

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 637 623**

51 Int. Cl.:

C08G 69/28 (2006.01)

C08G 69/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.05.2011 PCT/EP2011/057207**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.11.2011 WO11138396**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.05.2011 E 11718369 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.06.2017 EP 2566910**

54 Título: **Proceso para la producción de PA-410 y PA-410 obtenible mediante este proceso**

30 Prioridad:

06.05.2010 EP 10162131

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

13.10.2017

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 2 637 623 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

Proceso para la producción de PA-410 y PA-410 obtenible mediante este proceso.

La invención se refiere a un proceso para producir una poliamida que contiene unidades monoméricas de butano-1,4-diamina y ácido 1,10-decanodioico.

5 Una poliamida que contiene unidades monoméricas de butano-1,4-diamina y ácido 1,10-decanodioico se denomina de aquí en adelante PA-410.

En Dreyfuss, Journal of polymer Science, Tomo 11(2), 201-216 (1973), se describe un proceso en el que la polimerización se lleva a cabo en una mezcla de agua y percloroetileno con el auxilio de cloruro de ácido dicarboxílico de ácido 1,12-dodecanodioico y butano-1,4-diamina. Los problemas de este proceso son que tiene un bajo rendimiento y que no se puede producir un polímero con un peso molecular suficientemente alto para la mayoría de las aplicaciones.

En WO 00/09586 se describe un proceso para producir PA-410 que comprende las etapas de preparar una disolución de una sal de butano-1,4-diamina y ácido 1,10-decanodioico en agua, concentrar la disolución a presión elevada y a una temperatura de hasta 200 °C hasta un contenido de agua de entre 10 y 15 %p., producir a partir de la sal un prepolímero que contiene unidades monoméricas de butano-1,4-diamina y ácido 1,10-decanodioico en una segunda etapa a una temperatura de 227 °C y producir un polímero en la etapa final mediante poscondensación del prepolímero en estado sólido, a alrededor de 25 °C por debajo del punto de fusión del polímero.

Un problema de este proceso es que la etapa de poscondensación lleva un tiempo prolongado y no es reproducible con respecto al peso molecular obtenido. Además, a diferencia de lo informado en WO00/09586, también en este proceso el polímero obtenido no tiene un peso molecular suficientemente alto para que se aplique de forma exitosa en muchas aplicaciones del polímero. Incluso después de períodos extendidos de poscondensación los pesos moleculares obtenidos, expresados como un número de viscosidad, no solo no son suficientemente altos, sino que ya no se puede detectar un aumento adicional. El valor de muchas propiedades aumenta con el aumento del peso molecular, por ejemplo, las propiedades mecánicas como, por ejemplo, robustez y resistencia a impactos, así como las propiedades reológicas como, por ejemplo, resistencia en estado fundido.

El objeto de la presente invención es proporcionar un proceso para la producción de PA-410 que no exhiba estos problemas.

De forma sorprendente, este objeto se logra con un proceso para la producción de un polímero que contiene unidades monoméricas de butano-1,4-diamina y ácido 1,10-decanodioico que comprende las etapas de:

- 30 1) preparar una disolución de una sal de butano-1,4-diamina y ácido 1,10-decanodioico en agua,
- 2) concentrar la disolución de la sal a una temperatura de entre 100 y 180 °C y una presión de entre 0,8 y 6,0 bar hasta un contenido de agua de entre 2 y 8 %p.,
- 3) producir a partir de la sal un prepolímero que contiene unidades monoméricas de butano-1,4-diamina y ácido 1,10-decanodioico a una temperatura de entre 185 y 205 °C, y
- 35 4) poscondensar el prepolímero en el polímero.

De forma sorprendente, se obtiene una etapa de poscondensación más rápida. Una ventaja adicional es que al finalizar la etapa de poscondensación se puede obtener un polímero con un peso molecular más alto. Es muy sorprendente que el cambio de las condiciones en la etapa de poscondensación tenga este efecto positivo sobre el resultado de la etapa de poscondensación. Una ventaja adicional del proceso según la invención es que se puede reproducir mejor.

Otra ventaja adicional es que se obtiene un polímero con propiedades mejoradas.

En la primera etapa, se agita una mezcla de butano-1,4-diamina y ácido decanodioico en agua para producir una disolución de la sal de la diamina y el ácido en agua. La agitación preferiblemente se lleva a cabo en un recipiente cerrado, que antes se ha purgado con un gas inerte, por ejemplo, nitrógeno, para obtener un nivel de oxígeno en el recipiente que es menor que 1000 ppm, más preferiblemente, menor que 500 ppm. La amina y el ácido se suministran, preferiblemente, en la primera etapa en cantidades estequiométricas o al menos próximas a estequiométricas. Se prefiere más una relación molar entre la amina y el ácido que es entre 1:1 y 1:1,07 y la relación molar más preferida es entre 1:1 y 1,04:1. Durante la agitación, la mezcla preferiblemente se calienta hasta una temperatura entre 50 y 100 °C, más preferiblemente, entre 80 y 95 °C. Después de la formación de la sal, la disolución se concentra en la segunda etapa a presión y temperatura moderadas de entre 0,8 y 6,0 bar y entre 100 y 180 °C. Preferiblemente, la presión es entre 1,0 y 4 bar, más preferiblemente, la presión es entre 1,0 y 2,0 bar. Preferiblemente, la temperatura es de entre 120 y 160 °C. La concentración se puede llevar a cabo mientras se retira

el agua por destilación. La etapa de concentración finaliza cuando el contenido de agua en la disolución es de entre 2 y 8 % en peso, preferiblemente, entre 5 y 7 %p. Se ha mostrado que es favorable tener un contenido bajo de agua en la tercera etapa, debido a que, de forma sorprendente, se obtiene un prepolímero más reactivo, que resulta en un peso molecular más alto en el polímero final. Sin embargo, si el contenido de agua se vuelve demasiado bajo en la segunda etapa, la mezcla se debe mantener a una temperatura elevada para evitar la cristalización de la sal, de manera que ya en la segunda etapa puede producirse prepolimerización indeseada. Por lo tanto, existe un punto óptimo estrecho en el contenido de agua de la mezcla de reacción durante la producción del prepolímero.

En la tercera etapa, el recipiente se cierra de forma adecuada y se eleva la temperatura hasta un nivel de entre 185 y 205 °C, preferiblemente entre 190 y 200 °C, más preferiblemente, entre 195 y 200 °C.

Al finalizar la tercera etapa, la mezcla de agua y el prepolímero se seca en una atmósfera inerte, preferiblemente una atmósfera de nitrógeno. Durante el secado, se retira el agua restante mediante expansión adiabática y se enfría el prepolímero. A continuación, se puede cargar el prepolímero en un recipiente para la cuarta etapa de poscondensación, preferiblemente, como granulado. Como recipiente se puede utilizar un secadero basculante. La temperatura puede ser de entre 180 y 220 °C, preferiblemente, entre 200 y 220°C. La poscondensación se lleva a cabo de forma adecuada en una atmósfera de nitrógeno o nitrógeno/vapor de agua que contiene, preferiblemente, al menos 10 %p. de vapor de agua.

La etapa de poscondensación se puede detener al enfriar el granulado, cuando se haya obtenido el grado de polimerización deseado.

Con el proceso de la presente invención, ahora se puede producir PA-410 que tiene un peso molecular alto. El PA-410 puede tener un número de viscosidad (NV) de al menos 100 ml/gramo, según se mide de acuerdo con ISO 307, versión 2007, en 90 %p. de ácido fórmico a 25 °C, preferiblemente, al menos 105 ml/gramo, más preferiblemente, al menos 110 ml/gramo, lo más preferible, al menos 120 ml/gramo. Se obtienen buenos resultados con al menos hasta un NV de hasta 260 ml/gramo, más preferiblemente, hasta 240 ml/gramo. Debido a su estructura especial que se obtiene en la fase de precondensación, el PA-410 obtenible con el proceso según la invención no solo puede producirse muy rápido, de forma ventajosa, sino que también, si se desea, a un grado de polimerización elevado. Además, el polímero final obtenido después de la etapa de poscondensación es todavía mucho más reactivo que el PA-410 conocido. Por ejemplo, se puede mezclar el polímero a un grado de polimerización bajo y, en consecuencia, viscosidad baja, con fibras de refuerzo y después de dicha etapa de mezcla, aumentar el grado de polimerización del polímero adicionalmente. De esta forma, en un proceso rápido, se puede obtener una composición de PA-410 reforzada con fibras que tiene propiedades mecánicas muy buenas. También se puede producir un artículo moldeado que comprende el polímero, por ejemplo, una película o una forma de viruta y aumentar el grado de polimerización del polímero después mediante una etapa de condensación adicional, por debajo del punto de fusión del polímero. De esta forma, se puede obtener un artículo moldeado con propiedades mecánicas muy buenas, mientras que no se puede producir dicho artículo directamente a partir del polímero que tiene el mismo grado de polimerización elevado, debido a la viscosidad elevada de dicho polímero.

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

El PA-410 se puede elaborar con agentes de refuerzo como, por ejemplo, fibras de vidrio, fibras de carbono, triquitos, etc. y aditivos habituales adicionales.

El PA-410 es especialmente adecuado para producir artículos moldeados mediante un proceso de extrusión, por ejemplo, un proceso de moldeo por soplado y un proceso de extrusión de película. Esto se debe a que, para los artículos moldeados producidos mediante un proceso de extrusión, el número de viscosidad más elevado del PA-410 según la invención y las propiedades mecánicas resultantes mejores son más beneficiosos.

La invención también se refiere a un proceso para aumentar el grado de polimerización de PA-410 mediante calentamiento de un granulado reforzado con fibras o un producto moldeado de PA-410 por debajo de su punto de fusión. Preferiblemente, se aumenta el grado de polimerización de manera que se haya aumentado el número de viscosidad en al menos 2 ml/gramo, más preferiblemente, en al menos 5 ml/gramo.

50 Ejemplos

Compuestos utilizados:

Ácido 1,10-decanodioico suministrado por Dong Fang de China.

Butano-1,4-diamina, suministrado por DSM, de los Países Bajos.

Mediciones

Número de viscosidad (NV).

- 5 El número de viscosidad se determinó de acuerdo con ISO 307, versión 2007, al disolver las muestras de PA-410 en ácido fórmico (90 %p.) en una concentración de 0,005 g/ml y determinar el número de viscosidad mediante un viscosímetro Ubelohde al medir a 25 °C los tiempos de flujo del disolvente (t₀) y de la disolución (t₁) y calcular el número de viscosidad mediante las fórmulas $NV = [(t_1/t_0) - 1] \times 200 \text{ ml/gramo}$.

Grupos terminales.

Los grupos terminales carboxílicos se determinaron potenciométricamente en o-cresol por medio de titulación con hidróxido de tetrabutil amonio.

- 10 Los grupos terminales amínicos se determinaron potenciométricamente en fenol por medio de titulación con ácido clorhídrico.

Experimento comparativo A

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

- 15 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 %p. en agua. A continuación, se retira el agua primero al elevar la temperatura en 10 minutos hasta 180 °C, retirar alrededor de la mitad del agua por destilación y luego elevar la temperatura hasta 200 °C y retirar adicionalmente el agua por destilación para obtener una disolución concentrada que contiene 10 %p. de agua.
- 20 A una temperatura de 200 °C y 10 %p. de agua, la presión se encuentra por encima de 6 bar. A continuación, se cierra el autoclave y se eleva la temperatura en el autoclave hasta 227 °C. La prepolimerización se lleva a cabo durante 30 minutos a la misma temperatura, a continuación, el contenido del autoclave se purga en una atmósfera de nitrógeno y el prepolímero se granula y enfría.

Los gránulos de prepolímero se colocaron en una secadera basculante y poscondensaron a una temperatura de 220 °C en una atmósfera de nitrógeno/vapor de agua (75/25 %p.) durante 48 horas.

- 25 Se tomaron muestras 24 horas y 48 horas después de la poscondensación. El número de viscosidad y la concentración de los grupos terminales se midieron y registraron en la tabla 1.

Experimento comparativo B

El mismo experimento comparativo A, pero ahora el contenido de agua de la disolución concentrada utilizada para la etapa de prepolimerización fue de 15 %p.

- 30 Se tomaron muestras 24 horas y 48 horas después de la poscondensación. El número de viscosidad y la concentración de los grupos terminales se midieron y registraron en la tabla 1.

Experimento comparativo C

El mismo experimento comparativo A, pero ahora la temperatura durante la etapa de precondensación se elevó hasta 235 °C.

- 35 Se tomaron muestras 24 horas y 48 horas después de la poscondensación. El número de viscosidad y la concentración de los grupos terminales se midieron y registraron en la tabla 1.

Ejemplo I

- 40 Como en el experimento comparativo A, pero en la etapa de concentración la temperatura solo se elevó hasta 150 °C y la disolución se concentró hasta un contenido de agua de 6 %p. A una temperatura de 150 °C y 6 %p. de contenido de agua, la presión se encuentra alrededor de 1,2 bar. La temperatura en la etapa de prepolimerización fue de 200 °C.

Se tomaron muestras 24 horas y 48 horas después de la poscondensación. El número de viscosidad y la concentración de los grupos terminales se midieron y registraron en la tabla 1.

Tabla 1.

Propiedad	Unidad	Exp. comp. A	Exp. comp. B	Exp. comp. C	Ejemplo I
[amina]*	milieq./kg	7	14	8	37
[ácido]*	milieq./kg	87	61	91	28
[amina+ácido]*	milieq./kg	94	75	99	65
NV (24h)	ml/g	92	90	82	149
NV (48h)	ml/g	101	98	88	179

* los grupos terminales solo se midieron en las muestras tomadas después de 24h.

5 A partir de los resultados queda claro que para un PA-410 producido de acuerdo con la última técnica, después de un período normal de poscondensación el número de viscosidad todavía es muy bajo y muy por debajo de 100 gramo/ml. Una extensión del período normal de incluso 24 horas adicionales hasta alcanzar un período de poscondensación total de 48 horas no resulta en un aumento considerable en el número de viscosidad.

Incluso después de poscondensación adicional no se pudo medir un aumento adicional en el NV y se pueden producir problemas con la decoloración del polímero.

10 Mientras tanto el polímero producido con el proceso según la invención muestra un aumento considerable en el número de viscosidad como función del tiempo de condensación.

Al comparar los experimentos comp. A y B, así como el experimento 1, se muestra que reducir el contenido de agua al finalizar la etapa 2 resulta en un número de viscosidad más alto en el polímero final.

Al comparar los experimentos comparativos A y C, así como el ejemplo 1, se muestra que reducir la temperatura de la reacción en la etapa de precondensación (etapa 3) resulta en un número más alto en el polímero final.

15

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de un polímero que contiene unidades monoméricas de butano-1,4-diamina y ácido 1,10-decanodioico (PA-410) que comprende las etapas de:
- 5 1) preparar una disolución de una sal de butano-1,4-diamina y ácido 1,10-decanodioico en agua,
- 2) concentrar la disolución de la sal a una temperatura de entre 100 y 180 °C y una presión de entre 0,8 y 6,0 bar hasta un contenido de agua de entre 2 y 8 %p.,
- 3) producir a partir de la sal un prepolímero que contiene unidades monoméricas de butano-1,4-diamina y ácido 1,10-decanodioico a una temperatura de entre 185 y 205 °C, y
- 10 4) poscondensar el prepolímero.
2. Un proceso para la producción de un polímero que contiene unidades monoméricas de butano-1,4-diamina y ácido 1,10-decanodioico (PA-410) según la reivindicación 1, en el que la temperatura en la etapa 2 es de entre 120 y 160 °C.
- 15 3. Un proceso para la producción de un polímero que contiene unidades monoméricas de butano-1,4-diamina y ácido 1,10-decanodioico (PA-410) según la reivindicación 1 o 2, en el que la concentración de la disolución en la etapa 2 se lleva a cabo hasta un contenido de agua de entre 5 y 7 %p.
4. Un proceso para la producción de un polímero que contiene unidades monoméricas de butano-1,4-diamina y ácido 1,10-decanodioico (PA-410) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 3, en el que la temperatura en la etapa 3 es de entre 190 y 200 °C.