

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 639 062**

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: **03.12.2010 PCT/EP2010/068788**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.06.2011 WO11069892**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2010 E 10787420 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.05.2017 EP 2510044**

54 Título: **Proceso para la preparación de poliamidas**

30 Prioridad:

**08.12.2009 EP 09178358**

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

**25.10.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**EL-TOUFALI, FAISSAL-ALI;  
DESBOIS, PHILIPPE;  
WOLLNY, ANDREAS;  
LAWRENZ, SVEN y  
SCHMIDT, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 639 062 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 preparación de poliamidas

La invención se relaciona con un proceso para la preparación de una poliamida a base de ácidos dicarboxílicos y diaminas, en particular para la preparación de poliamidas parcialmente aromáticas y parcialmente cristalinas.

- 5 La preparación de poliamidas en particular con un alto valor de viscosidad típicamente requiere la aplicación de altas temperaturas de reacción. A su vez esto conduce a un incremento del desarrollo de reacciones secundarias. La alta viscosidad también conduce a un incremento de la formación de depósitos dentro del reactor y en el peor de los casos a una obstrucción del reactor. Las consecuencias son la presencia de periodos de inactividad y una costosa limpieza del reactor.
- 10 A partir de WO-A-2008/155281 ya se conoce un proceso para la preparación de poliamidas, que ya comprende los pasos A), B), C) y E) de la presente invención. Este proceso aún presenta problemas con respecto al procedimiento de la reacción durante el reagregado de amina en el extrusor de desgasificación.

La presente invención tuvo como objeto por lo tanto solucionar las desventajas anteriormente mencionadas.

- 15 Por consiguiente, se halló un proceso nuevo y mejorado para la preparación de una poliamida a base de ácidos dicarboxílicos y diaminas mediante los siguientes pasos:

- A) Proveer una mezcla acuosa de monómeros de ácidos dicarboxílicos y diaminas, en donde la proporción molar de ácidos dicarboxílicos a diaminas se ajusta de forma que al final del paso C) hay presente una deficiencia molar de ácidos dicarboxílicos o de diaminas de entre 1 y 10 % en moles, en base al correspondiente otro componente,
- 20 B) Transferir la mezcla acuosa del paso A) a un reactor de evaporación operado en forma continua, en el que se hacen reaccionar las diaminas y los ácidos dicarboxílicos a una temperatura en el rango entre 100 y 370°C y una presión en el rango entre 1 y 50 bar,
- C) Transferir la mezcla del paso B) a un separador, el cual se opera a una temperatura en el rango entre 100 y 370°C y una presión en el rango entre 1 y 50 bar, con separación de los componentes gaseosos,
- 25 D) Transferir la mezcla del paso C) junto con diamina o ácido dicarboxílico en una cantidad adecuada para balancear el exceso molar, a un reactor tubular, el cual se opera a una temperatura en el rango entre 100 y 370°C y una presión en el rango entre 1 y 50 bar, durante un tiempo de residencia en el rango entre 10 segundos y 30 minutos,
- 30 E) Transferir la mezcla del paso D) a un extrusor, el cual se opera a una temperatura en el rango entre 150 y 400°C, durante un tiempo de residencia en el rango entre 10 segundos y 30 minutos, con separación de los componentes gaseosos a través de orificios de desgaseado,

- 35 en donde la mezcla de monómeros del paso A) consiste en una mezcla de ácidos dicarboxílicos de entre 60 y 88 % en peso de ácido tereftálico y entre 12 y 40 % en peso de ácido isosftálico, en donde también se puede reemplazar hasta un 20 % en peso de la mezcla de ácidos carboxílicos por otros ácidos dicarboxílicos, y hexametilendiamina, de la cual se puede reemplazar hasta un 20 % en peso por otras C<sub>2-30</sub>-diaminas.

- El proceso de acuerdo a la invención permite reducir la viscosidad de la poliamida antes de la condensación en fase sólida y permite reducir el tiempo de residencia a alta temperatura, mediante lo cual se producen menos reacciones secundarias tales como la formación de triaminas y por lo tanto se mejora la calidad del producto. Se ha hallado de acuerdo a la invención, que un procedimiento en el cual hay presente inicialmente una deficiencia de ácido dicarboxílico o diamina y en donde esta deficiencia solamente se compensa a la entrada de un extrusor de postcondensación, permite la preparación, en particular, de poliamidas parcialmente aromáticas y parcialmente cristalinas con un alto valor de viscosidad. El proceso muestra ventajas cuando la mezcla de monómeros del paso A) consiste en una mezcla de ácidos carboxílicos de entre 60 y 88 % en peso de ácido tereftálico y entre 12 y 40 % en peso de ácido isosftálico, en donde también se puede reemplazar hasta un 20 % en peso de la mezcla de ácidos carboxílicos por otros ácidos dicarboxílicos, y hexametilendiamina, de la cual se puede reemplazar hasta un 20 % en peso por otras C<sub>2-C30</sub>-diaminas.
- 40
- 45

El proceso de acuerdo a la invención comprende la secuencia de reactor de evaporación-separador-reactor tubular, extrusor, en donde en el reactor de evaporación se agrega una mezcla acuosa de monómeros de ácidos

dicarboxílicos y diaminas. Allí, la proporción molar de ácidos dicarboxílicos a diaminas se ajusta de forma tal que a la salida del paso de separación subsiguiente hay presente una deficiencia molar de ácidos dicarboxílicos o de diaminas de entre 1 y 10 % en moles, en base al otro correspondiente componente. Esto se puede conseguir, por ejemplo, mediante la provisión de una deficiencia molar de ácido dicarboxílico o de diamina ya cuando se provee la mezcla acuosa de monómeros. Sin embargo, si después del reactor de evaporación una parte de los ácidos dicarboxílicos o diaminas se elimina de la mezcla de reacción por evaporación, también se puede comenzar con cantidades equimolares de ácidos dicarboxílicos y diaminas en el reactor de evaporación, debido a que después del separador hay presente una deficiencia de ácidos dicarboxílicos o de diaminas. La proporción de monómeros del paso A) se selecciona de tal forma que al final del paso C) hay presente una deficiencia molar de ácidos dicarboxílicos o de diaminas de entre 1 y 10 % en moles, en base al otro componente respectivo. Por ejemplo al final del paso C) puede haber presente por cada 100 % en moles de ácidos de dicarboxílicos, entre 90 y 99 % en moles de diamina. La estequiometría específica a ajustar en la mezcla acuosa de monómeros depende del tipo de monómero y se puede determinar mediante un simple análisis de la mezcla obtenida del separador del paso C).

Para esto, por ejemplo se puede analizar la poliamida o los oligómeros de poliamida obtenidos al final del paso C) con respecto a los grupos carboxilo terminales y los grupos amino terminales.

Mediante el empleo de la mezcla de monómeros preferida anteriormente mencionada, se elimina en forma parcial la hexametildiamina gaseosa luego del reactor de evaporación. Por lo tanto es posible, por ejemplo, comenzar con cantidades equimolares de hexametildiamina y ácidos dicarboxílicos, mediante lo cual a la salida del separador hay presente una deficiencia de hexametildiamina en el (pre)polímero. Sin embargo también es posible comenzar con un exceso molar de hexametildiamina con respecto al ácido tereftálico y al ácido isoftálico del paso A), de forma que al final del paso C) hay presente una deficiencia de ácido tereftálico/ácido isoftálico. En este caso, se agrega entonces ácido tereftálico/ácido isoftálico en el reactor tubular del paso D).

Típicamente se usa una solución acuosa de sales de los monómeros iniciales en el paso A) debido a que las diaminas y los ácidos dicarboxílicos forman sales.

La mezcla de monómeros consiste preferiblemente en 50 % en moles de mezcla de ácidos dicarboxílicos y 50 % en moles de diamina o mezcla de diaminas. La mezcla de ácidos dicarboxílicos consiste en entre 60 y 88 % en peso de ácido tereftálico y entre 12 y 40 % en peso de ácido isoftálico. Preferiblemente hay presente entre 64 y 80 % en peso, en particular entre 64 y 76 % en peso de ácido tereftálico y preferiblemente una cantidad correspondiente de entre 20 y 36 % en peso, y en particular entre 24 y 36 % en peso de ácido isoftálico. Además, hasta un 20 % en peso de la mezcla de ácidos carboxílicos se puede reemplazar por otros ácidos dicarboxílicos. Preferiblemente, estos constituyen entre 0 y 10 % en peso, en particular entre 0 y 5 % en peso. En el caso de que una parte de la mezcla de ácidos dicarboxílicos se reemplace por otros ácidos dicarboxílicos, el límite inferior de los otros componentes preferiblemente es de 0,5 % en peso, en particular de 1 % en peso. Los otros ácidos dicarboxílicos adecuados son por ejemplo ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico y ácido sebáico así como también ácido 7-sulfoisoftálico.

Como componente de diamina se usa la hexametildiamina, que se puede reemplazar en hasta un 20 % en peso por otras C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-diaminas. Preferiblemente, se reemplaza entre 0 y 10 % en peso, en particular entre 0 y 5 % en peso de la hexametildiamina por otras C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-diaminas. En caso de que haya presentes otras C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-diaminas, su cantidad mínima es preferiblemente de 0,5 % en peso, en especial por lo menos 1 % en peso. Otras diaminas adecuadas son por ejemplo la tetrametildiamina, la octametildiamina, la dexametildiamina y la dodecametildiamina, así como también la m-xililendiamina, el bis-(4-aminofenil)metano, el bis-(4-aminofenil)propan-2,2-metano y el bis-(4-aminociclohexil)metano, o mezclas de los mismos.

Como diamina adicional se usa preferiblemente el bis(4-aminociclohexil)metano, que está disponible bajo la denominación Dicycan de la compañía BASF SE.

Preferiblemente, además del ácido tereftálico, el ácido isoftálico y la hexametildiamina, no se usa ningún otro ácido dicarboxílico o diamina.

En el paso B) se transfiere la mezcla acuosa del paso A) a un reactor de evaporación operado en forma continua, en el que se hacen reaccionar la diamina y ácidos dicarboxílicos a una temperatura en el rango entre 100 y 370°C, preferiblemente entre 200 y 340°C, y a una presión en el rango entre 1 y 50 bar, preferiblemente entre 5 y 30 bar. El reactor de evaporación puede estar configurado de cualquier forma adecuada. Los mismos pueden ser, por ejemplo, reactores tubulares como los que se describen en EP-A-0 129 195. Preferiblemente el mismo es un reactor tubular de posición vertical con un flujo de arriba hacia abajo.

El tiempo de residencia del paso B) llega preferiblemente a entre 0,2 y 10 minutos, en forma particularmente

preferida entre 1 y 5 minutos.

5 El reactor de evaporación es seguido por un separador, el cual se opera a una temperatura de entre 100 y 370°C, preferiblemente entre 200 y 340°C. La presión en el separador asciende a entre 1 y 50 bar, preferiblemente entre 5 y 30 bar. El tiempo de residencia del paso C) asciende preferiblemente a entre 1 y 45 minutos, en forma particularmente preferida entre 2 y 15 minutos. En el separador se separan los componentes gaseosos, en particular el agua y los monómeros volátiles. Por ejemplo cuando se usa la mezcla de monómeros preferida que se describió anteriormente, alrededor de entre 1 y 10% de la diamina hexametilendiamina usada originalmente se separa junto con vapor de agua. Esta mezcla gaseosa se puede someter entonces a una destilación o rectificación, en donde el vapor de agua se separa en la fracción superior y se obtiene una mezcla de diamina/agua en el fondo. Esta mezcla puede reciclarse a los pasos A) o B) o a ambos pasos. En general, en el paso C) se separan del resto de los componentes el vapor de agua y los ácidos dicarboxílicos o diaminas, los cuales luego se separan por destilación, en donde se recicla un condensado acuoso enriquecido en ácidos dicarboxílicos o diaminas a uno o a ambos pasos A) y B).

15 Mediante la proporción de diaminas que se separan con la evaporación y que se reciclan nuevamente al proceso, se puede corregir también la deficiencia de diaminas.

Al separador del paso C) se conecta un reactor tubular en el paso D) en el cual se agrega la mezcla del paso C) junto con diamina o ácido dicarboxílico en una cantidad adecuada para balancear el exceso molar. El reactor tubular se opera a una temperatura en el rango entre 150 y 400°C, preferiblemente entre 200 y 370°C, y se configura para un tiempo de residencia en el rango entre 10 segundos y 30 minutos.

20 Al reactor tubular del paso D) se conecta un extrusor en el paso E) al cual se transfiere la mezcla del paso D). El extrusor se opera a una temperatura en el rango entre 150 y 400°C, preferiblemente entre 200 y 370°C y se configura para un tiempo de residencia en el rango entre 10 segundos y 30 minutos. En el extrusor los componentes gaseosos también se eliminan a través de orificios de desgaseado.

25 Las personas con experiencia en el arte conocen extrusores adecuados con pasos de desgaseado. De acuerdo a la invención se pueden usar preferiblemente extrusores de doble tornillo, los cuales pueden ser extrusores de dos tornillos que rotan en la misma dirección o en direcciones opuestas. Para una descripción acerca de los extrusores pueden consultarse EP-A-0 129 195 y DE-A-195 14 145.

30 En el paso D) se agrega diamina o ácido dicarboxílico, dependiendo de si luego del paso C) hay presente una deficiencia de diamina o de ácido dicarboxílico. La cantidad adecuada para compensar la deficiencia molar se puede identificar a través de pruebas simples, en donde se puede determinar el contenido de grupos carboxilo terminales y grupos amino terminales en la poliamida que se obtiene a partir del extrusor. En caso de que inicialmente se opere con una deficiencia de diaminas, en el paso D) preferiblemente se agrega una cantidad tal de diamina que el contenido de grupos amino terminales se incrementa en por lo menos 20 mmol/kg. El contenido de grupos amino terminales al final del paso D) es preferiblemente entre 30 y 250 mmol/kg, en particular preferiblemente entre 50 y 100 mmol/kg o entre 40 y 220 mmol/kg. También es posible un agregado en otros pasos del proceso de acuerdo a la invención.

Después de la extrusión también puede seguir una postcondensación en fase sólida y un paso de granulación.

40 La poliamida que se obtiene de acuerdo al paso E) muestra preferiblemente un valor de viscosidad en el rango entre 20 y 200, en forma particularmente preferida entre 40 y 80 en particular mediante el uso de la mezcla de monómeros preferida que se describió previamente. Mediante el empleo de hexametilendiamina en el paso D) también se puede agregar una diamina diferente, por ejemplo Dicycan. De acuerdo a la invención además es posible agregar diversos aditivos en distintos puntos del proceso, tales como como oxazolininas, polímeros hiper ramificados con grupos amino o carboxilo y otros aditivos. Los aditivos se pueden, por ejemplo, proveer al separador como alimentación en frío o alimentación en caliente, antes o después de una bomba de descarga en conexión con el reactor de evaporación.

Las poliamidas preferidas que se pueden obtener de acuerdo a la invención poseen una temperatura de transición vítrea en el rango entre 110 y 150°C y un punto de fusión en el rango entre 280 y 320°C. Preferiblemente las mismas tienen una cristalinidad de más de 20 % y por lo tanto no son transparentes.

50 Las poliamidas que se preparan de acuerdo a la invención son adecuadas por ejemplo para para aplicaciones en vehículos o automotrices, por ejemplo para el recubrimiento interior de la cabina de pasajeros, para tableros, para coberturas por ejemplo de carcasa de válvulas, para tomas de montaje de motores de ventilación y motores de ventilador, para paneles basales para la dirección, para componentes de recirculación de gases de escape, para módulos de suministro de aire por ejemplo de unidades turbo o unidades turbodiésel como carcasas de enfriadores de aire de carga (intercooler), para el diseño de las válvulas de aceleración de motores a gasolina y

5 motores diésel, para sistemas que transportan gasolina y aceite o aquellos que puedan entrar en contacto con los mismos, en la forma de uniones (conectores), accesorios, carcasas para filtros e inyectores, para áreas de entrada y salida de líquidos en sistemas de refrigeración, para reservorios y piezas de conexión para líquido de frenos, para las piezas eléctricas o electrónicas del vehículo por ejemplo en la forma de uniones (conectores) y conectores macho para sistemas de control electrónico, para electroaplicaciones y aplicaciones eléctricas y electrónicas, por ejemplo para enchufes, soportes de colectores en motores eléctricos, ruedas a paleta en aspiradoras, elementos de conmutación y relés así como también componentes eléctricos y electrónicos, en particular aquellos que están ensamblados con la técnica de cinta de soldar, para aplicaciones de agua potable, de calefacción, de plomería y sanitarias, por ejemplo para tuberías, juntas, válvulas, accesorios y contenedores, para aplicaciones en electrodomésticos, por ejemplo para electrodomésticos tales como máquinas de café y máquinas de expreso, electrodomésticos de la línea blanca tales como lavaplatos y lavarropas, así como también secadoras de ropa o canillas rociadoras para cocina, para aplicaciones médicas, por ejemplo para jeringas, cánulas, bolsas, guantes o pistolas de compresión para materiales dentales, para usar como sustituto de metales, por ejemplo para moldeo por inyección por ejemplo de accesorios o anillos de sujeción.

## 15 EJEMPLOS

El sistema para la producción continua de poliamidas estables a altas temperaturas a partir de diaminas (hexametildiamina, HMD) y ácidos dicarboxílicos se basa en los siguientes pasos:

preparar la mezcla base

dosificar y calentar

20 precondensar

postcondensar en separador

postcondensar en reactor tubular

rectificar la HMD

desgasear y granular

25 Descripción del proceso:

La solución de reacción se prepara a partir de diaminas, ácidos dicarboxílicos, regulador y agua en la preparación de la mezcla base en tanque agitado y se transfiere al contenedor receptor. La solución de reacción se dosifica a partir del contenedor receptor a la parte superior del reactor de evaporación vertical por medio de una bomba de alimentación a través del calentador. En el aparato cargado con los componentes y calentado con difilo, los monómeros reaccionan bajo presión y temperatura con pérdida de agua (policondensación) hacia productos intermedios de bajo peso molecular. La mezcla resultante de productos intermedios, el agua de solución en forma de vapor y el agua de reacción así como también parte de las diaminas y ácidos dicarboxílicos sin reaccionar se dirigen al separador subsiguiente. Allí, el polímero fundido se separa de las fracciones en estado gaseoso. Las corrientes de vapor separado se conducen a la columna de rectificación y se lavan con agua fría. Allí, los monómeros vaporizados y las partículas de polímero atrapadas se separan del vapor de agua. Las diaminas, que se acumulan en forma de solución acuosa en el fondo, se separan por bombeo y, después de la separación de las partículas poliméricas ahora sólidas a través de filtros, se bombean nuevamente a la solución de reacción corriente arriba del reactor de evaporación. El polímero fundido se conduce desde el separador hacia un reactor tubular y se enriquece con aminas. La masa fundida se transfiere del reactor tubular al extrusor a través de una válvula de control, y el agua remanente se desgasea. El polímero transferido en forma de hebras se enfría con agua y se granula.

40

Preparación de la mezcla base

45 Todos los componentes del lote (alrededor de 2500 kg) se disuelven en un tanque agitado a 95°C. Después de 60 min de disolución, se toma una muestra para determinación de pH. El pH se lleva a un valor de entre 6,5 y 7,05 a través del agregado HMD o una mezcla de ácido tereftálico/ácido isosftálico, para ajustar la estequiometría del lote. Luego se agrega la cantidad requerida de regulador.

Con el lote producido de la manera descrita, el mismo se puede transferir a través de una tubería pendular a la caldera.

## Dosificación y calentamiento

### Precondensación

La solución de alimentación se bombea del recipiente de alimentación, a través de una bomba de alimentación con una temperatura de 95°C, hacia el reactor de evaporación.

- 5 En este reactor calentado con difilo reaccionan los monómeros para formar poliamidas de cadena corta es decir de bajo peso molecular, con eliminación de agua. Toda el agua de solución y el agua de reacción se evaporan virtualmente al mismo tiempo.

El reactor de evaporación consiste en 10 tubos con un diámetro de 33,6 mm y 4000 mm de longitud. El relleno consiste en anillos de Raschig de 5 mm con tabique intermedio.

- 10 El reactor de evaporación está protegido con una válvula de seguridad del lado de la entrada.

### Postcondensación

- 15 El separador que se encuentra corriente abajo sirve para separar las fases de la mezcla de prepolímero y vapor de agua, la cual fluye hacia el aparato a través de un tubo de entrada. El separador tiene una longitud total de 1800 mm y un diámetro interno de 300 mm, en donde los últimos 250 mm son cónicos. El tubo de entrada está dispuesto lateralmente en forma excéntrica. Con la ayuda de este tubo abierto hacia abajo se introduce la mezcla de fases en la parte media del separador cerca de la pared.

Con el objetivo de mantener el prepolímero fundido el separador se calienta con difilo mediante una camisa doble. Los vapores salen del aparato a través de la tubería de vapor de la tapa, en dirección a la columna de rectificación de diamina.

- 20 Debido a que este sistema se encuentra bajo presión (20 bar), una pequeña cantidad de agua permanece disuelta en la poliamida fundida.

Esta cantidad de agua restringe la estructura molecular y conduce a una disminución del punto de fusión.

La poliamida fundida se transfiere al extrusor de desgaseado a través de una válvula de control.

### Reciclado de la diamina

- 25 Los vapores se introducen en una columna de rectificación no calentada. Allí, los mismos se lavan con agua a contracorriente. Los oligómeros solubles en agua se eliminan de la columna junto con el agua de lavado. El control de la presión dentro de la columna se realiza a través de una válvula de control calentada con vapor en la parte superior de la columna. Se enjuaga la columna a través de la tapa superior. Al final de la columna se hace una medida del diferencial de presión. Dentro de la columna, la fracción orgánica se separa de los vapores por medio de un lavado. A partir del circuito de reciclado del fondo de la columna (alrededor de 1000 l/h) la fracción precipitada se recicla a la corriente de producto que está corriente arriba del reactor de evaporación. El flujo de retorno es de alrededor de 40 l/h. La corriente de la parte superior de la columna se elimina. Esta corriente superior (alrededor de 70 kg/h) contiene toda el agua y una pequeña porción de diamina (entre 0,3 y 0,5%). Esta diamina, debido a que la misma se retira de la reacción, debe considerarse como una pérdida.
- 30

- 35 Desgaseado y granulación

Una válvula de salida regula la corriente de producto constante hacia el extrusor. El extrusor es un ZDSK 57. El aislamiento del tornillo sin fin hacia la parte posterior se realiza por medio de una carga de alimentación en frío de 2 kg/h de granulado. Desde el extrusor, el agua contenida en el polímero fundido se elimina mediante un desgaseado directo y reverso. El polímero fundido se granula con tecnología de granulación bajo agua.

- 40 **Ejemplos 1 a 5**

Las cantidades y parámetros del proceso se pueden tomar a partir de la siguiente Tabla.

Se mezclaron con el agua, la solución de hexametilendiamina (69,47% de fuerza en agua, BASF), la metaxilendiamina (MXD), el ácido tereftálico (TPA), el ácido isosftálico (IPA) (Lonza) en un recipiente de aplicación a 93°C.

## ES 2 639 062 T3

La solución de sales se bombeó al reactor de evaporación a la temperatura de salida del producto y a una presión determinada (ver tabla). La temperatura y la presión del producto pueden hallarse en la Tabla. Luego, se agregó la metaxilendiamina (MXD) al reactor tubular.

El polímero fundido se sometió a extrusión y se granuló a 320°C, y luego se templó como se muestra en la Tabla.

5 Los resultados se resumen en la siguiente Tabla:

Ejemplo	Agua/ kg	HMD/ kg	MXD/ kg	TPA/ kg	IPA/ kg	Alimentación kg/h	T de producto después de reactor de evaporación/ °C	Presión antes de reactor de evaporación/bar	Temp. de producto en separador / °C
1	1046	701,5	28,5	503	237,9	132	312	20	212
2	1016	690	27,4	502	214,3	117	317	19,7	212
3	1016	690	27,4	502	214,3	86	332	21,3	212
4	1000	671,7	27,4	502	206	114	314	20,2	212
5	1001	674,5	25,1	500	205,0	103	317	20,3	212

Ejemplo	Presión en separador / bar	MXD agregada / ml/min	Templado/h	Templado/°C	VZ antes de templado ml/g	AEG antes de templado mmol/kg	VZ después de templado ml/g	AEG después de templado mmol/kg
1	17	20	----	-----	50	46	-----	----
2	18,1	20	----	-----	60	65	-----	----
3	18	20	----	-----	192,5	71	-----	-----
4	18,7	10	----	-----	32,1	46	-----	-----
5	19	15	24	200	62	55	93	19

**REIVINDICACIONES**

1. Proceso para la preparación de una poliamida a base de ácidos dicarboxílicos y diaminas que consiste en los pasos de:
  - 5 A) Proveer una mezcla de monómeros acuosa de ácidos dicarboxílicos y diaminas, en donde la proporción molar de ácidos dicarboxílicos a diaminas se ajusta de forma tal que al final del paso C) existe una deficiencia molar de ácidos dicarboxílicos o de diaminas de entre 1 y 10 % en moles, en base al otro componente respectivo,
  - B) Transferir la mezcla acuosa del paso A) a un reactor de evaporación de operación continua, en el que se hacen reaccionar las diaminas y los ácidos carboxílicos a una temperatura en el rango entre 100 y 370°C y una presión en el rango entre 1 y 50 bar,
  - 10 C) Transferir la mezcla del paso B) a un separador, el cual se opera a una temperatura en el rango entre 100 y 370°C y a una presión en el rango entre 1 y 50 bar, con separación de los componentes gaseosos,
  - D) Transferir la mezcla del paso C) junto con diamina o ácido dicarboxílico en una cantidad adecuada para balancear el exceso molar, a un reactor tubular, el cual se opera a una temperatura en el rango entre 100 y 370°C y a una presión en el rango entre 1 y 50 bar, durante un tiempo de residencia en el rango entre 10 segundos y 30 minutos,
  - 15 E) Transferir la mezcla del paso D) a un extrusor, el cual se opera a una temperatura en el rango entre 150 y 400°C, durante un tiempo de residencia en el rango entre 10 segundos y 30 minutos, a la vez que se separan los componentes gaseosos a través de orificios de desgaseado,
- 20 en donde la mezcla de monómeros del paso A) consiste en una mezcla de ácidos dicarboxílicos de entre 60 y 88 % en peso de ácido tereftálico y entre 12 y 40 % en peso de ácido isosftálico, en donde hasta un 20 % en peso de la mezcla de ácidos carboxílicos también se puede reemplazar por otros ácidos dicarboxílicos, y hexametildiamina, de la cual hasta un 20 % en peso se puede reemplazar por otras C<sub>2-30</sub>-diaminas.
2. Proceso de acuerdo a la reivindicación 1, caracterizado porque después del paso de extrusión sigue un paso de granulación y una postcondensación en fase sólida.
- 25 3. Proceso de acuerdo a la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque en el paso C se separan del resto el vapor de agua y los ácidos dicarboxílicos o diaminas volátiles, los cuales se separan subsiguientemente entre ellos por destilación, en donde se recicla a uno o a ambos pasos A) y B) un condensado acuoso enriquecido en ácido dicarboxílico o diamina.
- 30 4. Proceso de acuerdo a una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el reactor de evaporación es un reactor tubular de posición vertical con un flujo de arriba hacia abajo.
5. Proceso de acuerdo a la reivindicación 1, caracterizado porque en la mezcla de monómeros hay presentes cantidades equimolares de ácidos dicarboxílicos y diaminas, en el separador del paso C) se separan en estado gaseoso entre 0,5 y 15 % en peso de la hexametildiamina usada en el paso A), y en el paso D) se agrega una cantidad tal de hexametildiamina que al final del paso E) el contenido de grupos amino terminales en la poliamida obtenida es entre 40 y 220 mmol/kg.
- 35 6. Proceso de acuerdo a la reivindicación 1, caracterizado porque en el paso D) se agrega una cantidad tal de diamina que el contenido de grupos amino terminales se incrementa en por lo menos 20 mmol/kg.
7. Proceso de acuerdo a una de las reivindicaciones 1 y 6, caracterizado porque las fibras, rellenos, tinturas, auxiliares o mezclas de los mismos se proveen directamente en el extrusor para la formación de la composición.
- 40 8. Proceso de acuerdo a una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el reactor tubular está equipado completamente o parcialmente con mezcladores estáticos.