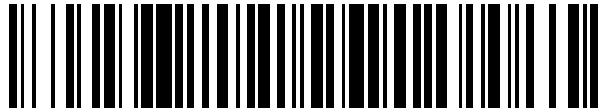


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 629 161**

51 Int. Cl.:

C08G 69/36 (2006.01)

C08G 69/46 (2006.01)

C08G 69/02 (2006.01)

B29B 9/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.04.2011 PCT/EP2011/056409**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.11.2011 WO11134883**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.04.2011 E 11715549 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.04.2017 EP 2563841**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de poliamida**

30 Prioridad:

30.04.2010 FR 1053371

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

07.08.2017

73 Titular/es:

**RHODIA OPERATIONS (100.0%)
40, rue de la Haie Coq
93306 Aubervilliers, FR**

72 Inventor/es:

**DI MARTINO, AUDREY;
CHARBONNEAUX, THIERRY y
THIERRY, JEAN-FRANÇOIS**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 629 161 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 de fabricación de poliamida

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de poliamida.

La invención se refiere más particularmente a un procedimiento de fabricación de poliamida a partir de al menos un diácido y al menos una diamina, que comprende la introducción de lactama al final o después de una etapa de concentración de una solución acuosa de sal de diácido y diamina.

10 Las poliamidas son polímeros que presentan un interés industrial y comercial considerable. Las poliamidas termoplásticas se obtienen por condensación de dos tipos diferentes de monómeros o de un solo tipo de monómeros. Es previsible tener varios monómeros diferentes en un mismo tipo.

15 La invención se aplica a las poliamidas resultantes de dos tipos diferentes de monómeros, como por ejemplo poli(hexametilenadipamida).

Convencionalmente, las poliamidas se preparan a partir de al menos un monómero diácido y al menos un monómero diamina, generalmente en solución en agua.

20 El diácido es un ácido dicarboxílico. El monómero diácido más común es el ácido adípico.

En cuanto al monómero diamina, éste se trata en general de hexametildiamina.

25 Además de ácido adípico (AA) y hexametildiamina (HMDA), las poliamidas pueden resultar de otros monómeros diamina o diácido o incluso monómeros aminoácidos o lactamas (hasta 25 % en moles). Estos otros monómeros pueden modificar por ejemplo el comportamiento de cristalización del polímero final.

30 El procedimiento industrial más extendido de fabricación de poliamida a partir de dos monómeros diferentes, un diácido y una diamina, consiste en formar una sal entre el diácido y la diamina: por ejemplo, adipato de hexametileno diamonio, más conocido con el nombre de "sal N" o sal nylon. Esta sal se aplica en general en solución acuosa. La solución de sal contiene generalmente cantidades estequiométricas de diácidos y diaminas. La solución de esta "sal N", que contiene al menos 40 % en peso de "sal N" se concentra generalmente por evaporación del agua. La poliamida se obtiene por calentamiento, a temperatura y presión elevadas, de esta solución de "sal N" concentrada, para evaporar el agua y activar la reacción de polimerización, mientras se mantiene el medio en estado líquido.

35 Después de la concentración, la solución de "sal N" contiene en general entre 55 y 90 % en peso de sal.

40 Durante la fase de polimerización por calentamiento a temperatura y presión elevadas de la solución, el agua está aún presente en esta solución, de modo que el agua generada por la reacción de polimerización se elimina.

45 Cuando se fabrica una poliamida a partir de dos monómeros diferentes, un diácido y una diamina, y cuando se desea asimismo introducir comonómeros de lactamas, especialmente en grandes cantidades, se sabe que hay que añadirlos a una mezcla con sal de diácido y diamina de partida, antes del inicio del procedimiento de fabricación de poliamida. De hecho, se sabe que hay que mezclar estos comonómeros de lactamas a la solución de sal N por ejemplo, antes de la etapa de concentración de esta solución.

50 No obstante, la lactama, así añadida a la mezcla con la sal de diácido y diamina de partida, se puede preparar con el agua evaporada durante la etapa de concentración de la solución de monómeros, debido a su volatilidad. Esta preparación genera pérdidas de lactama.

55 Para compensar estas pérdidas, es necesario introducir el comonómero de lactama en exceso respecto a la cantidad de unidades monómeras resultantes del comonómero de lactama deseado en la poliamida final; ya que una parte de estos comonómeros introducida al inicio se perderá durante la etapa de concentración de la solución de monómeros.

Estas pérdidas de lactama son más elevadas en valor absoluto que la cantidad deseada de unidades monómeras resultantes del comonómero de lactama en la poliamida final elevada.

En consecuencia, el exceso de comonómeros a aplicar antes del inicio del procedimiento, para compensar estas pérdidas elevadas, será también más elevado en valor absoluto.

60 Esto hace que el procedimiento sea complejo y no razonable económicamente desde el punto de vista de las materias primas. Además, los efluentes que comprenden lactama se generan durante la etapa de concentración de la solución de monómeros, y la gestión de estos efluentes es vinculante.

65 Por tanto, se buscan soluciones a este problema de pérdidas de lactama, que se plantea más particularmente para la obtención de poliamidas a partir de diácidos y diaminas, en los que se desea introducir cantidades elevadas de comonómeros de lactamas.

Para resolver este problema, la invención propone un procedimiento de fabricación de poliamida a partir de al menos un diácido, al menos una diamina y al menos una lactama, que comprende las siguientes etapas:

- 5 a) concentración, por evaporación de agua, de una solución acuosa de sal de diácido y diamina obtenida por mezcla de al menos un diácido y al menos una diamina
- b) polimerización, bajo presión, de la solución acuosa concentrada
- c) reducción en la presión del medio de polimerización para eliminar el agua residual por evaporación
- 10 d) mantenimiento opcional a temperatura del polímero, a presión atmosférica o reducida, para obtener el grado de polimerización deseado
- e) formación opcional del polímero obtenido,

caracterizado por que la lactama se introduce en la solución o el medio de polimerización al final de la etapa a) o después de la etapa a);

15 y por que la proporción de unidades monómeras resultantes de lactama en el polímero final, en peso con respecto al peso del polímero final, está comprendido entre 3 y 20 %. Esta proporción está comprendida preferentemente entre 5 y 20 %, incluso más preferentemente está comprendida entre 10 y 15 %.

20 Este procedimiento, según el cual se introduce la lactama al final o después de la etapa a) de concentración de la solución de monómeros, permite limitar o incluso suprimir el problema de las pérdidas de lactama durante esta etapa, que existía en los procedimientos precedentes. Esto hace que el procedimiento sea más simple y más económico como se ha indicado anteriormente.

25 Por "peso de polímero final" se entiende el peso total de las unidades monómeras que constituyen la cadena polimérica. Las unidades monómeras que constituyen la cadena polimérica pueden ser por ejemplo las unidades diácidas carboxílicas, las unidades diaminas, las unidades aminoácidas.

Por "al final de la etapa a)" se entiende "cuando se ha evaporado más del 50 % en peso, preferentemente al menos 80 % en peso, de agua que se desea evaporar durante la etapa a)".

30 En el sentido de la presente invención, para obtener una poliamida a partir de al menos un diácido, al menos una diamina y al menos una lactama cuya fracción de unidades monómeras resultante de lactama en el polímero final en peso con respecto al peso del polímero final (Y lactama), está comprendido entre 0,03 y 0,2 (es decir, una proporción entre 3 y 20 %), la cantidad másica de lactama a introducir (Q_{intro lactama}) se calcula de la siguiente forma general:

$$35 \quad Q_{\text{intro lactama}} = Q_{\text{th lactama}} + Q_{\text{pérdidas de lactama}}$$

con

$$40 \quad Q_{\text{th lactama}} = m_{\text{PA}} \times Y_{\text{lactama}}$$

m_{PA} = masa de poliamida a producir

Y_{lactama} = fracción másica de unidades monómeras resultantes de lactama en el polímero final

45 Q_{pérdidas de lactama} corresponden a las pérdidas relacionadas con el procedimiento, especialmente con la evaporación de la lactama en las fases de eliminación del agua de la solución de sal y el agua producida por la reacción de policondensación del diácido (o diácidos) y de la diamina (o diaminas). Esta cantidad puede por ejemplo determinarse por un ensayo cromatográfico de la lactama en este agua, recuperada después de la condensación. La cantidad exacta de lactama a introducir se puede ajustar por tanto para obtener la fracción deseada, Y_{lactama}, de unidades monómeras resultantes de lactama en el polímero final.

50 En lo que respecta a la cantidad de sal de diácido y diamina introducida, Q_{intro sal}, con respecto a m_{PA}, Y_{sal}, M_{PA sal} y M_{sal}, estas dos últimas cantidades son respectivamente la masa molar de las unidades monómeras resultantes de la sal de diácido y diamina y la masa molar de la sal de diácido y diamina, se efectúa el siguiente cálculo:

$$55 \quad Q_{\text{intro sal}} = (m_{\text{PA}} \times Y_{\text{sal}} \times M_{\text{sal}}) / (M_{\text{PA sal}} \times F_{\text{sal}})$$

m_{PA} = masa de poliamida a producir

Y_{sal} = fracción másica de unidades monómeras resultantes de la sal en el polímero final,

F_{sal} = fracción másica de sal en la solución acuosa

60 Ventajosamente, la lactama se introduce antes de la etapa opcional d) que es una etapa de acabado. Así, el copolímero se prepara en buenas condiciones. La lactama puede introducirse por ejemplo en el inicio de la etapa c) de reducción en la presión.

La solución de sal de diácido y diamina se fabrica según un procedimiento conocido por los expertos en la materia. Se puede preparar por adición del diácido, en particular ácido adípico, en la diamina, en particular hexametildiamina, o viceversa, en un medio acuoso, disipando o no el calor producido por la reacción de neutralización.

5 Ventajosamente, la solución acuosa de sal de diácido y diamina, antes de su concentración según la etapa a), no comprende lactama.

10 La etapa a) de concentración del procedimiento de la invención se aplica generalmente en un "evaporador", aparato conocido por los expertos en la materia. Puede tratarse por ejemplo de un evaporador estático con intercambiador térmico interno de tipo serpentín, de un evaporador con un bucle de recirculación en el intercambiador externo, etc.

15 La solución, durante la etapa a), se mantiene ventajosamente en agitación. Esto permite una buena homogeneización de la solución. Los medios de agitación son los medios conocidos por los expertos en la materia; puede tratarse por ejemplo de una agitación mecánica o de una recirculación por bomba o por termosifón.

La solución introducida en la etapa a) puede ser una solución precalentada.

20 La solución de sal se mantiene ventajosamente, en la etapa a), a una temperatura y a una presión suficientes para mantener el medio en estado líquido y evitar cualquier aparición de fase sólida.

La concentración ponderal de sal de la solución acuosa de sal de diácido y de diamina, antes de la etapa a), puede variar de 40 a 70 %. Está comprendida ventajosamente entre 50 y 70 %.

25 Por concentración ponderal de sal de la solución acuosa, se entiende concentración ponderal en el agua de las especies disueltas.

30 Por especies disueltas, se debe comprender el conjunto de especies diácidas y diaminas presentes en el medio en forma libre o ionizada (sal) o similares, al margen de la lactama opcionalmente presente.

35 La etapa a) de concentración se realiza preferentemente manteniendo la solución en atmósfera exenta de oxígeno, a fin de evitar cualquier contacto de la solución con el oxígeno. Esto se realiza por ejemplo mediante la aplicación en el procedimiento de la invención de una sal exenta de oxígeno disuelto, o mediante la aplicación de una atmósfera de gas inerte o vapor de agua generado por la ebullición de la solución.

La concentración ponderal de sal de la solución acuosa de sal de diácido y diamina, después de la etapa a), está comprendida preferentemente entre 55 y 90 %.

40 El aumento de la concentración ponderal de sal de la solución acuosa de sal de diácido y diamina durante la etapa a) de concentración es preferentemente de 10 a 50 %, especialmente de 15 a 40 % (expresado como valor absoluto de concentración ponderal de sal en la solución acuosa).

45 Según un modo de realización particular del procedimiento de la invención, la lactama se introduce antes de la etapa b) de polimerización bajo presión.

La mezcla resultante de la etapa a) se transfiere preferentemente desde el evaporador a un recipiente de reacción en el que se produce la etapa b) de polimerización con eliminación de agua.

50 La lactama puede por ejemplo introducirse en el evaporador al final de la etapa a) de concentración; en el evaporador cuando la etapa a) de concentración se ha completado y antes de que la mezcla resultante de la etapa a) se transfiera desde el evaporador al recipiente de reacción; o durante la transferencia de la mezcla resultante de la etapa a) del evaporador al recipiente de reacción.

55 Las etapas b) a d) se aplican preferentemente en un aparato o una pluralidad de máquinas sucesivas que aseguran las funciones de polimerización, reducción en la presión y acabado, según las condiciones habituales del procedimiento de policondensación. En particular, la etapa b) se aplica en un "polimerizador". El "polimerizador" puede ser un autoclave o un reactor continuo. El evaporador puede suministrar varios "polimerizadores".

60 La etapa b) de polimerización consiste en una policondensación bajo presión. La presión durante esta etapa b) está comprendida generalmente entre 1, 5 y 2,5 MPa.

La etapa c) de reducción en la presión consiste en una descompresión del medio de polimerización para eliminar el agua residual por evaporación.

Según la etapa d), la poliamida puede mantenerse después durante un tiempo determinado a una temperatura de polimerización bajo presión atmosférica o reducida para obtener el grado de polimerización deseado. La etapa d) se denomina acabado.

5 Estas etapas son conocidas por los expertos en la materia y son las utilizadas en los procedimientos industriales convencionales de fabricación de poliamida a partir de una solución acuosa de sal de diácido y de diamina.

Ventajosamente, los aparatos del procedimiento de la invención están equipados con un aislamiento térmico para limitar los intercambios térmicos con el medio exterior y limitar así la pérdida de calor.

10 El procedimiento de la invención puede ser continuo o discontinuo.

El procedimiento de la invención puede utilizarse para la fabricación de poli(hexametilenadipamida) a partir de ácido adípico como monómero diácido y hexametilendiamina como monómero diamina.

15 Como monómero diácido, además de ácido adípico, se puede citar también los ácidos glutárico, subérico, sebácico, dodecanodioico, isoftálico, tereftálico, azelaico, pimélico, naftalendicarboxílico, 5-sulfoisoftálico, por ejemplo. Es posible utilizar una mezcla de varios monómeros diácidos.

20 Ventajosamente, el monómero diácido comprende al menos 80 % en moles de ácido adípico.

Como monómero diamina, además de hexametilendiamina, se puede también citar heptametilendiamina, tetrametilendiamina, pentametilendiamina, octametilendiamina, nonametilendiamina, decametilendiamina, 2-metilpentametilendiamina, undecametilendiamina, dodecametilendiamina, xililendiamina, isoforondiamina. Es posible utilizar una mezcla de varios monómeros diaminas.

25

Ventajosamente, el monómero diamina comprende al menos 80 % en moles de hexametilendiamina.

Como comonómero de lactama, además de caprolactama, se puede citar, dodecanolactama, butirolactama, valerolactama y undecanolactama. Es posible utilizar una mezcla de varios comonómeros de lactamas.

30

Ventajosamente, el comonómero de lactama comprende al menos 80 % en moles de caprolactama.

El comonómero de lactama se introduce generalmente en forma de solución acuosa o en forma fundida. Ventajosamente, la solución acuosa de lactama comprende entre 60 y 80 % en peso de lactama.

35

Otros comonómeros pueden introducirse en el procedimiento de la invención. Se puede citar a modo de ejemplo ácido 6-aminohexanoico, ácido 5-aminopentanoico, ácido 7-aminoheptanoico, ácido 11-aminoundecanoico.

40 Los aditivos pueden introducirse en el procedimiento de la invención. Se puede citar a modo de ejemplos aditivos de nucleantes como talco, matificantes como dióxido de titanio o sulfuro de cinc, estabilizantes térmicos o luminosos, agentes bioactivos, agentes antiincrustantes, catalizadores, limitadores de cadena, etc. Estos aditivos se conocen por los expertos en la materia. Esta lista no es exhaustiva.

45 El polímero se extruye o se forma en general a continuación según la etapa e) del procedimiento de la invención.

Según un modo de realización particular del procedimiento de la invención, el polímero se forma en gránulos.

Estos gránulos se post-condensan opcionalmente según un método conocido por los expertos en la materia.

50 Estos gránulos se utilizan entonces en un gran número de aplicaciones, principalmente en la fabricación de hilos, fibras o filamentos, o para la formación de artículos por moldeo, inyección, extrusión. Se pueden utilizar especialmente en el campo de los plásticos técnicos, generalmente después de una etapa de formulación.

55 Otros detalles o ventajas de la invención resultarán más evidentes a la vista de los ejemplos dados a continuación.

Ejemplos

60 Las concentraciones de antiespumante y caprolactama cargadas se expresan respectivamente en ppm y en % másico para respectivamente 10^6 y 100 partes de solución de sal N al 52 % aplicada. La masa de solución de sal N aplicada en el ejemplo comparativo A y en el ejemplo 1 es la misma; incluso las cantidades de solución de sal N aplicadas por unidad de tiempo en el ejemplo comparativo B y en el ejemplo 2 son las mismas.

Ejemplo comparativo A - adición de caprolactama antes de la etapa de concentración en un procedimiento discontinuo

Una poliamida 6,6/6 se prepara a partir de una solución acuosa de sal N al 52 % en peso cargada en un evaporador calentado por medio de un serpentín interno y de una camisa externa, con 11,8 ppm de antiespumante y 6,9 % en peso de caprolactama en forma de una solución acuosa (75 % en peso de caprolactama). La solución se calienta hasta 130 °C bajo una presión absoluta de 0,15 MPa. Al final de la evaporación, la concentración de la solución es de 78 % en peso. Esta solución se calienta hasta 160 °C sin evaporación (fase de sobrecalentamiento). La solución se transfiere a continuación a un autoclave. El autoclave se calienta a fin de lograr una presión autógena de 1,75 MPa. Esta presión se regula a continuación a 1,75 MPa. La fase de polimerización bajo presión dura 65 min, a continuación, la presión se reduce gradualmente hasta presión atmosférica. El reactor se mantiene bajo presión reducida durante 20 minutos y la temperatura alcanzada por la masa de reacción al final de esta etapa es de 272 °C. El reactor se somete entonces a presión de nitrógeno comprendida entre 0,3 y 0,4 MPa con el fin de poder extruir el polímero en forma de barras, enfriadas en agua y cortadas para obtener gránulos.

La poliamida 6,6/6 obtenida tiene una viscosidad relativa de 50 medida en ácido fórmico al 90 % a una concentración de 8,4 % en peso, y una temperatura de fusión de 240 °C, que corresponde a una composición de copolímero 66/6 de 88/12 (% en peso).

Ejemplo 1 - adición de caprolactama después de la etapa a) de concentración en un procedimiento discontinuo

Una poliamida 6,6/6 se prepara a partir de una solución acuosa de sal N al 52 % en peso cargada en un evaporador calentado por medio de un serpentín interno y de una camisa externa, con 11,5 ppm de antiespumante y 6,9 %. La solución se calienta hasta 130 °C bajo una presión absoluta de 0,15 MPa. Al final de la evaporación, la concentración de la solución es de 78 % en peso. Durante la fase de sobrecalentamiento (calentamiento hasta 160 °C sin evaporación), cuando la temperatura alcanza 150 °C, se añade a la solución 6,5 % en peso de caprolactoma en forma de una solución acuosa (solución acuosa idéntica a la del ejemplo A comparativo). Esta solución se calienta entonces hasta 160 °C antes de ser transferida al autoclave. El autoclave se calienta a fin de lograr una presión autógena de 1,75 MPa. Esta presión se regula a continuación a 1,75 MPa. La fase de polimerización bajo presión dura 65 min, a continuación, la presión se reduce gradualmente hasta presión atmosférica. El reactor se mantiene bajo presión reducida durante 20 minutos y la temperatura alcanzada por la masa de reacción al final de esta etapa es de 272 °C. El reactor se somete entonces a presión de nitrógeno comprendida entre 0,3 y 0,4 MPa con el fin de poder extruir el polímero en forma de barras, enfriadas en agua y cortadas para obtener gránulos.

La poliamida 6,6/6 obtenida tiene una viscosidad relativa de 50 medida en ácido fórmico al 90 % a una concentración de 8,4 % en peso, y una temperatura de fusión de 240 °C, que corresponde a una composición de copolímero 66/6 de 88/12 (% en peso).

El ejemplo 1 comparado con el ejemplo comparativo A muestra que para obtener una copoliamida que tiene una proporción dada de unidades resultantes de caprolactama, se aplica una menor cantidad de caprolactama en el caso del procedimiento discontinuo de la invención (introducción de lactama después de la etapa de concentración) que en el caso de un procedimiento discontinuo, tal como el que se describe en la técnica anterior (introducción de lactama antes de la etapa de concentración), éste se debe principalmente a las pérdidas de caprolactama generadas durante la etapa de concentración en el caso del procedimiento de la técnica anterior. De hecho, el procedimiento según el ejemplo 1 permite dividir por 2 las pérdidas de caprolactama, como se muestra por el cálculo a continuación:

Para obtener 100 kg de una copoliamida 66/6 de composición PA66: 88/PA6: 12 y cuando no hay pérdida de caprolactama, se debe introducir:

$$\text{- cantidad de sal N al 52 \% } (88 \times 262,35) / (226,32 \times 0,52) = 196,2 \text{ kg}$$

262,35 es la masa molar de sal N

226,32 es la masa molar de una unidad de PA66

0,52 es la fracción másica de sal N en la solución

$$\text{- cantidad de caprolactama: } 12 \text{ kg,}$$

es un porcentaje en peso de caprolactama de $12/196,2 = 6,12 \%$

en el ejemplo comparativo A, se tuvo que introducir 6,9 % de caprolactama, 0,78 % de pérdidas.

en el ejemplo 1, se tuvo que introducir 6,5 % de caprolactama, 0,38 % de pérdidas.

Por consiguiente, las pérdidas de caprolactama se dividen por $0,78/0,38 \approx 2$.

Ejemplo comparativo B - adición de caprolactama antes de la etapa de concentración en un procedimiento continuo

Una poliamida 6,6/6 se prepara a partir de una solución acuosa de sal N al 52 % en peso, que se mezcla previamente en un tanque agitado con 2 ppm de antiespumante y 1,30 % en peso de caprolactama en forma fundida. Esta mezcla se suministra a un evaporador calentado por medio de un serpentín interno, en el que se calienta hasta 113,5 °C bajo una presión absoluta de 0,116 MPa. Al final de la evaporación, la concentración de la solución es de 66 % en peso. A continuación, esta solución se calienta a través de un fluido transmisor de calor hasta 215 °C por paso a través de un intercambiador tubular. La solución se suministra entonces a un reactor de eje horizontal parcialmente lleno, en el que se calienta hasta 250 °C bajo presión autógena regulada a 1,85 MPa por eliminación de vapor de agua a través de una válvula de control. El tiempo de residencia en este reactor horizontal es de 60 min. La reacción de policondensación se efectúa y forma un prepolímero. Este prepolímero se envía entonces a una caldera de vaporización rápida y se calienta hasta 280 °C al mismo tiempo que la presión se reduce hasta presión atmosférica. Se forma una mezcla de prepolímero y de vapor de agua que se dirige hacia una unidad de acabado horizontal en la que se produce la separación de vapor y de prepolímero y en la que la reacción continúa. Esta unidad de acabado se agita y se calienta hasta 280 °C por un fluido de transmisión de calor. Una bomba de engranajes transfiere entonces el polímero a un bloque matriz. Las barras que salen de la matriz se enfrían y cortan a través de un sistema de granulación. La poliamida 6,6/6 obtenida tiene una viscosidad relativa de 41 medida en ácido fórmico al 90 % a una concentración de 8,4 % en peso, y una temperatura de fusión de 257,5 °C, que corresponde a una composición de copolímero 66/6 de 97,5/2,5 (% en peso).

Ejemplo comparativo 2 - adición de caprolactama después de la etapa a) de concentración en un procedimiento continuo

Una poliamida 6,6/6 se prepara a partir de una solución acuosa de sal N al 52 % en peso, que se mezcla previamente en un tanque agitado con 2 ppm de antiespumante. Esta mezcla se suministra a un evaporador calentado por medio de un serpentín interno, en el que se calienta hasta 113,5 °C bajo una presión absoluta de 0,116 MPa. Al final de la evaporación, la concentración de la solución es de 66 % en peso. En la línea de transferencia aguas abajo del evaporador, se mezcla 1,19 % en peso de caprolactama en forma fundida a la solución de sal N concentrada. Esta mezcla se calienta a continuación por medio de un fluido de transmisión de calor hasta 215 °C por paso a través de un intercambiador tubular. La solución se suministra entonces a un reactor de eje horizontal parcialmente lleno, en el que se calienta hasta 250 °C bajo presión autógena regulada a 1,85 MPa por eliminación de vapor de agua a través de una válvula de control. El tiempo de residencia en este reactor horizontal es de 60 min. La reacción de policondensación se efectúa y forma un prepolímero. Este prepolímero se envía entonces a una caldera de vaporización rápida y se calienta hasta 280 °C al mismo tiempo que la presión se reduce hasta presión atmosférica. Se forma una mezcla de prepolímero y de vapor de agua que se dirige hacia una unidad de acabado horizontal en la que se produce la separación de vapor y de prepolímero y en la que la reacción continúa.

Esta unidad de acabado se agita y se calienta hasta 280 °C por un fluido de transmisión de calor. Una bomba de engranajes transfiere entonces el polímero a un bloque matriz. Las barras que salen de la matriz se enfrían y cortan a través de un sistema de granulación.

La poliamida 6,6/6 obtenida tiene una viscosidad relativa de 41 medida en ácido fórmico al 90 % a una concentración de 8,4 % en peso, y una temperatura de fusión de 257,5 °C, que corresponde a una composición de copolímero 66/6 de 97,5/2,5 (% en peso).

El ejemplo 2 comparado con el ejemplo comparativo B muestra que para obtener una copoliamida que tiene una proporción dada de unidades resultantes de caprolactama, se aplica una menor cantidad de caprolactama en el caso del procedimiento continuo de la invención (introducción de lactama después de la etapa de concentración) que en el caso de un procedimiento continuo, tal como el que se describe en la técnica anterior (introducción de lactama antes de la etapa de concentración), éste se debe principalmente a las pérdidas de caprolactama generadas durante la etapa de concentración en el caso del procedimiento de la técnica anterior.

De hecho, el procedimiento según el ejemplo 2 permite dividir por 3,75 las pérdidas de caprolactama, como se muestra por el cálculo a continuación:

Para obtener 100 kg de una copoliamida 66/6 de composición PA66: 97,5/PA6: 2,5 y cuando no hay pérdida de caprolactama, se debe introducir:

- cantidad de sal N al 52 % $(97,5 \text{ partes} \times 262,35) / (226,32 \times 0,52) = 217,35 \text{ kg}$

262,35 es la masa molar de sal N
226,32 es la masa molar de una unidad de PA66
0,52 es la fracción másica de sal N en la solución

- cantidad de caprolactama: 2,5 kg,

es un porcentaje en peso de caprolactama de $2,5 / 217,35 = 1,15 \%$

ES 2 629 161 T3

en el ejemplo comparativo B, se tuvo que introducir 1,30 % de caprolactama, 0,15 % de pérdidas.
en el ejemplo 2, se tuvo que introducir 1,19 % de caprolactama, 0,04 % de pérdidas.

Por consiguiente, las pérdidas de caprolactama se dividen por $0,15/0,04 = 3,75$.

5

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de poliamida a partir de al menos un diácido, al menos una diamina y al menos una lactama, que comprende las siguientes etapas:
- 5
- a) concentración, por evaporación de agua, de una solución acuosa de sal de diácido y diamina obtenida por mezcla de al menos un diácido y al menos una diamina
 - b) polimerización, bajo presión, de la solución acuosa concentrada
 - c) reducción en la presión del medio de polimerización para eliminar el agua residual por evaporación
 - 10 d) mantenimiento opcional del polímero a temperatura, a presión atmosférica o reducida, para obtener el grado de polimerización deseado
 - e) formación opcional del polímero obtenido, caracterizado por que la lactama se introduce en la solución o el medio de polimerización al final de la etapa a) o después de la etapa a);
- 15 y por que la proporción de unidades monómeras resultantes de la lactama en el polímero final, en peso con respecto al peso del polímero final, está comprendido entre 3 y 20 %.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la lactama se introduce antes de la etapa d).
- 20 3. Procedimiento de la reivindicación 2, caracterizado por que la lactama se introduce antes de la etapa b).
4. Procedimiento de la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la solución acuosa de sal de diácido y diamina, antes de su concentración según la etapa a), no comprende lactama.
- 25 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la concentración ponderal de sal en la solución acuosa de sal de diácido y diamina, antes de la etapa a), está comprendida entre 40 y 70 %.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la concentración ponderal de sal en la solución acuosa de sal de diácido y diamina después de la etapa a), está comprendida entre 55 y 90 %.
- 30 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la mezcla obtenida al finalizar la etapa a) se transfiere a al menos un reactor de polimerización.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que durante la etapa e), el polímero obtenido se pone en forma de gránulos.
- 35 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que los monómeros diácidos se seleccionan entre el listado que comprende los ácidos adípico, glutárico, subérico, sebácico, dodecanodioico, isoftálico, tereftálico, azelaico, pimélico, naftalendicarboxílico, 5-sulfoisofáltico.
- 40 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que los monómeros diaminas se seleccionan entre el listado que comprende hexametildiamina, heptametildiamina, tetrametildiamina, pentametildiamina, octametildiamina, nonametildiamina, decametildiamina, 2-metilpentametildiamina, undecametilendiamina, dodecametilendiamina, xililendiamina, isoforondiamina.
- 45 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que los monómeros de lactamas se seleccionan entre el listado que comprende caprolactama, dodecanolactama, butirolactama, valerolactama y undecanolactama.
- 50 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el monómero diácido comprende al menos 80 % en moles de ácido adípico.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el monómero diamina comprende al menos 80 % en moles de hexametildiamina.
- 55 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el comonómero de lactama comprende al menos 80 % en moles de caprolactama.
- 60 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la proporción de unidades monómeras resultantes de la lactama en el polímero final, en peso con respecto al peso del polímero final, está comprendido entre 10 y 15 %.