a un 40 % en peso de cantidades equimolares de ácido adípico y una o varias diaminas alifáticas como componente B,
- 35 c) un 45 a un 55 % en peso, preferentemente un 30 a un 60 % en peso de cantidades equimolares de ácido adípico y 4,4'-diaminodicyclohexilmetano (dicycan) como componente C.

Los datos ponderales de polímeros se refieren a la pesada de monómeros en la carga, y no a las unidades recurrentes en el polímero.

40 Según la invención se descubrió que los terpolímeros indicados anteriormente son convenientemente solubles en un sistema disolvente exento de compuestos aromáticos, que contiene, por regla general, predominantemente alcohol con 1 a 4 átomos de carbono, y las disoluciones correspondientes son convenientemente empleables para el revestimiento de superficies sólidas. Además se descubrió que los terpolímeros según la invención muestran un espectro ventajoso de propiedades mecánicas y propiedades de aplicación, que los hacen empleables de modo

especialmente ventajoso para el revestimiento de superficies sólidas. Una temperatura de transición vítrea elevada mejora en especial la estabilidad al almacenaje y transporte de los sistemas de revestimiento.

5 El sistema disolvente exento de compuestos aromáticos no contiene hidrocarburos aromáticos, en especial benceno y tolueno. Este contiene preferentemente un 70 a un 100 % en peso, de modo especialmente preferente un 80 a un 100 % en peso de alanol con 1 a 4 átomos de carbono, un 0 a un 30 % en peso, de modo especialmente preferente un 0 a un 20 % en peso de agua, y un máximo de un 5 % en peso, de modo especialmente preferente un máximo de un 2,5 % en peso, en especial un máximo de un 1 % en peso de otros disolventes, dando por resultado la cantidad total del sistema disolvente un 100 % en peso. De modo especialmente preferente se presentan sólo alanol con 1 a 4 átomos de carbono y agua en el sistema disolvente. Como alcanoles con 1 a 4 átomos de carbono se pueden  
10 emplear todos los alcanoles correspondientes. Es preferente el empleo de metanol, etanol, n-propanol o isopropanol, así como de mezclas de los mismos. De modo especialmente preferente se emplea metanol.

15 Como lactamas del componente A se puede emplear cualquier lactama apropiada. De modo especialmente preferente se emplea caprolactama. Las diaminas alifáticas del componente B son preferentemente alquilendiaminas lineales con 4 a 12 átomos de carbono en posición terminal, de modo especialmente preferente alquilendiaminas con 4 a 8 átomos de carbono, en especial hexametildiamina.

20 Los terpolímeros están constituidos por los monómeros A, B y C. Para el ajuste del respectivo contenido en grupos terminales, se pueden presentar cantidades adicionales insignificantes de ácidos mono- o dicarboxílicos, o mono- o diaminas. También es posible la adición de cantidades reducidas de comonómeros copolimerizables (máximo un 5 % en peso, de modo especialmente preferente un máximo de un 2,5 % en peso, en especial un 1 % en peso, referido a la cantidad total de monómeros). El terpolímero contiene de modo especialmente preferente sólo los monómeros de los componentes A, B y C.

25 Los terpolímeros según la invención, dando por resultado la cantidad total un 100 % en peso, contienen un 20 a un 30 % en peso de componente A, un 20 a un 27,5 % en peso de componente B, y un 45 a un 55 % en peso de componente C. Es especialmente preferente un terpolímero a base de un 25 % en peso del componente A, un 25 % en peso del componente B, y un 50 % en peso del componente C, pudiendo variar las cantidades respectivas en  $\pm 20$  %, preferentemente  $\pm 10$  %, en especial  $\pm 5$  %.

Los terpolímeros o disoluciones según la invención se pueden emplear para cualquier revestimiento, en especial se puede tratar de esmaltes o películas.

30 Los terpolímeros según la invención, o bien las disoluciones que contienen terpolímeros según la invención, se emplean para el revestimiento de superficies sólidas, por ejemplos cables y alambres. A tal efecto, las disoluciones de revestimiento pueden presentar todos los aditivos habituales apropiados. De modo preferente, las disoluciones contienen adicionalmente agentes ignífugos, modificadores de viscosidad, agentes de fluidez, agentes auxiliares filmógenos, agentes adherentes, o mezclas de los mismos. También se pueden presentar otros aditivos habituales.

35 Los terpolímeros según la invención se pueden obtener mediante cualquier procedimiento apropiado. La obtención se efectúa preferentemente mediante reacción de los componentes monómeros A, B y C bajo adición de agua, a una temperatura en el intervalo de 210 a 290°C, preferentemente 260 a 280°C, y a una presión en el intervalo de 0,3 a 5 MPa (3 a 50 bar), preferentemente 0,5 a 2 MPa (5 a 20 bar).

A continuación se explican más detalladamente posibles procedimientos de obtención diferentes.

40 Según una forma de ejecución de la invención, la puesta en práctica de un procedimiento para la obtención de poliamidas se efectúa en reactor de caldera con extrusora subsiguiente. En este caso, partiendo de lactama, diaminas y ácidos dicarboxílicos, así como dicycan, se hace reaccionar una mezcla de monómeros estequiométrica en procedimiento discontinuo en el reactor de caldera de agitación. En este caso se hace reaccionar aproximadamente un 90 % de grupos terminales funcionales, es decir, grupos terminales carboxilo y amino, de modo que resulta un prepolímero con peso molecular reducido. Debido a la reacción de condensación se produce  
45 agua, de modo que en el reactor se genera una presión a temperatura de reacción ajustada. En tanto la reacción ha alcanzado el equilibrio y resulta una presión constante, se puede reducir opcionalmente la presión, descargándose agua, y en caso dado monómeros, en forma gaseosa, o continuándose la reacción aún a presión constante. El prepolímero se traslada acto seguido a una extrusora, haciéndose reaccionar adicionalmente a temperaturas por encima del punto de fusión, bajo esclusado de agua, y en caso dado monómeros, o bien oligómeros. En la extrusora no se añaden con dosificación monómeros separados, sino que se traslada sólo el condensado previo con la estequiometría compensada desde el reactor de caldera agitado. Los perfiles de temperatura y presión aplicados son dependientes de la respectiva poliamida, o bien de la viscosidad de producto final deseada. A modo de ejemplo, en el reactor de caldera de agitación se hace reaccionar durante un tiempo de 2 horas, aumentando la presión a 16 bar. Al alcanzar una constancia de presión, se puede mantener la temperatura durante dos horas más, antes de  
55 comenzar con la descarga por medio de una extrusora de husillo doble.

También se pueden accionar alternativamente dos reactores de caldera, trasladándose los prepolímeros obtenidos en cada caso a la extrusora.

5 En una forma de ejecución alternativa se conecta como intermedio un depósito de alimentación para la extrusora entre el reactor de caldera de agitación y la extrusora. En el depósito de alimentación no se efectúa una reacción química adicional del prepolímero. La temperatura del reactor de caldera de agitación se mantiene típicamente también en el depósito de alimentación, manteniéndose el prepolímero generalmente bajo presión (hasta 30 bar). La mezcla de prepolímero/agua se descomprime acto seguido en la extrusora.

10 Alternativamente, la obtención se efectúa mediante un procedimiento en una extrusora, en el que se calienta una mezcla sólida, que contiene la mezcla de monómeros, en una extrusora de doble husillo sincrónica durante un tiempo de residencia de 10 segundos a 30 minutos, a una temperatura en el intervalo de 150 a 400°C, bajo eliminación de vapor de agua, y en caso dado diaminas, a través de orificios de desgasificación.

15 El procedimiento parte de una mezcla sólida que contiene una mezcla de monómeros. La mezcla sólida puede contener aún otras sustancias de contenido, como fibras, cargas, colorantes o sustancias auxiliares. La mezcla de monómeros se presenta típicamente en forma de sales, eliminándose lo más completamente posible el agua producida en la formación de sales, antes de la reacción en la extrusora. El agua residual remanente se puede eliminar en la extrusora mediante orificios de desgasificación. Los 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.

20 La reacción se lleva a cabo según la invención en una extrusora sincrónica, que presenta orificios de desgasificación. Las 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.

25 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 desgasificación.

30 De modo preferente, la diamina y el agua evacuados por los orificios de desgasificación se condensan al menos parcialmente, y la diamina obtenida de este modo se devuelve a la extrusora. A modo de ejemplo, las descargas de los orificios de desgasificación 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.

35 Según la invención es posible llevar a cabo una mezcla con fibras, cargas, colorantes o sustancias auxiliares directamente en la extrusora. A tal efecto se alimentan directamente a la extrusora las fibras, cargas, los colorantes, productos auxiliares, o sus mezclas, adicionalmente a la mezcla de monómeros. De este modo se puede ahorrar otros pasos de elaboración.

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

A modo de ejemplo en la EP-A-0 667 367 se indican fibras y cargas como componente (B).

40 En la EP-A-0 667 367 se describen también aditivos habituales, como estabilizadores e inhibidores de oxidación, agentes contra la descomposición térmica, descomposición debida a luz ultravioleta, agentes deslizantes y desmoldeantes, colorantes, pigmentos y plastificantes. Las poliamidas obtenidas según la invención tenían preferentemente una temperatura de transición vítrea en el intervalo de 60 a 95 °C, y una temperatura de fusión de 170 a 270°C. Estas presentan preferentemente una cristalinidad muy reducida (por ejemplo por debajo de un 15 %) o nula, y son transparentes.

La obtención de la mezcla de monómeros se puede efectuar, a modo de ejemplo, mediante secado de disoluciones de monómeros acuosas, mediante precipitación al reducir la temperatura, o mediante desgasificación de una parte de agua, o mediante mezclado de sales separadas.

50 Las poliamidas se granulan típicamente tras la polimerización/policondensación, se extraen con agua para eliminar monómeros y dímeros remanente, y a continuación se recondensan para el aumento del peso molecular, o bien de

la viscosidad. En este caso se debe eliminar del granulado de poliamida la humedad introducida durante la extracción. A tal efecto son conocidos diferentes procedimientos.

Se consigue una reducción de extracto mediante un procedimiento continuo para el secado previo y la recondensación de granulado de poliamida en fase sólida, en el que

5 1) el secado previo se lleva a cabo en una instalación de secado continua (por ejemplo un secador de pozo, por ejemplo con pared móvil, secador de lecho fluidizado, secador de lecho fluidizado/pulsado), que se acciona en contracorriente o en corriente cruzada con gas inerte, vapor de agua o una mezcla de gas inerte y vapor de agua a una temperatura de granulado en el intervalo de 70 a 200°C, y

10 2) la recondensación continua subsiguiente en un pozo separado con pared móvil a una temperatura de granulado, que puede ser superior, igual o inferior a la temperatura de granulado en la etapa (1), y se sitúa en el intervalo de 120 a 210°C, accionándose el pozo en contracorriente con gas inerte, vapor de agua o una mezcla de gas inerte y vapor de agua, alimentándose el gas inerte en al menos dos puntos a lo largo del pozo, alimentándose un 15 a un 90 % de gas inerte en el fondo del pozo, y un 10 a un 85 % de gas inerte en la mitad superior, preferentemente en el tercio superior por debajo de la superficie de granulado.

15 El secado previo (etapa 1) se lleva a cabo a una temperatura de granulado en el intervalo de 70 a 200°C, preferentemente 120 a 180°C, en especial 140 a 180°C.

La recondensación se lleva a cabo a una temperatura de granulado que es superior, inferior o igual a la temperatura de granulado en la etapa (1). Esta temperatura de granulado en la etapa (2) se sitúa en el intervalo de 120 a 210°C, preferentemente en el intervalo de 160 a 180°C, en especial en el intervalo de 165 a 175°C.

20 La temperatura en la etapa (2) se selecciona en dependencia del peso molecular deseado, o bien de la viscosidad de poliamida deseada, y el tiempo de residencia en las 2 etapas. Para viscosidades más elevadas, o bien pesos moleculares más elevados, se emplean temperaturas más elevadas.

25 El secado previo se lleva a cabo preferentemente a una presión en el intervalo de 1 a 10 bar abs., en especial en el intervalo de 1 a 5 bar abs. La recondensación se lleva a cabo preferentemente a una presión en el intervalo de 1 a 10 bar abs., en especial en el intervalo de 1 a 5 bar abs. Por regla general se ajusta una sobrepresión para impedir la penetración de aire (oxígeno).

30 Según la invención, el gas inerte, el vapor de agua, o bien la mezcla de gas inerte/vapor de agua en la etapa (2) se alimenta al menos en dos puntos a lo largo del pozo, alimentándose un 15 a un 95 % de gas inerte, o bien de mezcla de gas inerte/vapor de agua en el fondo del pozo, y un 5 a un 85 % de gas inerte, o bien de mezcla de gas inerte/vapor de agua en el tercio superior por debajo de la cabeza del pozo. En este caso, el granulado migra de la cabeza del pozo al fondo del pozo por medio de la fuerza de gravedad, y de este modo se trata en contracorriente con gas inerte, vapor de agua, o bien mezcla de gas inerte/vapor de agua.

35 En la etapa (2) se alimenta preferentemente un 30 a un 90 % de gas inerte, vapor de agua, o bien de mezcla de gas inerte/vapor de agua, en especial un 50 a un 85 % de gas inerte, vapor de agua, o bien de la mezcla de gas inerte/vapor de agua en el fondo del pozo, y un 10 a un 70 %, de modo especialmente preferente un 15 a un 50 % de gas inerte, vapor de agua o mezcla de gas inerte/vapor de agua en la mitad superior, por ejemplo en el tercio superior o en el intervalo de 1/8 a 3/8 de la longitud de pozo por debajo de la superficie de granulado. Si el pozo se ha cargado completamente, cabeza de pozo y superficie de granulado se encuentran a la misma altura. En una forma de ejecución, la alimentación del gas inerte, o bien de la mezcla de gas inerte/vapor de agua, se efectúa en el fondo del pozo, y a aproximadamente 1/4 de la longitud de pozo por debajo del nivel de granulado.

El dimensionado del pozo se efectúa preferentemente de modo que la velocidad de gas no alcanza el punto de fluidizado en la superficie de granulado.

45 Como medio de secado, o bien extracción, en las etapas (1) y (2) se puede emplear cualquier gas inerte apropiado. En la etapa (1) se emplea preferentemente vapor de agua, nitrógeno, o mezclas de los mismos como medio de secado, y en la etapa (2) se emplea nitrógeno con una fracción de vapor de agua de un 0 a un 90 %, preferentemente un 0 a un 10 % en peso como medio de secado, o bien extracción. En la etapa 1 y 2 se emplea preferentemente un medio de secado, o bien extracción exento de oxígeno.

50 En la etapa (1) se introduce preferentemente 1 a 20 kg de gas inerte, vapor de agua, o bien mezcla de gas inerte/vapor de agua, de modo especialmente preferente 2 a 10 kg de gas inerte, o bien mezcla de gas inerte/vapor de agua por kg de poliamida.

En la etapa (2) se introduce preferentemente al menos 0,5 kg de gas inerte, vapor de agua, o bien mezcla de gas inerte/vapor de agua, de modo especialmente preferente 1 a 7 kg de gas inerte, o bien mezcla de gas inerte/vapor de agua por kg de poliamida en el pozo.

5 El gas inerte conducido en cada caso a través del secado previo y a través de la recondensación, o bien la mezcla de de gas inerte/vapor de agua, se puede desechar tras su salida. No obstante, el gas inerte, o bien la mezcla de gas inerte/vapor de agua se devuelve parcial o completamente al procedimiento tras su elaboración.

10 El medio de secado cargado, que abandona la instalación en la etapa (1), se trata de modo preferente, y se devuelve parcial o completamente al procedimiento. El tratamiento se efectúa mediante lavado de gases a una temperatura por debajo de 60°C, preferentemente por debajo de 45°C. Para evitar un aumento de nivel de impurezas en el gas inerte, en la etapa (1), si es necesario se substituye por medio fresco preferentemente un 0,1 a un 10 % en peso, en especial aproximadamente un 1 % en peso de medio de secado que abandona la instalación.

15 El medio de secado, o bien extracción, que abandona el pozo en la cabeza en la etapa (2) se trata de modo preferente, y se devuelve parcial o completamente al procedimiento. A modo de ejemplo se substituye por medio de extracción fresco un 0,1 a un 10 % en peso de medio de extracción que abandona el pozo. El tratamiento se efectúa análogamente a la etapa 1, por ejemplo mediante lavado de gases. Opcionalmente se puede emplear el medio de secado, o bien extracción, cargado de la etapa (2) para el calentamiento/secado en la etapa (1).

En otra forma de ejecución, el medio de secado de la etapa 1 se conduce a la etapa 2 tras tratamiento.

El tiempo de residencia del granulado en la etapa (1) asciende preferentemente a 0,2 hasta 15 horas, de modo especialmente preferente 0,5 a 10 horas.

20 El tiempo de residencia en la etapa (2) asciende preferentemente a 5 hasta 80 horas, en especial 20 a 40 horas.

El secado y la recondensación se pueden diseñar y llevar a cabo, a modo de ejemplo, como se describe en la EP-B-1 235 671, desde el punto de vista estructural. A modo de ejemplo, en la etapa (1) se puede emplear un secador de corriente cruzada. Alternativamente, en la etapa (1) se puede emplear también un secador de pozo, secador de banda o lecho fluidizado.

25 En la etapa (2) se emplea preferentemente un secador de pozo. Al secador de pozo se puede unir una instalación de refrigeración. En la EP-B-1 235 671, en la descripción y en los dibujos, se indican geometrías de dispositivos apropiadas.

En este caso remítase en especial al modo de proceder con pozo activo, que presenta un circuito de gas inerte adicional, véase los párrafos [0032] a [0037] de la EP-B-1 235 671.

30 Una reducción de humedad realizable (secado en el sentido de la invención) conduce por regla general de una humedad inicial de aproximadamente un 3 a un 15 % en peso a valores en el intervalo de un 0,02 a un 4 % en peso en el granulado de poliamida.

35 La poliamida procedente de la extracción, empleada en el secado previo, presenta un contenido en monómeros restantes en el intervalo de más de un 0 a un 0,08 % en peso. En el secador previo se introduce preferentemente una poliamida en la que el contenido en monómero restante asciende a menos de un 0,05 o un 0,03 % en peso, y el contenido en dímero restante cíclico asciende a menos de un 0,1 a un 0,08 % en peso. Según una forma de ejecución de la invención, el contenido en monómero restante en la salida de la etapa 2 es mayor que en la entrada de la etapa 1.

40 Mediante la separación de monómeros y dímeros en la extracción se impide de modo seguro que se formen sedimentos y depósitos en las instalaciones, y en último término que se puedan bloquear los pozos y conductos de vapores.

45 En la etapa (2) se emplea un pozo o secador de pozo separado, que recorre la poliamida en un lecho móvil debido a la fuerza de gravedad. A través del paso y el estado de granulado en el pozo se pueden ajustar diversos tiempos de residencia, y junto con la influencia de diferentes temperaturas, se pueden obtener productos de diferente peso molecular. En el secador de pozo se excluye convenientemente el oxígeno ambiental, ya que éste reacciona con el granulado polímero caliente, lo que conduce a la denominada coloración en el producto acabado.

50 La conexión previa de la etapa 1 es necesaria, entre otras cosas, para descargar la humedad residual de la extracción, antes de que el granulado llegue al secador de pozo (etapa 2). En caso contrario, debido al calor de evaporación requerido se podría reducir la temperatura de gas a valores por debajo de la temperatura de condensación de vapores, y el granulado se pegaría.

El desacoplamiento de secado y recondensación permite realizar ambos pasos de procedimiento a nivel de temperatura ajustado individualmente. Además, el tiempo de residencia de granulado se puede ajustar de modo variable. Mediante el diseño de tamaño, y mediante el grado de carga de secador previo y condensador subsiguiente se puede conseguir que resulten diferentes tiempos de residencia con corriente másica constante.

5 La invención se explica más detalladamente mediante los siguientes ejemplos.

## Ejemplos

### Obtención de la sal de monómero

10 Para la obtención de la sal se empleó una instalación de agitación. Esta estaba constituida por un recipiente de vidrio de 2 l con placa metálica correspondiente, que se fijó al recipiente con ayuda de tornillos y un anillo de obturación. A través de orificios en el fondo se pudo descargar uniformemente la disolución salina. El recipiente de vidrio estaba conectado a un termostato de trasvase por bomba, para calentar la disolución salina y ajustar la temperatura necesaria en la disolución. En la placa metálica se encontraba aplicado un agitador de ancla para el mezclado uniforme de productos químicos. En la placa metálica se fijaron un embudo, y para la refrigeración un refrigerante intensivo en reflujo con agua como medio de refrigeración. Para la inertización, el recipiente estaba unido a un conducto de gas de nitrógeno a través de la placa metálica.

15 En primer lugar se fundió dicycan sólido en agua, de fácil ebullición. A continuación hubo que disponer agua en el recipiente de vidrio de 2 l bajo refrigeración de reflujo, alimentación de nitrógeno constante (10 l h<sup>-1</sup>) e índice de revoluciones  $n = 200 \text{ min}^{-1}$ , y temperar el termostato a 45°C.

20 Después se añadieron sucesivamente caprolactama, sal de AH y ácido adípico. A esta disolución se añadió gota a gota el dicycan fundido bajo consideración de la temperatura de la disolución salina, no debiéndose sobrepasar 60°C. Hubo que cerrar el recipiente con un tapón de vidrio, aumentar la temperatura en el termostato a 95°C, y agitar hasta ajuste de la homogeneidad.

Después de dejar la disolución en una placa de secado, la sal precipitó debido al enfriamiento.

25 A continuación se secó en armario de vacío a 50°C hasta un contenido en agua reducido bajo alimentación de nitrógeno constante (400 l h<sup>-1</sup>). A continuación se analizó el residuo, y se comenzó con la condensación previa en el caso de un valor suficientemente reducido ( $w(\text{H}_2\text{O}) < 1 \%$ ).

### Condensación previa

30 Tras su síntesis, las sales se condensan previamente en mini-autoclave en un baño de aceite calentable bajo presión, hasta ajuste de equilibrio, para evitar una precipitación de monómeros y productos de reacción, y por consiguiente para alcanzar pesos moleculares de productos elevados. En este caso se debía procurar que los autoclaves estuvieran cerrados herméticamente, y por consiguiente que los monómeros no se descargaran con el vapor de agua. La condensación previa se llevó a cabo a 220°C.

35 La condensación previa de las sales se llevó a cabo en mini-autoclaves de 24 l, en los que se cargó la sal desecada. Estos son tubos metálicos, que son sellables en ambos extremos mediante cierres de Swagelok. Para el calentamiento de los autoclaves sirvió una cuba de acero, que estaba rodeada de una bolsa aislante para la protección frente a pérdidas de calor, y que se cargó con la aleación de Wood.

40 Tras fusión de la aleación se pudo sumergir los autoclaves en el baño metálico líquido con ayuda de un soporte. Para el ajuste de la temperatura necesaria se emplearon una placa de calefacción, un dispositivo de ebullición de inmersión, un regulador de temperatura y dos termoelementos de camisa simple, que se sumergieron en la aleación fundida junto con el dispositivo de ebullición de inmersión. Para evitar pérdidas de calor hubo que cubrir el baño metálico con lámina de aluminio. La instalación se aseguró mediante una protección de sobrettemperatura en el regulador y mediante un patrón ESTI (ESTI-Apparatebau GmbH, Berlín), que se sumergió en el metal líquido.

45 En el interior del mini-autoclave se introdujo un tubo flexible de teflón para evitar una adherencia del producto a las paredes tras el enfriamiento. Hubo que cerrar un lado del autoclave, y cargar la sal en una guantera barrida con nitrógeno hasta la mitad de volumen de autoclave para la inertización. Después se cerró éste completamente y de manera hermética.

En primer lugar hubo que temperar el baño metálico a 80°C para generar una fusión. A continuación se ajustó la temperatura de reacción necesaria en el regulador. El mini-autoclave se pudo fijar al soporte con ayuda de un alambre, sumergir en el baño metálico, cubriéndose el mismo con lámina de aluminio.

El autoclave se podía retirar de nuevo del metal respectivamente después de 8 horas a 220°C, y enfriar al aire durante 1 minuto. Tras eliminación del alambre se dispuso el mismo en agua en ebullición, para eliminar metal remanente en el lado externo. Para la apertura del autoclave hubo que sumergir en el baño metálico y después aflojar el respectivo cierre. Se extrajo el producto de copoliámida.

#### 5 Temperado de los condensados previos

El objetivo en el último paso de obtención era eliminar completamente el agua de disolución de sales aún presente, y el agua de reacción producida en la policondensación, mediante temperado de los condensados previos en fase sólida a 175°C. De este modo se desplazó el equilibrio al lado de la poliámida, y se obtuvo productos de peso molecular elevado. Después se pudo determinar sus propiedades con ayuda de calorimetría diferencial dinámica. En este caso se secaron los condensados previos, en primer lugar a bajas temperaturas. Para el temperado, y por consiguiente para la eliminación de agua a partir de los condensados previos, se empleó un armario secador en el que se alimentó una corriente de nitrógeno inertizante a través de un rotámetro. Los condensados previos se secaron en primer lugar a temperaturas de 80°C y 120°C durante 72 h respectivamente bajo una alimentación de nitrógeno constante ( $V_B = 400 \text{ l h}^{-1}$ ), y a continuación se temperaron durante 24 h a 175°C. Las propiedades de los productos se reúnen en la tabla 1.

#### Composiciones de copoliámidas

Las diferentes composiciones de copoliámidas de referencia C1 a C5, equivalentes desde el punto de vista estequiométrico, se indican en la tabla 1.

	C1	C2	C3	C4	C5
Substancia	W	W	W	W	W
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Caprolactama	30,4	28,3	32,6	25,4	35,4
Acido adípico	33,5	33,5	33,5	36,3	30,7
Hexametilendiamina	14,9	12,2	17,6	17,1	12,6
Dicycan	21,3	26,0	16,4	21,3	21,3
Pesada según sal					
Capro (A)	30,4	28,3	32,6	25,4	35,4
HMD + ADS (B)	33,5	27,6	39,7	38,5	28,5
D + ADS (C)	36,2	44,2	27,8	36,2	36,2
Componentes en PA					
PA 6	33,1	30,8	35,5	27,9	38,3
PA 66	31,5	26	37,3	36,5	26,6
PA D6	35,4	43,2	27,2	35,7	35,1
T <sub>g</sub> [°C]	88,0	94,0	77,0	84,0	87,0
T <sub>m</sub> [°C]	207,5	212,1	191,6	212,9	207,2



(continuación)

Componentes en PA					
$\Delta H_m$ [J/g]	4,0	3,0	3,0	19,0	4,0
K [%]	1,8	1,3	1,3	8,4	1,8
Componentes en PA					
VZ [ml/g]	155,0	163,0	148,0	150,0	130,0
Amino	92,2	57,7	84,0	62,8	64,3
Carboxilo	61,0	63,0	55,0	64,0	70,0

## Análisis de copoliamidas

## 5 Calorimetría diferencial dinámica

Para la determinación de la temperatura de transición vítrea y fusión, así como de la cristalinidad, hubo que pesar respectivamente 8,5 mg de copoliamida en una pequeña cuba, colocar los mismos con la muestra de referencia (aire) en el horno del calorímetro diferencial, y barrer la célula de medida DSC ( $VB = 50 \text{ ml min}^{-1}$ ) durante 5 minutos. La célula se calentó después a través de un programa de temperatura con una velocidad de calefacción  $\beta = 20 \text{ k min}^{-1}$  a 380°C (copoliámida B), o bien a 280°C (copoliámida A), para eliminar la influencia del historial térmico. Tras enfriamiento del horno con  $\beta = 20 \text{ k min}^{-1}$  a 60°C, hubo que calentar la célula de nuevo con  $\beta = 20 \text{ k min}^{-1}$  a las citadas temperaturas en un segundo ciclo de calefacción, y a continuación hubo que refrigerar la instalación. Las temperaturas finales se mantuvieron constantes durante 5 minutos en cada caso. A partir de los gradientes de curva obtenidos se determinaron la temperatura de transición vítrea  $T_g$  y la temperatura de fusión  $T_m$ , así como la entalpía de fusión  $\Delta H_m$  con ayuda de un programa de valoración.

## C6 (referencia)

Se pesaron 3,055 g de una disolución acuosa de hexametilendiamina (69,96 % en peso), 5,224 g de ácido adípico, 3,651 g de dicycan y 4,181 g de caprolactama en un vaso de precipitados, se situaron los mismos en un autoclave no agitado y se barrió 3 veces con 10 bar de nitrógeno en cada caso. El autoclave se calentó a 280°C y se mantuvo a esta temperatura una sobrepresión de 16 bar durante 2 horas. A continuación se descomprimió el autoclave a presión atmosférica durante 110 minutos, y se llevó a cabo la recondensación durante 120 minutos a la misma temperatura bajo corriente de nitrógeno. El producto extraído se extrajo y se secó con agua.

El polímero transparente, claro, obtenido bajo estas condiciones, con una composición de un 30/30/40 % en peso de componentes PA6/PA66/PAD6, mostraba un índice de viscosidad de 85 a 132 mL/g (0,5 % en peso en ácido sulfúrico concentrado) y una temperatura de transición vítrea entre 77°C y 79°C (DSC, 2ª ciclo refrigerante con 20 K/min). La disolución de un 10 % en peso de terpolímero en una mezcla de disolventes constituida por etanol y agua (80 : 20 % en peso), preparada a temperatura ambiente, era clara y se mostraba estable a temperatura ambiente.

## C7

Se pesaron 2,738 g de una disolución acuosa de hexametilendiamina (69,96 % en peso), 5,314 g de ácido adípico, 4,181 g de dicycan y 3,747 g de caprolactama en un vaso de precipitados, se situaron los mismos en un autoclave no agitado y se barrió 3 veces con 10 bar de nitrógeno en cada caso. El autoclave se calentó a 280°C y se mantuvo a esta temperatura una sobrepresión de 16 bar durante 2 horas. A continuación se descomprimió el autoclave a presión atmosférica durante 110 minutos, y se llevó a cabo la recondensación durante 120 minutos a la misma temperatura bajo corriente de nitrógeno. El producto extraído se extrajo y se secó con agua.

El polímero transparente, claro, obtenido bajo estas condiciones, con una composición de un 27/27/46 % en peso de componentes PA6/PA66/PAD6, mostraba un índice de viscosidad de 84 a 112 mL/g (0,5 % en peso en ácido sulfúrico concentrado) y una temperatura de transición vítrea entre 88°C y 91°C (DSC, 2ª ciclo refrigerante con 20 K/min). La disolución de un 10 % en peso de terpolímero en una mezcla de disolventes constituida por etanol y agua (80 : 20 % en peso), preparada a temperatura ambiente, era clara y se mostraba estable a temperatura ambiente.

40

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Disolución que contiene un terpolímero constituido por los monómeros A, B y C, cuya cantidad total resulta un 100 % en peso,
- 5 a) un 20 a un 30 % en peso de lactamas como componente A,
- b) un 20 a un 27,5 % en peso de cantidades equimolares de ácido adípico y una o varias diaminas alifáticas como componente B,
- c) un 45 a un 55 % en peso de cantidades equimolares de ácido adípico y 4,4'-diaminodieciclohexilmetano (dicycan) como componente C,
- 10 en un sistema disolvente exento de compuestos aromáticos, que contiene
- un 50 a un 100 % en peso de alcohol con 1 a 4 átomos de carbono,
- un 0 a un 50 % en peso de agua, y
- un máximo de un 10 % en peso de otros disolventes exentos de compuestos aromáticos,
- dando por resultado la cantidad total del sistema disolvente un 100 % en peso.
- 15 2.- Disolución según la reivindicación 1, caracterizada porque en el sistema disolvente se presenta un 70 a un 100 % en peso de alcohol con 1 a 4 átomos de carbono, un 0 a un 30 % en peso de agua, y un máximo de un 5 %, preferentemente un máximo de un 2,5 % en peso de otros disolventes exentos de compuestos aromáticos, dando por resultado la cantidad total del sistema disolvente un 100 % en peso.
- 20 3.- Disolución según una de las reivindicaciones 1 o 2, que contiene adicionalmente agentes ignífugos, modificadores de viscosidad, agentes de fluidez, agentes auxiliares filmógenos, agentes adherentes, o mezclas de los mismos.
- 4.- Disolución según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque la lactama del componente A es caprolactama, y la diamina alifática del componente B es una alquilendiamina terminal lineal con 4 a 6 átomos de carbono.
- 5.- Empleo de una disolución según una de las reivindicaciones 1 a 4 para el revestimiento de superficies sólidas.
- 25 6.- Terpolímero constituido por los monómeros de los componentes A, B y C, cuya cantidad total da por resultado un 100 % en peso,
- a. un 20 a un 30 % en peso de lactamas como componente A,
- b. un 20 a un 27,5 % en peso de cantidades equimolares de ácido adípico y una o varias diaminas alifáticas como componente B,
- 30 c. un 45 a un 55 % en peso de cantidades equimolares de ácido adípico y 4,4'-diaminodieciclohexilmetano (dicycan) como componente C.
- 7.- Terpolímero según la reivindicación 6, caracterizado porque la lactama del componente A es caprolactama, y la diamina alifática en el componente B es hexametilendiamina.
- 35 8.- Procedimiento para la obtención de terpolímeros según la reivindicación 6 o 7 mediante reacción de los monómeros de los componentes A, B y C bajo adición de agua a una temperatura en el intervalo de 210 a 290°C, y a una presión en el intervalo de 0,3 a 5 MPa (3 a 50 bar).
- 9.- Empleo de terpolímeros según una de las reivindicaciones 6 o 7 para el revestimiento de superficies sólidas.