

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 632 205**

51 Int. Cl.:

**C08G 69/36** (2006.01)

**B01D 1/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.12.2009 PCT/EP2009/066692**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.06.2010 WO10066769**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.12.2009 E 09765113 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.04.2017 EP 2376557**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación continua de copoliámidas a partir de lactamas y de sales diaminas y ácidos dicarboxílicos**

30 Prioridad:

**12.12.2008 EP 08171542**

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

**11.09.2017**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**PLACHETTA, CHRISTOPH;  
GERSTLAUER, ACHIM;  
LANG, REINHARD;  
SAUER, THOMAS y  
BECKER, JENS**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 632 205 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 para la fabricación continua de copoliamidas a partir de lactamas y de sales diaminas y ácidos dicarboxílicos.

5 A partir del documento DD 110 507 se conoce un procedimiento para la fabricación de copoliamidas a partir de caprolactama y sales de diaminas y ácidos dicarboxílicos, por ejemplo sal AH, en el cual se alimenta un tubo VK desde arriba con caprolactama, sal AH y agua y en la parte inferior se extrae la correspondiente copoliamida. El procedimiento tiene como desventaja que con los vapores que escapan en la parte superior del tubo VK, se descargan diaminas y se pierden. Además, el procedimiento tiene como desventaja que el agua liberada con la solución suministrada de sal AH, perjudica notablemente una conducción precisa de temperatura en la cabeza del tubo VK.

10 Para evitar estas desventajas, en el documento EP-A-0 393 546 se describió un procedimiento continuo para la fabricación de copoliamidas a partir de caprolactama y sales de diaminas y ácidos dicarboxílicos, en el cual se conducen desde arriba hacia abajo caprolactama junto con compuestos que forman poliamida a partir de ácidos dicarboxílicos y diaminas, mediante un tubo vertical de polimerización, a temperaturas que forman poliamida bajo presión elevada y con simultánea evaporación de agua, a través de una zona tubular de condensación previa. Al respecto se forman una fase de vapor y un prepolímero a una temperatura por encima del punto de fusión del prepolímero. La fase de vapor es separada del prepolímero fundido y conducida a una columna, en la cual se separan el vapor de agua y una solución acuosa de diamina y se recicla a la polimerización la solución acuosa que contiene diaminas. A continuación se mezcla el prepolímero fundido con caprolactama fundida, y se conduce la mezcla de polimerizado previo y caprolactama, desde arriba hacia abajo a través de un tubo vertical de polimerización, para obtener así una copoliamida.

15 La desventaja de este procedimiento consiste en que el prepolímero de la zona previa de condensación ya consiste en bloques de diaminas y ácidos dicarboxílicos condensados de bajo peso molecular, que también en la subsiguiente polimerización con caprolactama se conservan aún como bloques. Ya no tiene lugar una mejor distribución aleatoria de los componentes. Se requiere entonces así más sal de diaminas y ácidos dicarboxílicos, para alcanzar el punto deseado de fusión del copolímero. Además, los copolímeros así fabricados tienden más a la coloración.

20 Por ello, es objetivo de la presente invención poner a disposición un procedimiento continuo para la fabricación de copoliamidas a partir de lactamas (en particular caprolactama) y sales de diaminas y ácidos dicarboxílicos, en el cual se mejore la distribución aleatoria de los elementos constituyentes de monómero.

Este objetivo es logrado mediante un procedimiento para la fabricación continua de copoliamidas a partir de lactamas y sales de diaminas y ácidos dicarboxílicos, en el cual se conducen lactamas junto con sales de diaminas y ácidos dicarboxílicos, desde arriba hacia abajo a través de un tubo vertical de polimerización, a temperaturas que forman poliamida, caracterizado porque

35 a) se mezcla intensamente una solución acuosa de lactamas con sales de diaminas y ácidos dicarboxílicos bajo presión elevada, que es mayor a la presión de vapor de la mezcla que surge, en un aparato de mezcla a una temperatura de 80 a 300°C,

40 b) la mezcla así obtenida alimenta un evaporador de tubo helicoidal, en el cual a una temperatura de 140 a 300°C se forma una fase líquida y una fase de vapor, en el que en la mezcla antes del tubo helicoidal dado el caso se introduce aún una corriente de vapor de agua y/o gas inerte y en el paso de la mezcla a través del tubo helicoidal ocurre una reducción de presión hasta aproximadamente la presión atmosférica,

c) se separa la fase de vapor formada en la etapa b) de la fase líquida y en una columna se separan en vapor de agua y en componentes orgánicos que contienen diaminas, ácidos dicarboxílicos y lactamas y se reciclan los componentes orgánicos a la polimerización en la etapa d),

45 d) se mezcla de arriba hacia abajo la fase líquida del tubo helicoidal de la etapa b) con los componentes orgánicos de la etapa c), se conduce mediante un tubo vertical de polimerización, a temperaturas que forman poliamida y se obtiene una copoliamida,

50 en el que la fase de vapor que se forma de la mezcla por el paso del tubo helicoidal, es separada de la fase líquida en la cabeza del tubo vertical de polimerización y en una columna se separa la fase de vapor de la cabeza del tubo de polimerización, en vapor de agua y una fase orgánica que contiene diaminas, ácidos dicarboxílicos y lactamas y se recicla la fase orgánica a la cabeza del tubo vertical de polimerización.

El procedimiento de acuerdo con la invención tiene como ventaja que entrega copoliamidas cuyos elementos estructurales de comonómero están distribuidos de manera claramente más aleatoria en la cadena de polímero, de

lo que es posible según procedimientos conocidos. Mediante ello puede reducirse la fracción de sales de diaminas y ácidos dicarboxílicos, en comparación con los métodos convencionales.

Además, el procedimiento novedoso tiene como ventaja que las copoliámidas así fabricadas se distinguen por propiedades mejoradas de producto (por ejemplo menor color propio).

5 El uso de evaporadores de tubo helicoidal en la fabricación y procesamiento de polímeros es de por sí conocido. El documento WO 2008/049786 describe el uso de evaporadores de tubo helicoidal en la fabricación de poliámidas. Al respecto, los evaporadores de tubo helicoidal son usados para la concentración de soluciones acuosas de extracto de la extracción de poliámidas a base de Polyamid-6.

10 El documento FR-A-2 914 308 describe el uso de un evaporador de tubos helicoidales en la fabricación de poliámida. En el procedimiento allí descrito la policondensación ocurre en gran parte en un tubo helicoidal, el cual está seguido por una cámara de evaporación para la separación de componentes gaseosos y por un subsiguiente reactor de tubos. En el evaporador de tubo helicoidal, la presión a la salida del evaporador de tubo helicoidal es mayor a la presión atmosférica, preferiblemente mayor a 0,5 MPa, de modo particular preferiblemente mayor a 1,0 MPa. Además, la descarga del evaporador de tubo helicoidal alimenta un dispositivo, en el cual se elimina al menos una parte de la fracción de vapor. En esta cámara se separa la fase de vapor de la fase líquida, la cual se decanta en el fondo. Al respecto, así mismo se opera la cámara a presión más alta que la presión atmosférica, preferiblemente entre 0,5 y 2,5 MPa.

15 Justo después de esta etapa, sigue un reactor de tubos, el cual debería servir para la generación de presión (etapa 3). Debería ocurrir una reducción no adiabática de presión, de modo que se obtiene una presión cercana a la presión atmosférica.

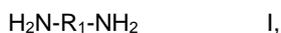
20 El documento EP-B-1 113 848 se refiere a un procedimiento para la evaporación de soluciones de polímero de polímeros termoplásticos. Al respecto, se concentran soluciones de polímero con una cantidad de polímero de 5 a 20 % en peso, en una secuencia de evaporador de serpentín conectado en serie con intercambiadores de calor de haz de tubos conectados en serie con separador.

25 El documento EP-B-1 173 264 se refiere a un procedimiento y un dispositivo para la evaporación de soluciones de polímeros de polímeros termoplásticos. Así mismo, se concentra una solución de polímero con una cantidad de polímero de 5 a 20 % en peso, en una secuencia de evaporador de serpentín conectado en serie con separador y a continuación con intercambiadores de calor de haz de tubos conectados en serie con separador.

30 El documento EP-B-1 007 582 se refiere a procedimientos para la fabricación de polímeros previos de poliámida, en los cuales se ejecuta una polimerización previa en presencia de una fase de vapor que fluye.

De acuerdo con la invención, se usan como componentes de lactama, preferiblemente aquellas con 6 a 12 miembros de anillo como por ejemplo valerolactama, caprolactama, enantolactama, caprillactama o laurillactama, preferiblemente caprolactama, así como sus mezclas.

35 De acuerdo con la invención, se usan como componentes de copoliámida, sales de cantidades preferiblemente equimolares de diaminas y ácidos dicarboxílicos en solución acuosa. Las diaminas preferidas tienen la fórmula I



40 en la cual R<sub>1</sub> denomina un radical alquileo con 4 a 16 átomos de carbono, en particular 4 a 8 átomos de carbono, el cual puede exhibir un radical cicloalquilo o un radical fenilo 1,3- o 1,4. Son compuestos adecuados por ejemplo 1,4-diaminobutano, hexametilendiamina, octametilendiamina, decametilendiamina, o 1,3-fenilendiamina o 1,4-fenilendiamina. Han alcanzado particular importancia técnica las diaminas de la fórmula I, en las cuales R<sup>1</sup> denomina un radical alquileo de cadena recta con 4 a 8 átomos de carbono. Ha alcanzado particular importancia técnica la hexametilendiamina.

Los ácidos dicarboxílicos preferidos tienen la fórmula II



45 en la cual R<sub>2</sub> define un radical alquileo con 4 a 12 átomos de carbono, en particular 4 a 8 átomos de carbono, el cual puede exhibir un radical cicloalquilo o es un radical fenilo 1,3- o 1,4. Son por ejemplo ácidos dicarboxílicos adecuados ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido subérico, ácido dodecanodioico, o ácido tereftálico o ácido isoftálico. De modo particular se prefieren ácido adípico, ácido dodecanodioico, ácido tereftálico y ácido isoftálico. Han alcanzado particular importancia técnica sales de ácido adípico/hexametilendiamina, ácido tereftálico/hexametilendiamina y ácido isoftálico/hexametilendiamina, ácido sebácico/hexametilendiamina así como ácido dodecanodioico/hexametilendiamina o también mezclas de dos o más de estas sales.

- En el procedimiento de acuerdo con la invención pueden usarse cantidades equimolares de diaminas y ácidos dicarboxílicos. En caso de desearse, puede trabajarse también con un exceso de diaminas o ácidos dicarboxílicos. Frecuentemente se trabaja con un pequeño exceso de diaminas, puesto que éstas son más volátiles que los ácidos dicarboxílicos y en el transcurso del método pueden ocurrir pérdidas de diaminas. Mediante la superación de la fase de vapor después del tubo helicoidal y retorno de los componentes orgánicos a la polimerización, de acuerdo con la invención se evitan ampliamente pérdidas de monómero. Por ello se trabaja preferiblemente en ámbito aproximadamente estequiométrico de diaminas y ácidos dicarboxílicos. De acuerdo con la invención son posibles desviaciones de aproximadamente 5 %, preferiblemente aproximadamente 2,5 %, en particular aproximadamente 1 % de la estequiometría.
- 5
- 10 Preferiblemente se usan diaminas y ácidos dicarboxílicos en cantidades equimolares. Por regla general las soluciones acuosas usadas tienen un contenido de 30 a 70 % en peso, en particular 50 a 65 % en peso de las sales mencionadas. Por regla general las soluciones acuosas tienen un valor de pH de 7,7 a 20 °C. De manera ventajosa se parte de soluciones acuosas con una temperatura de 80 a 100 °C.
- 15 Adicionalmente a las sales de diaminas y ácidos dicarboxílicos se usan lactamas, en particular caprolactama. Existe también la posibilidad de que se use una solución acuosa de (capro)lactama, que contenga por ejemplo 60 a 90 % en peso de (capro)lactama y que había sido obtenida mediante extracción con agua de la copoliamida generada y evaporación del extracto acuoso, preferiblemente con adición de una cantidad de 0,5 a 2 veces de lactama fresca, referida al extracto de lactama. Por ejemplo se obtiene una solución adecuada según el procedimiento descrito en el documento DE-A 25 01 348. Referida a la cantidad total de monómero, la cantidad de sales de diaminas y ácidos dicarboxílicos es preferiblemente 0,2 a 40 % molar, de modo particular preferiblemente 0,5 a 20 % molar.
- 20
- De acuerdo con la invención, en la etapa a) en un aparato de mezcla a una temperatura de 80 a 300°C, preferiblemente 130 a 200°C, se mezcla intensamente una solución acuosa de lactamas con sales de diaminas y ácidos dicarboxílicos bajo presión elevada, la cual es mayor a la presión de vapor de la mezcla que se forma. Al respecto, se usan preferiblemente cantidades equimolares de diaminas y ácidos dicarboxílicos. Se entiende por "presión elevada" una presión que es mayor a la presión normal y a la presión de vapor de la mezcla que se forma. Preferiblemente se trabaja en un intervalo de presión de 2,5 a 50 bar, preferiblemente 5 a 20 bar. El aparato de mezcla puede ser elegido de cualquier aparato de mezcla adecuado, en particular para líquidos. Al respecto, son preferiblemente mezcladores continuos, en particular mezcladores estáticos. Los accesorios de mezcla pueden ser elegidos de modo que en el intervalo de viscosidad de las soluciones de monómero tenga lugar una mezcla tan homogénea como sea posible, en corto tiempo.
- 25
- 30 Se entiende por mezcla "intensa" una mezcla tal que conduce a una homogenización amplia o completa de la mezcla acuosa de monómeros en uso.
- De acuerdo con la invención, en la etapa (b) se conduce una solución acuosa de sales de cantidades preferiblemente equimolares de diaminas y ácidos dicarboxílicos así como lactama(s) bajo presión elevada y simultánea evaporación de agua, a través de un evaporador de tubo helicoidal, con formación de una fase de vapor y una fase líquida. Al respecto, la solución acuosa de sales de cantidades equimolares de diaminas y ácidos dicarboxílicos, y lactamas son mezcladas previamente, dado el caso en un mezclador estático, dependiendo de la composición deseada del polímero, antes de ser introducidas en el evaporador de tubo helicoidal. La temperatura en el mezclador, preferiblemente estático, es de 80 a 300 °C, preferiblemente 130 a 200 °C.
- 35
- 40 Dado el caso, antes del tubo helicoidal pueden introducirse en la mezcla aun vapor de agua y/o gas inerte. Es gas inerte por ejemplo nitrógeno, dióxido de carbono o argón.
- El evaporador de tubo helicoidal es preferiblemente un tubo de doble chaqueta, en el cual se conduce un medio de calentamiento a la chaqueta de calentamiento y sirve para la atemperación. Los tubos técnicos de doble chaqueta que son usados preferiblemente de acuerdo con la invención, exhiben una longitud en el intervalo de 20 a 100 m, de modo particular preferiblemente 40 a 80 m, en el que exhiben un diámetro interno de preferiblemente 10 a 150 mm, en particular 15 a 60 mm. El evaporador de tubo helicoidal causa en la solución acuosa de acuerdo con la invención de sales de cantidades equimolares de diaminas y ácidos dicarboxílicos así como lactamas, una evaporación de agua de modo que ocurre una expansión de volumen. Típicamente, en el evaporador de tubo helicoidal está presente en la zona corriente abajo, una corriente central de gas (vapor de agua), mientras como fase líquida está presente una película en la pared. Si se requiere, puede dosificarse a la entrada o "cabeza" del tubo helicoidal un gas inerte, por ejemplo vapor de agua, N<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub> o mezcla que contiene estos vapor de agua, por ejemplo vapor de agua a 16 bar, para generar o fortalecer la corriente central. Esto puede ser necesario por ejemplo entonces cuando no está presente suficiente agua en la solución acuosa de sales de diaminas y cantidades equivalentes de ácidos dicarboxílicos y caprolactama, por ejemplo para concentraciones totales de los componentes orgánicos por encima de 98 %. El gas añadido sirve entonces como gas vehículo. Al respecto, en el extremo del evaporador de tubo helicoidal ocurre típicamente una separación de fases entre fase de vapor y fase líquida. La corriente central a través del gas puede por ejemplo totalizar en la superficie de sección transversal del
- 45
- 50
- 55

5 tubo helicoidal respecto a una fracción de superficie, de 15 a 35 %, en particular aproximadamente 25 %, mientras la película de pared, es decir la fase líquida, puede totalizar 65 a 85 %, en particular aproximadamente 75 % de la superficie de sección transversal. En el procedimiento de la invención, el evaporador de tubo helicoidal puede servir como una válvula, puesto que a la entrada del evaporador está presente una mayor presión, por ejemplo 5 a 20 bar, mientras a la salida del reactor prevalece aproximadamente presión atmosférica. Con ello, la presión desciende continuamente a lo largo de la longitud del tubo helicoidal. El evaporador de tubo helicoidal puede estar construido como se indica en el documento WO 2008/049786.

10 Durante el paso de la mezcla de reacción a través del evaporador de tubo helicoidal se ajusta una temperatura de 140 a 300 °C, preferiblemente 160 a 200 °C, ventajosamente 175 a 195 °C. Simultáneamente tiene lugar una reducción de presión hasta aproximadamente la presión atmosférica (1 bar), y una separación de una fase gaseosa para obtener la fase líquida. La reducción de presión de la mezcla de reacción hasta aproximadamente presión atmosférica ocurre con ello mediante alimentación a través del tubo helicoidal. La fase gaseosa contiene predominantemente vapor de agua, el cual es separado de los componentes orgánicos, después de la salida del evaporador de tubo helicoidal. La fase de vapor es descargada en una columna, en la que la columna puede ser purgada con agua.

15 La expresión "aproximadamente presión atmosférica" describe la presión atmosférica (1 bar) con desviaciones de -0,5 a +1 bar, en particular  $\pm 0,5$  bar.

20 Para un modo ventajoso de trabajo del tubo helicoidal, los tiempos de residencia están preferiblemente en el intervalo de 40 a 120 segundos. En tanto se apliquen tiempos de residencia mayores de 3 a 10 minutos, ventajosamente el evaporador de tubo helicoidal está dotado con accesorios, como cuerpos de relleno, anillos de Raschig o anillos de Pall, en particular anillos de tejido de malla de alambre, para alcanzar una mayor superficie.

Preferiblemente en el evaporador de tubo helicoidal no tiene lugar ninguna reacción química, por ejemplo polimerización, sino que ocurre sólo una separación de las fases de vapor/gas y fase líquida. El agua es separada de la mezcla en forma de vapor.

25 La mezcla de dos fases de fase de vapor y fase líquida que abandona el tubo helicoidal, consistente en sales de cantidades equimolares de diaminas y ácidos dicarboxílicos así como lactamas o que las contienen, es separada a continuación. Por regla general la separación ocurre espontáneamente debido a la diferencia física en un recipiente. Se conduce la mezcla de dos fases de fase de vapor y fase líquida al espacio de vapor en la cabeza de la zona de polimerización en forma de tubo del tubo vertical de polimerización (tubo VK) y se ejecuta allí la separación.

30 En una columna se separa la fase de vapor que surge, en vapor de agua, diamina, ácidos dicarboxílicos y caprolactama, y todos los componentes orgánicos son reciclados a la polimerización en la etapa d). La separación de la fase de vapor ocurre de manera ventajosa en una columna mediante rectificación. Son columnas adecuadas por ejemplo columnas de cuerpos de relleno, columnas de empaquetados, de campana, de piso de válvula o de piso de criba con 5 a 15 pasos teóricos de separación. De manera ventajosa la columna es operada bajo las condiciones idénticas a las de la separación de la fase de vapor y fase líquida, por ejemplo de 0,5 a 2,5 bar absolutos o bajo la presión de la zona de polimerización. De manera ventajosa, en la cabeza de la columna, por cada kg de vapor se deja 0,1 a 0,5 litros de agua, para mejorar el efecto de separación. Como escape de la columna se obtiene una fase líquida que contiene o consiste en diaminas, ácidos dicarboxílicos y lactamas. En la cabeza de la columna surge vapor de agua.

40 Se conduce la fase líquida que contiene o consiste en diaminas, ácidos dicarboxílicos y lactamas de retorno en la cabeza del tubo VK.

La fase orgánica del tubo helicoidal, que contiene o consiste en sales de diaminas y cantidades (aproximadamente) equivalentes de ácidos dicarboxílicos así como lactamas y el retorno de la columna de separación, son mezclados preferiblemente mediante agitación en la cabeza del tubo vertical de polimerización (tubo VK).

45 A continuación se conduce la mezcla desde la cabeza del tubo VK de arriba hacia abajo, a través de un tubo vertical de polimerización (tubo VK) a temperaturas que forman poliamida, y se obtiene una copoliamida. En el tercio superior del tubo de polimerización se observa por regla general una temperatura de preferiblemente 250 a 285 °C, en particular 255 a 275°C. En la ruta del tubo de polimerización se atempera el producto fundido, de modo que en el extremo inferior se obtiene un producto fundido con preferiblemente 240 a 260°C. El tiempo de residencia en el tubo de polimerización es preferiblemente de 8 a 24 horas. La copoliamida así obtenida tiene preferiblemente una viscosidad relativa de 2,0 a 3,0 y un contenido de fracciones que pueden ser extraídas con agua de 3,5 a 12 % en peso, en particular 5 a 11 % en peso. La copoliamida fundida así obtenida es en general vertida, solidificada y granulada en cuerdas o granulada directamente por medio de una granulación bajo agua en una corriente de agua que fluye. Los expertos conocen procedimientos adecuados.

El granulado así obtenido puede ser extraído entonces de manera continua en corriente contraria con agua a una temperatura de preferiblemente 80 a 120 °C. El extracto acuoso así obtenido es entonces evaporado ventajosamente después de adición de la cantidad de 0,5 a 2 veces de caprolactama fresca, referida al extracto de caprolactama. Por ejemplo, en el documento DE-A 25 01 348 se describe un procedimiento adecuado.

- 5 En general la copoliámidá extraída es secada a continuación. Ventajosamente se atempera aquí usando gases inertes como nitrógeno o vapor de agua sobrecalentado como vehículo de calor, en contracorriente hasta la viscosidad deseada, por ejemplo a una temperatura de 150 a 185 °C.

10 Las copoliámidas, que son obtenibles según el procedimiento de la invención, tienen por regla general 60 a 99 % en peso, en particular 70 a 98 % en peso de unidades de Polyamid-6 y son adecuadas para la fabricación de cuerpos moldeados mediante moldeo por inyección o extrusión, además para la fabricación de filamentos, fibras y láminas.

A continuación se aclara en más detalle la invención, mediante ejemplos.

### Ejemplos:

#### Ejemplo 1

15 La fabricación de las copoliámidas ocurre a partir de unidades de Polyamid-6 y Polyamid-6.6 en una secuencia de procedimientos que parten de solución acuosa de sal AH al 62 % en peso y caprolactama. Se calienta a 95 °C la solución de sal AH y se mezcla en un mezclador estático con la caprolactama calentada por separado a 200 °C. Se conduce la mezcla a una presión de aproximadamente 9 bar y una temperatura de aproximadamente 180 °C mediante una válvula de control de presión, a un evaporador de tubo helicoidal. Simultáneamente se dosifica vapor de agua a la entrada del evaporador de tubo helicoidal. La presión a la entrada del evaporador de tubo helicoidal es aproximadamente 5 bar. La entrada de vapor ocurre para la incorporación de energía en la mezcla de monómeros y para soplar la mezcla a través del siguiente tubo helicoidal. El evaporador de tubo helicoidal es un tubo de doble chaqueta, en el cual se conduce un medio de calentamiento a la manta de calentamiento y sirve para la atemperación. La longitud está en el intervalo de 20 a 100 m, y el diámetro interior es preferiblemente 15 a 60 mm. El tubo del evaporador está dispuesto según un tornillo o hélice. El evaporador de tubo helicoidal causa en la mezcla acuosa una evaporación de agua, de modo que ocurre una expansión de volumen.

Al respecto, mediante el evaporador de tubo helicoidal se reduce continuamente la presión. En el evaporador de tubo helicoidal están presentes elevadas velocidades de flujo, puesto que surge mucho vapor. La fuerte formación de vapor conduce a muy cortos tiempos de residencia y a una limpieza propia del tubo helicoidal. La mezcla que abandona el evaporador de tubo helicoidal con una temperatura de 195 °C a aproximadamente presión atmosférica, es suministrada a la cabeza de un tubo VK. En la cabeza del tubo VK prevalece una temperatura de aproximadamente 258 °C. La fase de vapor es separada mediante una columna en la cabeza del tubo VK y descargada después de una condensación. La mezcla de monómeros remanente atraviesa el tubo VK, el cual está calentado en segmentos, en los que la temperatura se reduce hasta la salida del tubo VK, gradualmente sobre temperaturas de 265 °C y aproximadamente 270 °C a aproximadamente 250 °C a la salida del tubo VK. El tubo VK es operado en el sistema de presión hidrostática que se ajusta a sí mismo. A la salida del tubo VK se obtiene una PA6/6.6 fundida, que es alimentada mediante una bomba de descarga directamente a una granulación de cuerda o granulación bajo agua, con subsiguiente etapa de extracción y de nuevo subsiguiente secado. Al secado sigue una condensación posterior.

40 El tiempo de residencia en el evaporador de tubo helicoidal está en el ámbito de minutos, mientras el tiempo de residencia en el tubo VK es de aproximadamente 12 horas.

En el mezclador estático y en el tubo helicoidal no ocurre ninguna reacción. La reacción hasta dar poliamida tiene lugar justo en el tubo VK.

45 Contrario a los evaporadores corrientes como los evaporadores de haz de tubos, el evaporador de tubo helicoidal permite una mezcla y evaporación de agua más suaves a baja temperatura, de modo que se reduce la carga térmica de la mezcla de monómeros.

Respecto al total de monómeros, se usa 20 % en peso de sal AH o menos. Una ventaja del procedimiento es, con una menor cantidad de Polyamid-6.6 obtener el mismo punto de fusión que para una copoliámidá fabricada según procedimientos corrientes, como se describe por ejemplo en el documento EP-A-0 393 546, en el que además ocurre menos amarillamiento. La disminución del punto de fusión para igual cantidad de Polyamid-6.6 y la reducción del amarillamiento, son atribuidas a una mejor distribución aleatoria de unidades de Polyamid-6.6 en la copoliámidá.

#### Ejemplo 2

Se fabricaron copolímeros PA 6 / 6.6 en diferentes vías de producción y ensayo, con diferentes viscosidades

relativas. Al respecto, la presión en el tubo helicoidal estuvo en 5 bar y la temperatura en 195 °C. El tiempo de residencia fue aproximadamente un minuto. La polimerización en el tubo VK fue ejecutada a una temperatura de 240 a 290 °C, una presión de 300 m bar y un tiempo de residencia de 12 horas. Para la comparación se usaron los parámetros de operación descritos en el documento EP-A-0-393-546. La determinación de los grupos amino terminales y grupos carboxilo terminales (AEG y CEG) ocurrió según el método descrito en el documento WO 95/01389, página 6, fila 35 a página 7, fila 40. Se determinó la viscosidad relativa (RV) a una temperatura de 25 °C y una concentración de 1 g de polímero por 100 ml en ácido sulfúrico al 96 % en peso.

En la siguiente tabla 1 se indican las composiciones y las propiedades de los productos. Se comparan copolímeros PA 6/6.6 con una viscosidad relativa de RV=3,3 y RV=4,0 que fueron fabricados según la tecnología de acuerdo con la invención y según la tecnología conocida (véase el documento EP 393 546). Para una viscosidad relativa de RV=3,3 se ajustó la cantidad de PA 6.6 de modo que para ambas tecnologías se tuvo un punto de fusión de 196°C. Para una viscosidad relativa de RV=4,0 se ajustó para la tecnología conocida la cantidad de PA 6.6 de modo que resultó un punto de fusión de 192°C. Para la tecnología de acuerdo con la invención se ajustó la cantidad de PA 6.6 de modo que resultó un punto de fusión de 189 °C. Esto es alcanzable para la tecnología conocida sólo mediante muy altas cantidades de PA 6.6 de > 20 % en peso.

Tabla 1: resumen de las propiedades de los copolímeros PA 6/6.6 fabricados

Copolímero PA 6/6-6	Viscosidad relativa [-]	Punto de fusión [°C]	Cantidad de PA 6.6 [% en peso]	AEG [mmol/kg]	Número Apha [-]	Tkmáx [°C]
Invencción	3,3	196	13,5 - 14,5	45,0 - 47,0	4 - 7	121 - 122
Comparación	3,3	196	17,0 - 18,0	≈ 48	7 - 10	122
Invencción	4,0	189	17,5 - 18,5	36,5 - 38,5	6 - 8	118
Comparación	4,0	192	18,5 - 19,5	≈ 40	8 - 10	118 - 128

La tabla 1 muestra que los copolímeros PA 6/6.6 fabricados según la tecnología de acuerdo con la invención con una viscosidad relativa de RV=3,3 requieren una cantidad claramente menor de PA 6.6, para alcanzar en el marco de la depresión del punto de fusión de PA 6 un punto de fusión de 196 °C.

Para una viscosidad de RV = 4,0 es claro que los copolímeros PA 6/6.6 fabricados según la tecnología de acuerdo con la invención, para una cantidad comparable de PA 6.6, exhiben un punto de fusión claramente inferior de 189 °C en comparación con 192 °C.

El color propio (valores Apha) muestra menores valores para las dos viscosidades consideradas y con ello otra ventaja para la tecnología de acuerdo con la invención. Las propiedades restantes de producto de los copolímeros, como por ejemplo los grupos terminales amino o la temperatura máxima de pico de cristalización (a partir de análisis DSC)<sub>x</sub>, son comparables. Estas propiedades mejoradas de producto de los copolímeros PA 6/6.6 conducen a mejoramientos en el marco del reprocesamiento como por ejemplo películas más transparentes en el marco de la fabricación de láminas.

Para entender mejor las propiedades mejoradas de la tecnología de los copolímeros PA 6/6.6 fabricados según la tecnología de acuerdo con la invención, se ejecutaron los análisis de <sup>13</sup>C-RMN representados en la siguiente tabla 2.

Tabla 2: análisis de <sup>13</sup>C-RMN de los copolímeros PA 6/6.6 fabricados.

Copolímero PA 6/6-6	CPL	PA 6.6 cantidad [% en peso]	Unión de CPL-CPL [mol %]	Unión de CPL-HMD [mol %]	Unión de ADS-CPL [mol %]	Unión de ADS-HMD [mol %]
Invencción	3,3	13,5 - 14,5	80,0	9,6	9,6	0,8
Comparación	3,3	17,0 - 18,0	76,5	10,1	10,2	3,2
Invencción	4,0	17,5 - 18,5	68,8	14,0	14,0	3,2
Comparación	4,0	18,5 - 19,5	70,4	12,3	12,3	5,0

Nomenclatura: CPL = Caprolactama HMD = Hexametildiamina ADS = ácido adípico

Los análisis de <sup>13</sup>C-RMN muestran la cantidad de uniones químicas individuales en la cadena de polímero. De particular interés es la ocurrencia de uniones químicas directas entre ácido adípico (ADS) y hexametildiamina (HMD), la cual indica la existencia de estructuras de bloque PA 6.6 en la cadena de polímero.

5 La tabla 2 muestra que los copolímeros PA 6/6.6 fabricados según la tecnología de acuerdo con la invención con una viscosidad relativa de RV = 3,3 exhiben una cantidad claramente inferior de estructuras de bloque PA 6.6 (0,8 mol % en comparación con 3,2 mol %). Esto señala las ventajas anteriormente descritas del método novedoso en comparación con el procedimiento descrito en el documento EP 393 546.

10 Para una viscosidad de RV = 4,0 es obvio que los copolímeros PA 6/6.6 fabricados según la tecnología de acuerdo con la invención con 3,2 % molar en comparación con 5 % molar exhiben asimismo una cantidad claramente menor de estructuras de bloque PA 6.6. Las ventajas del procedimiento de acuerdo con la invención son con ello independientes de la viscosidad del polímero final.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación continua de copoliamidas a partir de lactamas y sales de diaminas y ácidos dicarboxílicos, en el cual se conducen las lactamas junto con sales de diaminas y ácidos dicarboxílicos desde arriba hacia abajo a través de un tubo vertical de polimerización a temperaturas que forman poliamida, caracterizado porque
- 5 a) se mezcla intensamente una solución acuosa de lactamas con sales de diaminas y ácidos dicarboxílicos bajo presión elevada, que es mayor a la presión de vapor de la mezcla que surge, en un aparato de mezcla a una temperatura de 80 a 300°C
- 10 b) la mezcla así obtenida alimenta un evaporador calentado de tubo helicoidal, en el cual a una temperatura de 140 a 300°C se forman una fase líquida y una fase de vapor, en el que en la mezcla antes del tubo helicoidal dado el caso se introduce aún una corriente de vapor de agua y/o gas inerte y en el paso de la mezcla a través del tubo helicoidal ocurre una reducción de presión hasta aproximadamente la presión atmosférica,
- 15 c) se separa la fase de vapor formada en la etapa b) de la fase líquida y en una columna se separa en vapor de agua y en componentes orgánicos que contienen diaminas, ácidos dicarboxílicos y lactamas y se reciclan los componentes orgánicos a la polimerización en la etapa d),
- d) se mezcla de arriba hacia abajo la fase líquida del tubo helicoidal de la etapa b) con los componentes orgánicos de la etapa c), se conduce mediante un tubo vertical de polimerización, a temperaturas que forman poliamida y se obtiene una copoliamida,
- 20 en el que la fase de vapor que se forma de la mezcla por el paso del tubo helicoidal, es separada de la fase líquida en la cabeza del tubo vertical de polimerización y en una columna se separa la fase de vapor de la cabeza del tubo de polimerización, en vapor de agua y una fase orgánica que contiene diaminas, ácidos dicarboxílicos y lactamas y se recicla la fase orgánica a la cabeza del tubo vertical de polimerización.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se usan soluciones acuosas de cantidades equimolares de diaminas de la fórmula I
- 25 
$$\text{H}_2\text{N-R}_1\text{-NH}_2 \quad \text{I,}$$
en la que R<sub>1</sub> denomina un radical alquileo con 4 a 16 átomos de carbono, el cual puede exhibir un radical cicloalquileo, o un radical fenileno 1,3 o 1,4 y ácidos dicarboxílicos de la fórmula II
- $$\text{HOOC-R}_2\text{-COOH} \quad \text{II,}$$
en la cual R<sub>2</sub> denomina un radical alquileo con 4 a 12 átomos de carbono o un radical fenileno 1,3 o 1,4.
- 30 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque como lactamas se usan aquellas con 6 a 12 miembros de anillo.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque como lactama se usa caprolactama.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en la etapa (a) se usa adicionalmente lactama, la cual fue obtenida mediante extracción de la copoliamida con agua y subsiguiente evaporación del extracto acuoso, con adición de lactama fresca.
- 35 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque en la etapa (a) se observa una temperatura de 130 a 200°C.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque en la etapa (a) se observa una presión de 5 a 20 bar.
- 40 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la temperatura en el evaporador de tubo helicoidal es de 160 a 300°C.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la cantidad de sales de diaminas y ácidos dicarboxílicos, referida a la cantidad total de monómeros, es de 0,2 a 40 % molar.