

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 636 905**

51 Int. Cl.:

C08G 69/26 (2006.01)

C08G 69/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.05.2011 PCT/EP2011/057208**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.11.2011 WO11138397**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.05.2011 E 11718370 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.06.2017 EP 2566909**

54 Título: **Procedimiento para preparar PA-4X y PA-410 obtenibles por el procedimiento**

30 Prioridad:

06.05.2010 EP 10162132

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

10.10.2017

73 Titular/es:

DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)

Het Overloon, 1

6411 TE Heerlen, NL

72 Inventor/es:

JANSSEN, PIM, GERARD, ANTON y

LIGTHART, RONALD

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 636 905 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 preparar PA-4X y PA-410 obtenibles por el procedimiento.

5 Esta invención se refiere a un procedimiento para preparación de una poliamida que contiene unidades monoméricas de 1,4-diaminobutano y un ácido dicarboxílico lineal, alifático, así como PA-410 obtenible por este procedimiento y productos fabricados de ahí. Una poliamida que contiene unidades monoméricas de 1,4-diaminobutano y un ácido dicarboxílico lineal, alifático, es también referido de ahora en adelante como PA-4X.

10 Un método de preparación de PA-4X, en el que X es ácido 1,10-decanodioico, también conocido como PA-410, se conoce y se describe, por ejemplo, en la patente internacional WO 00/09586. Este método produce el polímero en la etapa final por poscondensación de un prepolímero en el estado sólido a aproximadamente 25 °C por debajo del punto de fusión del polímero.

Una desventaja de este método es que PA-410 se obtiene con un peso molecular bajo. El valor de muchas de las propiedades aumenta con el aumento de peso molecular, tal como por ejemplo las propiedades mecánicas, incluyendo resistencia, resistencia al impacto y propiedades reológicas, incluyendo resistencia a la fusión.

15 Es, así, un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para la preparación de PA-4X, que proporciona un peso molecular superior.

Este objeto se ha conseguido sorprendentemente por un procedimiento para la preparación de una poliamida PA-4X que contiene unidades monoméricas de 1,4-diaminobutano y un ácido dicarboxílico lineal, alifático, X, con al menos 8 átomos de carbono, que contiene las siguientes etapas:

20 1) preparar una disolución que comprende una sal de 1,4-diaminobutano y el ácido dicarboxílico lineal, alifático y agua, a una temperatura a la que se disuelve la sal;

2) concentrar la disolución de la sal a una temperatura por encima de la temperatura de cristalización de la sal, a una presión de a lo sumo 0,7 MPa (7 barA) a un contenido en agua de entre 0 y 30 % en peso basado en la cantidad total de disolución,

25 3) producir un polímero de la disolución obtenida por la etapa 2, mientras se mantiene el polímero en una masa fundida y a una presión de menos de 1,8 MPa (18 barA),

4) despresurizar el polímero obtenido en la etapa 3 mientras se mantiene el polímero en la masa fundida para polimerizar además el polímero.

Sorprendentemente, con el procedimiento según la invención, se obtiene PA-4X con un peso molecular superior, como se muestra en los ejemplos a continuación.

30 Otra ventaja es que no es necesaria una etapa extra para un procedimiento de poscondensación para obtener el polímero con un peso molecular superior, que simplifica el procedimiento y hace el procedimiento más rápido.

Preferiblemente, el procedimiento se lleva a cabo en un entorno pobre en oxígeno. Un entorno pobre en oxígeno se entiende en la presente memoria que es un entorno que presenta menos de 1.000 ppm de oxígeno, preferiblemente menos de 500 ppm de oxígeno, más preferiblemente menos de 100 ppm de oxígeno.

35 Preferiblemente, el ácido dicarboxílico lineal, alifático, con al menos 8 átomos de carbono presenta a lo sumo 18 átomos de carbono. Más preferiblemente, el ácido dicarboxílico lineal, alifático, se elige del grupo de: ácido 1,8-octanodioico, ácido 1,9-nonanodioico, ácido 1,10-decanodioico, ácido 1,11-undecanodioico, ácido 1,12-dodecanodioico, ácido 1,13-tridecanodioico, ácido 1,14-tetradecanodioico, ácido 1,15-pentadecanodioico, ácido 1,16-hexadecanodioico, ácido 1,17-heptadecanodioico y ácido 1,18-octadecanodioico. Incluso más preferiblemente el ácido dicarboxílico lineal, alifático presenta un número par de átomos de carbono, ya que esto da como resultado un punto de fusión relativamente mayor de la poliamida. Lo más preferido, el ácido dicarboxílico lineal, alifático es ácido 1,10-decanodioico.

45 Un método similar al método reivindicado es conocido, por ejemplo, para la producción de PA-610 y PA-66 y se describe, por ejemplo, en Nylon Plastics Handbook, M. I. Kohan, Hanser Publishers, 1995, páginas 17-23. Una desventaja, sin embargo, es que cuando se produce PA-4X en un procedimiento análogo al procedimiento para preparar por ejemplo PA-66 (véanse las páginas 20, 21 en Nylon Plastics Handbook, M. I. Kohan, Hanser Publishers, 1995), no se obtiene polímero con un peso molecular alto. Sorprendentemente, con el procedimiento como se reivindica, puede obtenerse PA-4X con un peso molecular alto.

50 La etapa 1 se realiza a una temperatura a la que se disuelve la sal y preferiblemente presenta un límite superior de 100 °C para permitir la operación a presión atmosférica. Preferiblemente, esta temperatura es entre 60 y 80 °C. La relación molar de 1,4-diaminobutano y el ácido dicarboxílico lineal, alifático, con al menos 8 átomos de carbono es preferiblemente alrededor de 1:1, más preferiblemente la relación molar es entre 1:1 y 1,07:1. Lo más preferido, la relación molar es entre 1:1 y 1,04:1. Más preferiblemente, la relación molar de 1,4-diaminobutano y ácido 1,10-

decanodioico es alrededor de 1:1, incluso más preferido la relación molar es entre 1:1 y 1,07:1 y lo más preferido entre 1:1 y 1,04:1. Preferiblemente, la concentración de sal en esta etapa es entre 30 y 70 % en peso, más preferiblemente entre 40 y 60 % en peso.

5 La etapa 2 se realiza preferiblemente a una presión de al menos 0,01 MPa (0,1 barA), más preferiblemente al menos (0,1 MPa (1 barA)). Preferiblemente, la presión es a lo sumo 0,5 MPa (5 barA), más preferiblemente, la presión es a lo sumo 0,3 MPa (3 barA). Lo más preferido, la presión es entre 0,15 y 0,3 MPa (1,5 y 3 barA) en la etapa 2. La presión se proporciona en "barA" que se requiere a la presión absoluta. La ventaja de estas presiones en la etapa 2 es que hay menos riesgo de formación de espuma, que es desfavorable para un reactor, así como menos riesgo de cristalización de la disolución de sal. La cristalización, así como la espumación, no son deseados ya que éstos obstruyen el reactor y requieren excesiva limpieza. La temperatura en la etapa 2 debe encontrarse por encima de la temperatura de cristalización de la sal. Con la temperatura de cristalización de la sal se quiere decir la temperatura de cristalización de la sal en disolución si aún hay agua, o la temperatura de cristalización de la sal pura cuando no hay agua. Preferiblemente, la temperatura es a lo sumo 190 °C, más preferiblemente a lo sumo 180 °C, incluso más preferiblemente a lo sumo 170 °C y lo más preferido a lo sumo 160 °C.

15 Preferiblemente, el contenido en agua al final de la etapa 2 es menor que 25 % en peso, más preferiblemente menor que 20 % en peso e incluso más preferiblemente menor que 15 % en peso. Lo más preferido, el contenido en agua es menor que 10 % en peso. Se ha demostrado que es favorable presentar un contenido en agua bajo en la segunda etapa, porque sorprendentemente se obtiene un prepolímero reactivo superior, dando como resultado un peso molecular superior del polímero final. Preferiblemente, el contenido en agua es al menos 0,01 % en peso, más preferiblemente al menos 0,1 % en peso, incluso más preferiblemente al menos 1 % en peso y lo más preferido al menos 2 % en peso.

25 La etapa 3 se lleva a cabo a una presión menor que 1,8 MPa (18 barA), preferiblemente menor que 1,7 MPa (17 barA) y más preferiblemente menor que 1,6 MPa (16 barA). Para el ácido dicarboxílico lineal, alifático, que es ácido 1,10-decanodioico, la presión preferida preferiblemente se lleva a cabo a una presión por debajo de 1,7 MPa (17 barA), más preferiblemente la presión es menor que 1,6 MPa (16 barA), incluso más preferiblemente menor que 1,5 MPa (15 barA) y lo más preferido menor que 1,4 MPa (14 barA).

Preferiblemente, la presión de la etapa 3 es menor que 24-X barA (x 0,1 MPa), en el que X tiene el valor de los átomos de carbono del ácido dicarboxílico lineal, alifático. Para el ácido dicarboxílico lineal, alifático, que es ácido 1,10-decanodioico, la presión más preferida es, así, menor que 24-10=14 barA (1,4 MPa).

30 La presión preferida en la etapa 3 para el ácido dicarboxílico lineal, alifático, que es ácido 1,10-decanodioico es al menos 0,8 MPa (8 barA), más preferiblemente la presión es al menos 1 MPa (10 barA) e incluso más preferido que la presión sea al menos 1,2 MPa (12 barA). Preferiblemente, la presión en la etapa 3 es al menos 22-X barA (x 0,1 MPa), en el que X tiene el valor de los átomos de carbono del ácido dicarboxílico lineal, alifático. Lo más preferido la presión es entre 1,2 y 1,4 MPa (12 y 14 barA) para el ácido dicarboxílico lineal, alifático, siendo ácido 1,10-decanodioico. La presión se regula por escape controlado de agua y elevando la temperatura.

35 Preferiblemente, la temperatura y la presión se mantienen por encima del punto de congelación del líquido de PA-4X. Se entiende en la presente memoria que el punto de congelación del líquido de PA-4X es una cierta presión y temperatura a las que PA-4X es solidificado, como se describe en "Nylon Plastics Handbook", Melvin I. Kohan, Hanser Publishers, 1995, página 18. La etapa 3 también puede llevarse a cabo por debajo del punto de congelación del líquido de PA-4X, sin embargo, el tiempo empleado por debajo del punto de congelación del líquido tiene que ser entonces relativamente corto, para mantener PA-4X en la masa fundida. Preferiblemente, la etapa 3 continúa hasta que la temperatura de la disolución está por encima de la temperatura de fusión PA-4X menos 15 °C, más preferiblemente por encima de la temperatura de fusión del polímero.

45 En la etapa 4, se despresuriza el polímero, mientras se mantiene el polímero en la masa fundida para polimerizar más el polímero.

La temperatura de la etapa 4 está preferiblemente al menos por encima de la temperatura de fusión del polímero menos 15 °C, que es alrededor de 233 °C para PA-410 puro, ya que la temperatura de fusión de PA-410 es 248 °C. Las temperaturas de fusión pueden medirse por mediciones de calorimetría diferencial de barrido clásica (DSC, por sus siglas en inglés) a 10 °C por minuto.

50 Preferiblemente, la presión se libera gradualmente, por ejemplo, en las etapas de 0,02 MPa (0,2 barA) por minuto. Esto presenta la ventaja de que la temperatura puede ser más fácilmente controlada. Después de despresurizar el polímero, preferiblemente se calienta el polímero durante al menos 30 minutos a una temperatura por encima de la temperatura de fusión del polímero menos 15 °C para permitir incluso más polimerización. Más preferiblemente, la temperatura está por encima de la temperatura de fusión del polímero e incluso más preferido que la temperatura esté por encima de 260 °C. Cuanto mayor sea la temperatura durante esta etapa, más breve será el tiempo necesario para obtener un polímero con mayor índice de viscosidad.

55 La temperatura más alta a la que puede realizarse la etapa 4 está limitada por razones técnicas y normalmente será

a lo sumo 350 °C.

Después de la etapa 4, el polímero obtenido puede granularse de hilos o granularse bajo el agua, como se conoce en la técnica anterior. El procedimiento según la invención presenta como ventaja que la etapa de granulación puede realizarse de manera inmediata después de la formación de PA-4X, mientras en la patente internacional WO 00/09586, se obtiene un polvo de polímero y sólo se obtienen granulados después de una etapa extra.

El polímero obtenido puede ser poscondensado opcionalmente para obtener incluso mayor índice de viscosidad. Como recipiente puede usarse una secadora. La temperatura puede estar entre 180 y 220 °C, preferiblemente entre 200 y 220°C. La poscondensación se lleva a cabo convenientemente en una atmósfera de nitrógeno o nitrógeno/vapor de agua, que contenga preferiblemente al menos 10 % en peso de vapor de agua.

La etapa de poscondensación puede detenerse por enfriamiento del granulado, cuando se ha obtenido el grado de polimerización deseado.

Con el procedimiento según la invención, puede obtenerse PA-4X con propiedades mejoradas. Preferiblemente, puede obtenerse PA-410 con propiedades mejoradas comparado con PA-410 cuando se obtiene por el procedimiento como se describe en la patente internacional WO 00/09586.

Por lo tanto, la invención también se refiere a PA-410 obtenible por el procedimiento según la invención, en el que esta poliamida presenta un índice de viscosidad (I. V.) cuando se mide según ISO 307 (Quinta Edición 2007-05-15) en una disolución polimérica en ácido fórmico (c = 0,005 g/ml) a 25 °C, de al menos 100 ml/g. Preferiblemente, el I. V. es al menos 105 ml/g, más preferiblemente al menos 110 ml/g, incluso más preferiblemente al menos 120 ml/g y lo más preferiblemente al menos 130 ml/g. Se tienen buenos resultados al menos para un I. V. de hasta 260 ml/g, más preferiblemente hasta 240 ml/g.

El PA-410 obtenible con el procedimiento según la invención no sólo puede producirse ventajosamente muy rápido y si se desea a un alto grado de polimerización. También, el polímero final es aún mucho más reactivo, que el PA-410 conocido. Es, por ejemplo, muy posible mezclar el polímero en un grado bajo de polimerización y por consiguiente baja viscosidad con fibras de refuerzo y después de esa etapa de mezclamiento aumentar más el grado de polimerización del polímero. De esta manera, en un procedimiento de funcionamiento rápido, puede obtenerse una composición de PA-410 reforzado de fibras, con muy buenas propiedades mecánicas. También es muy posible producir un artículo conformado que comprenda el polímero, por ejemplo, una película o un semiproducto y aumentar el grado de polimerización del polímero después de eso por una etapa de condensación adicional, por debajo del punto de fusión del polímero. De esta manera, puede obtenerse un artículo conformado con muy buenas propiedades mecánicas, mientras no es posible producir dicho artículo directamente a partir del polímero con el mismo alto grado de polimerización, debido a la alta viscosidad de dicho polímero.

Por lo tanto, en una realización preferida, la invención se refiere a PA-410 con

$$([\text{grupos terminales ácido}] + [\text{grupos terminales amino}]) > b - a. (\text{I. V.}) \quad \text{fórmula I}$$

conforme lo cual [grupos terminales ácido] es la concentración de grupos terminales ácido en el polímero en meq/kg y [grupos terminales amino] es la concentración de grupos terminales amino en el polímero en meq/kg, a es igual a 0,77, b es igual a 160 e I. V. es índice de viscosidad en ml/g. 1 meq es igual a 10⁻³ moles. Preferiblemente, b es igual a 165, más preferiblemente b es igual a 170.

Preferiblemente es aplicable la fórmula I, sin embargo, con la condición de que ([grupos terminales ácido] + [grupos terminales amino]) > 20 meq/kg, más preferiblemente > 30 meq/kg, incluso más preferiblemente > 30 meq/kg. Esto da como resultado incluso más aumento en la velocidad de poscondensación, índice de viscosidad obtenido y reactividad del polímero final.

El PA-410 según la invención puede contener próximas a unidades monoméricas de butano unidades comonoméricas de 1,4-diamina y ácido 1,10-decanodioico de diaminas y/o diácidos y/o aminoácidos adicionales. Preferiblemente, el PA-410 contiene menos de 20 % en peso de unidades comonoméricas, más preferiblemente menos de 10 % en peso, más preferiblemente menos de 2 % en peso, lo más preferiblemente menos de 0,1 % en peso.

El PA-410 según la invención puede combinarse con agentes de refuerzo, como por ejemplo fibras de vidrio, fibras de carbono, triquitos, etc., y más aditivos normales.

La invención también se refiere a artículos conformados que comprenden PA-4X de la presente invención, preferiblemente los artículos conformados comprenden PA-410. El PA-410 según la presente invención es especialmente adecuado para producir artículos conformados por un procedimiento de extrusión, por ejemplo, un procedimiento de moldeado por soplado y un procedimiento de extrusión de película. Esto es porque para los artículos conformados producidos por un procedimiento de extrusión, son muy beneficiosos el mayor índice de viscosidad del PA-410 según la invención y las mejores propiedades mecánicas resultantes.

La invención se aclarará ahora con los siguientes ejemplos, sin desear estar limitados a los mismos.

Ejemplos

Compuestos usados:

1,4-diaminobutano, suministrado por DSM, Países bajos.

5 ácido 1,8-octanodioico (ácido subérico) fue obtenido de Alfa Aesar

ácido 1,10-decanodioico, suministrado por Dong Feng de China.

ácido 1,12-dodecanodioico fue obtenido de Merck Schuchardt OHG

Mediciones

Índice de viscosidad (I. V.).

10 Se determinó el índice de viscosidad según ISO 307 Quinta Edición 2007-05-15 por disolución de las muestras de PA-4X en ácido fórmico ($c = 0,005 \text{ g/ml}$) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y medición del índice de viscosidad con la ayuda de un viscosímetro Ubelohde (tipo Scott 530-10/1), siendo la relación entre índice de viscosidad y viscosidad relativa I. V. = $200 \cdot (\text{viscosidad relativa} - 1)$.

Grupos terminales.

15 Los grupos terminales carboxilo se determinaron de manera potenciométrica en o-cresol mediante una valoración con hidróxido de tetrabutilamonio.

Los grupos terminales amino fueron determinados de manera potenciométrica en fenol mediante una valoración con ácido clorhídrico.

Ejemplo 1: PA-48

20 Etapa 1. Preparación de la disolución de sal. En un reactor autoclave de 2 l, inerte, se preparó una disolución de sal 48 al 45% con un exceso de 1,4-diaminobutano de 0,5 % basado en el peso total de la sal 48. A $65 \text{ }^\circ\text{C}$ se añadieron 254,3 ml de una disolución de 1,4-diaminobutano al 67,1 % a 440 ml de agua previamente a la adición de 332 g de ácido subérico sólido.

25 Etapa 2. Concentración de la disolución de sal. La presión máxima del reactor se fijó en 0,2 MPa (2 barA). Se calentó la disolución de sal hasta $153 \text{ }^\circ\text{C}$ en 60 minutos. Durante este procedimiento se separó por destilación el exceso de agua hasta que se alcanzó una concentración de sal de 92 % a $160 \text{ }^\circ\text{C}$.

30 Etapa 3. Calentamiento a la temperatura de fusión. Se fijó la presión del reactor en 1,4 MPa (14 barA). Se calentó la disolución de sal 48 en 15 minutos para alcanzar una presión de 1,4 MPa (14 barA). Mientras se mantenía 1,5 MPa (15 barA), se separó por destilación más agua hasta que la temperatura de fusión del polímero alcanzó $265 \text{ }^\circ\text{C}$. En esta fase empieza la polimerización.

Etapa 4. Despresurización de la masa fundida polimérica. A $265 \text{ }^\circ\text{C}$, se despresurizó el reactor a 0,10 MPa (1,02 barA) mientras se calentaba hasta $280 \text{ }^\circ\text{C}$ en 60 minutos.

Etapa 5. Fase de policondensación. La masa fundida polimérica se mantuvo a $280 \text{ }^\circ\text{C}$ y 0,10 MPa (1,02 barA) durante 6 horas. Se eliminó el agua de la masa fundida polimérica con un pequeño flujo de nitrógeno.

35 Etapa 6. Granulación. Después de la fase de policondensación se vació el reactor en un baño de agua para conseguir un hilo de polímero, que fue cortado fuera de línea en gránulos. El polímero de PA-48 presentó una viscosidad de la disolución de 108 ml/g en ácido fórmico al 90 %, 55 meq de CO_2H /kg y < 5 meq de NH_2 /kg.

Ejemplo 2: PA-410

40 Etapa 1. En un reactor autoclave de 2 l, inerte, se preparó una disolución de sal 410 al 45% con un exceso de 1,4-diaminobutano de 0,7 % en peso basado en el peso total de la sal 410. A $65 \text{ }^\circ\text{C}$ se añadieron 230 ml de una disolución de 1,4-diaminobutano al 67,5 % (es decir, 0,675 kg de 1,4-diaminobutano por 1 kg de disolución de 1,4-diaminobutano) a 540 ml de agua previamente a la adición de 348,2 g de ácido 1,10-decanodioico sólido.

45 Etapa 2. La presión máxima del reactor se fijó en 0,2 MPa (2 barA). Se calentó la disolución de sal hasta $153 \text{ }^\circ\text{C}$ en 60 minutos. Durante este procedimiento se separó por destilación el exceso de agua hasta que se alcanzó una concentración de agua de 10 % a $153 \text{ }^\circ\text{C}$.

Etapa 3. Se fijó la presión del reactor en 1,2 MPa (12 barA). Se calentó la disolución de sal 410 en 15 minutos para alcanzar una presión de 1,2 MPa (12 barA) polimerizándose de ese modo la disolución de sal. Mientras se mantenían 1,2 MPa (12 barA), se separó por destilación más agua hasta que se obtuvo una masa fundida polimérica y la temperatura alcanzó 250 °C.

5 Etapa 4. A 250 °C, se despresurizó el reactor a 0,10 MPa (1,02 barA) mientras se calentaba hasta 265 °C en 60 minutos, mientras se polimerizaba adicionalmente la masa fundida polimérica. Se mantuvo la masa fundida polimérica a 265 °C y 0,10 MPa (1,02 barA) durante 3 horas. Se eliminó el agua de la masa fundida polimérica con un pequeño flujo de nitrógeno.

10 Etapa 5. Después de la fase de policondensación se vació el reactor en un baño de agua para conseguir un hilo de polímero, que fue cortado fuera de línea en gránulos. El polímero de PA-410 presentó una viscosidad de la disolución de 104 ml/g en ácido fórmico al 90 %, 43 meq de CO₂H/kg y 45 meq de NH₂/kg. Estas figuras se presentan en la tabla 1.

Etapa 6. La poscondensación en el estado sólido durante 96 horas a 220°C con nitrógeno seco produjo un l. V. de 225 ml/g, 10 meq de CO₂H/kg y 20 meq de NH₂/kg y estas figuras se presentan en la Tabla 1.

15 Ejemplo 3: PA-410

Etapa 1. En un reactor autoclave de 2 l, inerte, se preparó una disolución de sal 410 al 45% con un exceso de 1,4-diaminobutano de 0,7 % basado en el peso total de la sal 410. A 65 °C se añadieron 230 ml de una disolución de 1,4-diaminobutano al 67,5 % a 540 ml de agua previamente a la adición de 348,2 g de ácido 1,10-decanodioico sólido.

20 Etapa 2. La presión máxima del reactor se fijó en 0,2 MPa (2 barA). Se calentó la disolución de sal hasta 153 °C en 60 minutos. Durante este procedimiento se separó por destilación el exceso de agua hasta que se alcanzó una concentración de agua de 8 % a 157 °C.

25 Etapa 3. Se fijó la presión del reactor en 1,2 MPa (12 barA). Se calentó la disolución de sal 410 en 15 minutos para alcanzar una presión de 1,2 MPa (12 barA), polimerizándose de ese modo la disolución de sal. Mientras se mantenían 1,2 MPa (12 barA), se separó por destilación más agua hasta que se obtuvo una masa fundida polimérica y la temperatura alcanzó 250 °C.

30 Etapa 4. A 250 °C, se despresurizó el reactor a 0,10 MPa (1,02 barA) mientras se calentaba hasta 280 °C en 60 minutos, mientras se polimerizaba adicionalmente la masa fundida polimérica. Se mantuvo la masa fundida polimérica a 280 °C y 1,2 MPa (12 barA) durante 6 horas. Se eliminó el agua de la masa fundida polimérica con un pequeño flujo de nitrógeno.

Etapa 5. Después de la fase de policondensación se vació el reactor en un baño de agua para conseguir un hilo de polímero, que fue cortado fuera de línea en gránulos. El polímero de PA-410 presentó una viscosidad de la disolución de 143 ml/g en ácido fórmico al 90 %, < 5 meq de CO₂H/kg y 78 meq de NH₂/kg y estas figuras se presentan en la tabla 1.

35 Ejemplo 4: PA-410

Etapa 1. En un reactor autoclave de 2 l, inerte, se preparó una disolución de sal 410 al 45% con un exceso de 1,4-diaminobutano de 0,7 % en peso basado en el peso total de la sal 410. A 65 °C se añadieron 230 ml de una disolución de 1,4-diaminobutano al 67,5 % a 540 ml de agua previamente a la adición de 348,2 g de ácido 1,10-decanodioico sólido.

40 Etapa 2. La presión máxima del reactor se fijó en 0,2 MPa (2 barA). Se calentó la disolución de sal hasta 153 °C en 60 minutos. Durante este procedimiento se separó por destilación el exceso de agua hasta que se alcanzó una concentración de agua de 10 % a 153 °C.

45 Etapa 3. Se fijó la presión del reactor en 1,2 MPa (12 barA). Se calentó la disolución de sal 410 en 15 minutos para alcanzar una presión de 1,2 MPa (12 barA), polimerizándose de ese modo la disolución de sal. Mientras se mantenían 1,2 MPa (12 barA), se separó por destilación más agua hasta que se obtuvo una masa fundida polimérica y la temperatura alcanzó 250 °C.

50 Etapa 4. A 250 °C, se despresurizó el reactor a 0,10 MPa (1,02 barA) mientras se calentaba hasta 265 °C en 60 minutos, mientras se polimerizaba adicionalmente la masa fundida polimérica. Se calentó adicionalmente la masa fundida polimérica a 290 °C y se mantuvo a esa temperatura y 0,10 MPa (1,02 barA) durante 19 horas. Se eliminó el agua de la masa fundida polimérica con un pequeño flujo de nitrógeno.

Etapa 5. Después de la fase de policondensación se vació el reactor en un baño de agua para conseguir un hilo de polímero, que fue cortado fuera de línea en gránulos. El polímero de PA-410 presentó una

viscosidad de la disolución de 208 ml/g en ácido fórmico al 90 %, 8 meq de CO₂H /kg y 16 meq de NH₂/kg y estas figuras se presentan en la tabla 1.

Ejemplo 5: PA-410

5 Etapa 1. En un reactor autoclave de 2 l, inerte, se preparó una disolución de sal 410 al 45% con un exceso de 1,4-diaminobutano de 0,5 % en peso basado en el peso total de la sal 410. A 65 °C se añadieron 228,5 ml de una disolución de 1,4-diaminobutano al 67,5 % a 540 ml de agua previamente a la adición de 348,2 g de ácido 1,10-decanodioico sólido.

10 Etapa 2. La presión máxima del reactor se fijó en 0,2 MPa (2 barA). Se calentó la disolución de sal hasta 157 °C en 60 minutos. Durante este procedimiento se separó por destilación el exceso de agua hasta que se alcanzó una concentración de agua de 8 % a 157 °C.

Etapa 3. Se cerró el reactor. Se calentó la disolución de sal 410 en 13 minutos a 202 °C y permaneció a 202 °C durante 29 minutos alcanzando 1,6 MPa (16 barA), polimerizándose de ese modo la disolución de sal en una masa fundida polimérica.

15 Etapa 4. A 202 °C, se despresurizó el reactor a 0,10 MPa (1,02 barA) mientras se calentaba hasta 275 °C en 25 minutos, mientras se polimerizaba adicionalmente la masa fundida polimérica. Se calentó adicionalmente la masa fundida polimérica a 290 °C y 0,10 MPa (1,02 barA) y se mantuvo a esa temperatura durante 5 horas. Se eliminó el agua de la masa fundida polimérica con un pequeño flujo de nitrógeno.

20 Etapa 5. Después de la fase de policondensación se vació el reactor en un baño de agua para conseguir un hilo de polímero, que fue cortado fuera de línea en gránulos. El polímero de PA-410 presentó una viscosidad de la disolución de 154 ml/g en ácido fórmico al 90 %, < 5 meq de CO₂H /kg y 59 meq de NH₂/kg y estas figuras se presentan en la tabla 1.

Una muestra tomada después de 2 horas en la etapa 4 presentó una viscosidad de la disolución de 107 ml/g en ácido fórmico al 90 %. Estas figuras se presentan en la Tabla 1.

25 Ejemplo 6: PA-410

Etapa 1. En un reactor autoclave de 2 l, inerte, se preparó una disolución de sal 410 al 45% con un exceso de 1,4-diaminobutano de 0,5 % en peso basado en el peso total de la sal 410. A 65 °C se añadieron 228,5 ml de una disolución de 1,4-diaminobutano al 67,5 % a 540 ml de agua previamente a la adición de 348,2 g de ácido 1,10-decanodioico sólido.

30 Etapa 2. La presión máxima del reactor se fijó en 0,2 MPa (2 barA). Se calentó la disolución de sal hasta 157 °C en 60 minutos. Durante este procedimiento se separó por destilación el exceso de agua hasta que se alcanzó una concentración de agua de 8 % a 157 °C.

35 Etapa 3. Se calentó la disolución de sal 410 en 25 minutos a 290 °C, polimerizándose de ese modo la disolución de sal en una masa fundida polimérica. Durante esta fase de calentamiento, se abrió la válvula del reactor para 50% para separar por destilación agua. La presión máxima alcanzó 0,7 MPa (7 barA) al final se mantuvo una presión de 0,10 MPa (1,02 barA).

Etapa 4. Se mantuvo la masa fundida polimérica a 290 °C y 0,10 MPa (1,02 barA) y se mantuvo a esa temperatura durante 4 horas. Se eliminó el agua de la masa fundida polimérica con un pequeño flujo de nitrógeno.

40 Etapa 5. Después de la fase de policondensación se vació el reactor en un baño de agua para conseguir un hilo de polímero, que fue cortado fuera de línea en gránulos. El polímero de PA-410 presentó una viscosidad de la disolución de 145 ml/g en ácido fórmico al 90 %, 53 meq de CO₂H /kg y 8 meq de NH₂/kg. Una muestra tomada después de 2 horas en la etapa 4 presentó una viscosidad de la disolución de 135 ml/g en ácido fórmico al 90 %. Estas figuras se presentan en la tabla 1.

45 Ejemplo 7: PA-412

Etapa 1. Preparación de la disolución de sal. En un reactor autoclave de 2 l, inerte, se preparó una disolución de sal 412 al 45% con un exceso de 1,4-diaminobutano de 0,5 % basado en el peso total de la sal 412. A 80 °C se añadieron 210 ml de una disolución de 1,4-diaminobutano al 67,1 % a 470 ml de agua previamente a la adición de 361,6 g de ácido 1,12-dodecandedioico sólido.

50 Etapa 2. Concentración de la disolución de sal. La presión máxima del reactor se fijó en 0,2 MPa (2 barA). Se calentó la disolución de sal hasta 153 °C en 60 minutos. Durante este procedimiento se separó por destilación el exceso de agua hasta que se alcanzó una concentración de sal de 92 % a 156 °C.

Etapa 3. Calentamiento a la temperatura de fusión. Se fijó la presión del reactor en 1,0 MPa (10 barA). Se calentó la disolución de sal 412 en 15 minutos para alcanzar una presión de 1,0 MPa (10 barA). Mientras se mantenía 1,0 MPa (10 barA), se separó por destilación más agua hasta que la temperatura de fusión del polímero alcanzó 250 °C. En esta fase empieza la polimerización.

5 Etapa 4. Despresurización de la masa fundida polimérica. A 250 °C, se despresurizó el reactor a 0,10 MPa (1,02 barA) mientras se calentaba hasta 280 °C en 60 minutos.

Etapa 5. Fase de policondensación. La masa fundida polimérica se mantuvo a 280 °C y 0,10 MPa (1,02 barA) durante 6 horas. Se eliminó el agua de la masa fundida polimérica con un pequeño flujo de nitrógeno.

10 Etapa 6. Granulación. Después de la fase de policondensación se vació el reactor en un baño de agua para conseguir un hilo de polímero, que fue cortado fuera de línea en gránulos. El polímero de PA-412 presentó una viscosidad de la disolución de 102 ml/g en ácido fórmico al 90 %, < 12 meq de CO₂H /kg y 96 meq de NH₂/kg.

Experimento comparativo A

15 Etapa 1. En un reactor autoclave de 2 l, inerte, se preparó una disolución de sal 410 al 45% con un exceso de 1,4-diaminobutano de 0,7 % en peso basado en el peso total de la sal 410. A 65 °C se añadieron 230 ml de una disolución de 1,4-diaminobutano al 70 % a 540 ml de agua previamente a la adición de 348,2 g de ácido 1,10-decanodioico sólido.

20 Etapa 2. La presión máxima del reactor se fijó en 0,4 MPa (4,5 barA). Se calentó la disolución de sal hasta 157 °C en 60 minutos. Durante este procedimiento se separó por destilación el exceso de agua hasta que se alcanzó una concentración de agua de 30 % a 157 °C.

Etapa 3. La presión del reactor se fijó en 1,8 MPa (18 barA). Se calentó la disolución de sal 410 en 30 minutos para alcanzar una presión de 1,8 MPa (18 barA), polimerizándose de ese modo la disolución de sal. Mientras se mantenía 1,8 MPa (18 barA), se separó por destilación más agua hasta que se obtuvo una masa fundida polimérica y la temperatura alcanzó 250 °C.

25 Etapa 4. A 250 °C, se despresurizó el reactor a 0,10 MPa (1,02 barA) mientras se calentaba hasta 270 °C en 60 minutos, mientras se polimerizaba más la masa fundida polimérica. Se mantuvo la masa fundida polimérica a 265 °C y 0,10 MPa (1,02 barA) durante 2 horas. Se eliminó el agua de la masa fundida polimérica con un pequeño flujo de nitrógeno.

30 Etapa 5. Después de la fase de policondensación se vació el reactor en un baño de agua para conseguir un hilo de polímero, que fue cortado fuera de línea en gránulos. El polímero de PA-410 presentó una viscosidad de la disolución de 40 ml/g en ácido fórmico al 90 %, 205 meq de CO₂H /kg y 12 meq de NH₂/kg y estas figuras se presentan en la tabla 1.

Experimento comparativo B

Preparación de PA-410, según el ejemplo 1 de la patente internacional WO00/09586.

35 Se agitan 350 gramos de ácido 1,10-decanodioico, 157 gramos de butano-1,4-diamina y 420 gramos de agua en un autoclave durante 30 minutos a 90 °C para obtener una disolución de la sal de la diamina y el ácido en una concentración de 55 % en peso en agua. Luego se retira agua elevando primero la temperatura en 10 minutos a 180 °C, retirando aproximadamente la mitad de la cantidad de agua con destilación y elevando luego la temperatura a 200 °C y retirando además agua por destilación, para obtener una disolución concentrada que contiene 10 % en peso de agua. Luego se cierra el autoclave y se eleva la temperatura en el autoclave hasta 227 °C. La prepolimerización se realiza durante 30 minutos a la misma temperatura, después de lo cual se separa súbitamente por evaporación el contenido del autoclave en una atmósfera de nitrógeno y se granula el prepolímero y se enfría.

Los gránulos del prepolímero se pusieron en una secadora y se poscondensaron a una temperatura de 220 °C en una atmósfera de nitrógeno/vapor de agua (75/25 % en peso) durante 24 horas.

45 Se tomaron muestras antes y durante la poscondensación. Se midió el índice de viscosidad y se indica en la tabla 1.

Tabla 1 Índice de viscosidad y concentración de grupo terminal.

	PA4X	I. V. (ml/g)	NH ₂ (meq/kg)	CO ₂ H (meq/kg)	NH ₂ + CO ₂ H
Ejemplo 1	PA-48	108	<5	55	55-60

ES 2 636 905 T3

	PA4X	I. V. (ml/g)	NH ₂ (meq/kg)	CO ₂ H (meq/kg)	NH ₂ + CO ₂ H
Ejemplo 2	PA-410	104	45	43	88
Ejemplo 2 después de la etapa 6	PA-410	225	20	10	30
Ejemplo 3	PA-410	143	78	<5	78-83
Ejemplo 4	PA-410	208	16	8	24
Ejemplo 5	PA-410	154	59	<5	59-64
Ejemplo 5 (2 horas)	PA-410	107			
Ejemplo 6	PA-410	145	8	53	61
Ejemplo 6 (2 horas)	PA-410	135			
Ejemplo 7	PA-412	102	96	<12	96-108
Ej. Comp. A	PA-410	40	12	205	217
Ej. Comp. B	PA-410	92	7	87	94

5 A partir de la Tabla 1 es evidente que, con el procedimiento según la invención, PA-4X se obtiene con mayor índice de viscosidad que en los ejemplos comparativos. Los ejemplos 2 a 6 muestran que la poliamida 4,10 se obtiene con mayor índice de viscosidad que en los ejemplos comparativos. También se muestra que después de un tiempo relativamente corto de polimerización en la etapa 4 (sólo 2 horas, en el Ejemplo 5 y 6) ya podía obtenerse un mayor índice de viscosidad.

10 El ejemplo comparativo A refleja un método de producción en el que en la etapa 3 se empleó una presión alta (1,8 MPa (18 barA)), que es una presión típica para la producción de PA66. Este ejemplo comparativo dio como resultado baja viscosidad. El ejemplo comparativo B refleja el método de producción como se describe en la patente internacional WO 00/09586, que claramente muestra que sólo podía obtenerse baja viscosidad.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparación de una poliamida PA-4X que contiene unidades monoméricas de 1,4-diaminobutano y un ácido dicarboxílico lineal, alifático, X, con al menos 8 átomos de carbono, que contiene las siguientes etapas:
- 5 1) preparar una disolución que comprende una sal de 1,4-diaminobutano y el ácido dicarboxílico lineal, alifático y agua, a una temperatura a la que se disuelve la sal;
- 2) concentrar la disolución de la sal a una temperatura por encima de la temperatura de cristalización de la sal, a una presión de a lo sumo 0,7 MPa (7 barA) a un contenido en agua de entre 0 y 30 % en peso, basado en la cantidad total de disolución,
- 10 3) producir un polímero de la disolución obtenida por la etapa 2, mientras se mantiene el polímero en una masa fundida y a una presión de entre 22-X y 1,8 MPa (18 barA) en el que X es el número de átomos de carbono en el ácido dicarboxílico lineal, alifático,
- 4) despresurizar el polímero obtenido en la etapa 3 mientras se mantiene el polímero en la masa fundida para polimerizar además el polímero.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el ácido dicarboxílico lineal, alifático se elige del grupo de: ácido 1,8-octanodioico, ácido 1,9-nonanodioico, ácido 1,10-decanodioico, ácido 1,11-undecandioico, ácido 1,12-dodecanodioico, ácido 1,13-tridecanodioico, ácido 1,14-tetradecanodioico, ácido 1,15-pentadecanodioico, ácido 1,16-hexadecanodioico, ácido 1,17-heptadecanodioico y ácido 1,18-octadecanodioico.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que X es ácido 1,10-decanodioico.
- 20 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el contenido en agua en la etapa 2 es menor que 15 % en peso, basado en la cantidad total de la disolución.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** el contenido en agua en la etapa 2 es menor que 10 % en peso, basado en la cantidad total de la disolución.
- 25 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la presión en la etapa 3 es menor que 24-X barA, en el que X tiene el valor del número de átomos de carbono en el ácido dicarboxílico lineal, alifático.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la presión en la etapa 3 es entre 22-X barA y 24-X barA, en los que X tiene el valor del número de átomos de carbono en el ácido dicarboxílico lineal, alifático.
- 30 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la temperatura en la etapa 4 es al menos 233 °C y el ácido dicarboxílico lineal, alifático, es ácido 1,10-decanodioico.