

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 646 493**

51 Int. Cl.:

B01J 19/00	(2006.01)
B01J 19/18	(2006.01)
B01J 4/00	(2006.01)
B01J 19/20	(2006.01)
C08G 69/28	(2006.01)
C08F 2/00	(2006.01)
C08L 77/06	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.06.2014 PCT/EP2014/062119**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **18.12.2014 WO14198766**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2014 E 14729016 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017 EP 3007816**

54 Título: **Procedimiento de polimerización con formación reducida de depósitos en la cámara de reacción**

30 Prioridad:

12.06.2013 EP 13171657

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.12.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ZHU, NING;
STAMMER, ACHIM;
CLAUSS, JOACHIM;
WITT, UWE;
KORY, GAD y
BIEDASEK, SILKE**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 646 493 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de polimerización con formación reducida de depósitos en la cámara de reacción

Trasfondo de la invención

5 La presente invención se relaciona con un procedimiento para la síntesis de un polímero, particularmente de una poliamida, con separación de una sustancia gaseosa, particularmente de vapor de agua.

Estado actual de la técnica

10 La producción de un gran número de polímeros técnicos se lleva a cabo a través de una policondensación, en la que el aumento de peso molecular va acompañado de la liberación de un componente de bajo peso molecular, que generalmente tiene que extraerse al menos parcialmente de la mezcla de reacción, por ejemplo, para obtener el peso molecular deseado y/o las propiedades del producto deseadas.

15 Una clase importante de polímeros de policondensación son las poliamidas. Se emplean, además de en las principales áreas de aplicación para películas, fibras y materiales, para un gran número de usos adicionales. Entre las poliamidas, la poliamida 6 (policaprolactama) y la poliamida 66 (nylon, amida del ácido polihexametilenadípico) son los polímeros más producidos. La producción de poliamida 66 se lleva a cabo principalmente mediante policondensación de las llamadas disoluciones de sal de AH, es decir, de disoluciones acuosas, que contienen ácido adípico y 1,6-diaminohexano (hexametildiamina) en concentraciones estequiométricas. El procedimiento clásico para la producción de poliamida 6 es la polimerización hidrolítica de apertura de anillo de la ϵ -caprolactama, que sigue siendo de muy gran importancia técnica. Procedimientos convencionales de producción para la poliamida 6 y la poliamida 66 se describen, por ejemplo, en el Manual del Plástico, $\frac{3}{4}$ Termoplastos técnicos: Poliamidas, Editorial Carl Hanser, 1998, Múnich, pág. 42-71.

Una clase especial de plásticos técnicos, que se han empleado ampliamente, son las poliamidas semicristalinas o amorfas, termoplásticas, semiaromáticas, que se distinguen particularmente por su alta resistencia a la temperatura y se designan por tanto también como poliamidas de alta temperatura.

25 Especialmente en la síntesis de las poliamidas de alta temperatura es necesario extraer el agua de la masa fundida de reacción. Así, la producción de estas HTPA comienza generalmente con la formación de una disolución salina acuosa de al menos una diamina y al menos un ácido dicarboxílico, así como opcionalmente otros componentes monoméricos, como lactamas, ω -aminoácidos, monoaminas, ácidos monocarboxílicos y mezclas de estos, con la condición de que al menos uno de los componentes tenga un grupo aromático. A la formación de la disolución salina le sigue entonces una oligomerización en la fase líquida, durante la cual no se lleva a cabo generalmente ninguna separación del agua. Al final de esta oligomerización, los oligómeros tienen de media por ejemplo de 4 a 10 unidades de repetición con una conversión de aproximadamente el 70 al 80%. Para aumentar adicionalmente el peso molecular se dispone entonces de dos rutas alternativas. En la primera variante, el oligómero formado se transforma mediante deshidratación en la fase sólida y se somete a una llamada polimerización en estado sólido (solid state polymerization, SSP). En la segunda variante, se lleva a cabo, con separación controlada del agua y aumento de temperatura, una transferencia de la disolución acuosa en la masa fundida a la policondensación ulterior. Existe particularmente una necesidad de dispositivos y procedimientos apropiados para la ejecución de esta condensación de la masa fundida.

40 Se sabe, por ejemplo, hacer reaccionar una masa fundida de prepolímero, que contenga agua, en un reactor a una temperatura de aproximadamente 350 °C y una presión en el rango de 10 a 20 bar. En este contexto se producen sin duda depósitos en las paredes internas del reactor por encima de la fase líquida. Esto conlleva una peor calidad del producto.

45 También en la síntesis de otros polímeros es necesaria la extracción de sustancias gaseosas de la masa fundida de polímero. Así, la patente US 4,110,316 describe un procedimiento para la síntesis de tereftalato de polietileno (PET), en el que una mezcla gaseosa del 91,1% de etilenglicol y el 8,9% de agua se retira de la masa fundida, para, a continuación, recuperar el etilenglicol. La US 2002/0128427 A1 describe la síntesis de poliésteres con proporción reducida de acetaldehídos libres con empleo de bloqueantes de acetaldehído. Estos reaccionan en la masa fundida de polímero con formación de etilenglicol, que tiene que retirarse junto con el agua como gas de la masa fundida, para evitar una descomposición hidrolítica y glucolítica del poliéster. También la ejecución de este procedimiento puede obstaculizarse mediante la formación de depósitos en el interior del reactor. La EP 0267025 A1 describe un procedimiento para el tratamiento de líquidos muy viscosos, producidos, por ejemplo, mediante polimerización en bloque, en un evaporador de capa fina.

La EP 2471594 A1 describe un reactor tubular y su empleo en un procedimiento para la producción continua de polímeros como particularmente cauchos sintéticos.

La US 3834441 A describe un procedimiento para la concentración de disoluciones de polímero mediante evaporación. Una disolución de polímero se calienta en este contexto a presión y se relaja a través de un difusor en un tubo en espiral.

5 La US 3545938 A describe un reactor químico de presión vertical, cilíndrico para la producción y procesamiento de materiales viscosos.

La US 2993842 A describe un mecanismo para la destilación de líquidos y un procedimiento para la destilación fraccionada de líquidos.

Resumen de la invención

10 El objeto de la invención es un procedimiento continuo para la síntesis de un polímero con separación de una sustancia gaseosa en un dispositivo comprendiendo

- una cámara de reacción (1), que comprende una sección superior (11) esencialmente cilíndrica circular, limitada por dos superficies circulares (111, 112) y una superficie lateral (113) y que presenta un eje longitudinal del cilindro, así como una sección inferior (12), estando la sección superior (11) y la sección inferior (12) unidas a través de la primera superficie circular (111),

15 - un orificio de entrada (2) dispuesto de tal forma en la superficie lateral (113) que se posibilite una entrada tangencial de un líquido a través del orificio de entrada (2) a lo largo de la superficie lateral (113) en la sección superior (11),

- un primer orificio de salida (3) dispuesto en una pared de la sección inferior (12),

20 - un segundo orificio de salida (4) dispuesto en la segunda superficie circular (112) o en la superficie lateral (113) entre el orificio de entrada (2) y la segunda superficie circular (112), y

- al menos un primer dispositivo de retirada (51) dispuesto por lo menos entre la segunda superficie circular (112) y el orificio de entrada (2) de manera desplazable a lo largo del eje longitudinal del cilindro y en contacto con la superficie lateral (113),

con los siguientes pasos procedimentales:

25 a) introducción de una masa fundida de prepolímero (7) en una primera sección cilíndrica circular (11) de una cámara de reacción (1) a través de un orificio de entrada (2) tangencialmente a una superficie lateral (113) de la primera sección (11),

b) polimerización de la masa fundida de prepolímero (7) para dar una masa fundida de polímero (8),

30 c) extracción de la masa fundida de polímero (8) de la cámara de reacción (1) a través de un primer orificio de salida (3) de la cámara de reacción (1), y

d) extracción de una sustancia gaseosa (9) de la cámara de reacción (1) a través de un segundo orificio de salida (4) de la cámara de reacción (1) por encima del orificio de entrada (2),

eliminando al menos el primer dispositivo de retirada (51) los depósitos en por lo menos una pared interna de la sección superior (11) de la cámara de reacción (1) por encima del orificio de entrada (2).

35 Un modo de operación especial es un procedimiento para la síntesis de una poliamida alifática o semiaromática, en el que se prepara un prepolímero de la poliamida alifática o semiaromática y se alimenta al dispositivo utilizado.

Descripción de la invención

Un prepolímero designa en el sentido de la invención una composición, que contenga compuestos poliméricos con grupos funcionales complementarios, aptos para una reacción de condensación para aumentar el peso molecular.

40 El término "masa fundida de prepolímero" designa en el sentido de la invención una composición fluida de la mezcla de reacción particular, que contenga los prepolímeros. Además, la temperatura de la masa fundida de prepolímero no tiene que hallarse obligatoriamente por encima de la temperatura de fusión del prepolímero puro. La fluidez puede venir dada también por la presencia de otros componentes de la masa fundida de prepolímero, como por

ejemplo agua, oligómeros de bajo peso molecular, etc. En un modo de operación especial, el propio prepolímero se encuentra en forma fundida en la masa fundida de prepolímero.

Se entiende por masa fundida de polímero conforme a la invención una masa fundida, que se encuentre en equilibrio químico y pueda contener opcionalmente también incluso oligómeros, monómeros y agua.

- 5 Las descripciones del peso molecular medio en número M_n y del peso molecular medio en peso M_w en el contexto de esta invención se relacionan con una determinación por medio de cromatografía de permeación de gel (GPC). Para la calibración se utilizó PMMA como estándar de polímero con menor polidispersidad.

10 Mientras que, por debajo del orificio de entrada, durante la síntesis de un polímero, puede evitarse la formación de depósitos en la pared interna de la cámara de reacción, lavándolos mediante la introducción continua de una masa fundida de prepolímero a través del orificio de entrada, existe el peligro de que se formen depósitos por encima del orificio de entrada. Esto puede evitarse conforme a la invención mediante un desplazamiento de al menos el primer dispositivo de retirada a lo largo del eje longitudinal del cilindro. La idoneidad del al menos primer dispositivo de retirada para eliminar los depósitos de la pared interna de la cámara de reacción por encima del orificio de entrada se eleva conforme a la invención preferentemente haciendo que al menos el primer dispositivo de retirada pueda rotarse alrededor del eje longitudinal del cilindro.

15 Para evitar la formación de depósitos por debajo del orificio de entrada, el dispositivo del procedimiento conforme a la invención está configurado preferentemente de forma que una masa fundida de prepolímero introducida en la cámara de reacción a través del orificio de entrada moje completamente la pared interna de la cámara de reacción por debajo del orificio de entrada. Esto se realiza haciendo que el orificio de entrada se disponga en la superficie lateral de tal forma que posibilite una introducción tangencial de un líquido a través del orificio de entrada a lo largo de la superficie lateral en la sección superior. El orificio de entrada puede tener además tanto una sección transversal redonda como también una poligonal, particularmente una cuadrada. En otro modo de operación de la invención, el orificio de entrada está conectado por medio de una línea de entrada con la segunda superficie circular de la sección superior y se dispone de forma que posibilite una introducción tangencial de un líquido a través del orificio de entrada a lo largo de la superficie lateral en la sección superior. Para hacer posible un desplazamiento del al menos primer dispositivo de retirada, al menos el primer dispositivo de retirada tiene además un orificio, a través del cual se guía la línea de entrada.

Se prefiere además que al menos el primer dispositivo de retirada presente orificios, para posibilitar un paso de una sustancia gaseosa a través del al menos primer dispositivo de retirada.

- 30 Si el segundo orificio de salida estuviera conectado con una línea de salida, sería posible, que durante la síntesis de un polímero se formaran depósitos también en esta línea de salida. Para evitar esto se prefiere conforme a la invención que en la línea de salida se disponga al menos un segundo dispositivo de retirada, que pueda desplazarse a lo largo de la línea de salida y esté en contacto con la superficie interna de la línea de salida.

35 Para hacer posible un transporte seguro del polímero sintetizado a través del primer orificio de salida fuera de la cámara de reacción, se prefiere conforme a la invención que una sección transversal de la sección inferior disminuya desde la sección superior hacia el primer orificio de salida. De este modo crece la velocidad, con la que se desplaza por ejemplo una masa fundida de polímero en la cámara de reacción hacia el primer orificio de salida, con distancia decreciente hacia el primer orificio de salida. Además, se prefiere que en la sección inferior de la cámara de reacción se disponga un dispositivo de transporte, configurado para transportar un líquido, particularmente una masa fundida de polímero, desde la sección inferior al primer orificio de salida. En este contexto puede tratarse por ejemplo de un tornillo de transporte.

40 El procedimiento conforme a la invención se lleva a cabo en continuo, de forma que un flujo continuo de la masa fundida de prepolímero moje mediante la introducción tangencial toda la superficie interna de la cámara de reacción por debajo del orificio de entrada y evite así una formación de depósitos. Los depósitos que se formen por encima del orificio de entrada en la cámara de reacción, los eliminará al menos el primer dispositivo de retirada. El al menos primer dispositivo de retirada puede operar en este contexto en continuo y también en discontinuo. Para retirar los depósitos se desplazará a lo largo del eje longitudinal del cilindro de la primera sección por encima del orificio de entrada. Preferentemente se girará además también alrededor del eje longitudinal del cilindro de la primera sección.

45 Debido a la elevada viscosidad de la masa fundida de polímero respecto de la masa fundida de prepolímero, esta primera descenderá hacia el suelo de la cámara de reacción y la abandonará a través del primer orificio de salida. Esto se acelera conforme a la invención preferentemente haciendo que la velocidad, con la que la masa fundida de polímero se desplaza hacia el primer orificio de salida, aumente con distancia decreciente hacia el primer orificio de salida. Esto se logra de manera especialmente preferente, haciendo que la masa fundida de polímero se transporte por medio de un dispositivo de transporte hacia el primer orificio de salida.

El procedimiento conforme a la invención puede efectuarse fundamentalmente con cualquier polímero, que se deje conducir en una masa fundida. El polímero se selecciona preferentemente entre los polímeros termoplásticos. De manera especialmente preferente, el polímero se selecciona entre: poliamidas, poliuretanos termoplásticos, poliolefinas, polímeros vinilaromáticos, poliésteres, poliacetales, policarbonatos, polisulfonas, sulfonas de poliéter y mezclas de estos.

Preferentemente, el polímero es una poliamida y la sustancia gaseosa es vapor de agua.

Un modo de operación especial del procedimiento conforme a la invención es, por tanto, un procedimiento para la síntesis de una poliamida alifática o semiaromática, en el que en el paso a) se prepara un prepolímero de la poliamida alifática o semiaromática y se alimenta al dispositivo usado conforme a la invención.

Para designar las poliamidas se utilizan en el contexto de la invención abreviaturas en parte técnicamente habituales, que consisten en las letras PA, así como números y letras subsiguientes. Algunas de estas abreviaturas están normalizadas en la DIN EN ISO 1043-1. Las poliamidas, que pueden derivarse de ácidos aminocarboxílicos del tipo $H_2N-(CH_2)_x-COOH$ o las correspondientes lactamas, se califican como PA Z, designando Z el número de átomos de carbono en el monómero. Así, por ejemplo, PA 6 representa el polímero de ϵ -caprolactama y/o el ácido ω -aminocaproico. Las poliamidas, que pueden derivarse de diaminas y ácidos dicarboxílicos de los tipos $H_2N-(CH_2)_x-NH_2$ y $HOOC-(CH_2)_y-COOH$, se califican como PA Z1 Z2, designando Z1 el número de átomos de carbono en la diamina y Z2 el número de átomos de carbono en el ácido dicarboxílico. Para designar las copoliamidas se especifican los componentes en la secuencia de su porcentaje de concentración, separados por barras oblicuas. Así, por ejemplo, PA 66/610 es la copoliamida de hexametildiamina, ácido adípico y ácido sebácico. Para los monómeros usados conforme a la invención con un grupo aromático o cicloalifático se utilizan las siguientes iniciales: T = ácido tereftálico, I = ácido isoftálico, MXDA = m-xililendiamina, IPDA = isoforondiamina, PACM = 4,4'-metilénbis(ciclohexilamina), MACM = 2,2'-dimetil-4,4'-metilénbis-(ciclohexilamina).

En lo sucesivo, la expresión "C₁-C₄-alquílico" abarca grupos C₁-C₄-alquílicos lineales y ramificados no sustituidos. Ejemplos de grupos C₁-C₄-alquílicos son particularmente metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, tert-butilo (1,1-dimetiletilo).

En los ácidos dicarboxílicos aromáticos, ácidos dicarboxílicos alifáticos, ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos y ácidos monocarboxílicos, citados en lo sucesivo, los grupos carboxilo pueden encontrarse en cada caso en forma no derivada o en forma de derivados. En los ácidos dicarboxílicos puede no existir ninguno, o puede(n) encontrarse uno o ambos grupo(s) carboxilo en forma de un derivado. Derivados apropiados son los anhídridos, ésteres, cloruros de ácido, nitrilos e isocianatos. Derivados preferidos son los anhídridos o ésteres. Los anhídridos de ácidos dicarboxílicos pueden encontrarse en forma monomérica o polimérica. Los ésteres preferidos son los ésteres alquílicos y vinílicos, de manera especialmente preferente los ésteres C₁-C₄-alquílicos, particularmente los ésteres metílicos o etílicos. Los ácidos dicarboxílicos se encuentran preferentemente como ésteres mono- o dialquílicos, de manera especialmente preferente ésteres mono- o di- C₁-C₄-alquílicos, de manera más especialmente preferente ésteres monometílicos, dimetílicos, monoetílicos o dietílicos. Los ácidos dicarboxílicos se encuentran en adelante preferentemente como ésteres mono- o divinílicos. Los ácidos dicarboxílicos se encuentran en adelante preferentemente como ésteres mixtos, de manera especialmente preferente ésteres mixtos con diversos componentes C₁-C₄-alquílicos, particularmente éster metiletílico.

La preparación del prepolímero de poliamida se lleva a cabo mediante policondensación de una composición acuosa, que contenga al menos un componente apropiado para la formación de poliamida.

El prepolímero (y por tanto la poliamida alifática o semiaromática) contiene preferentemente componentes incorporados, que se seleccionan entre

A) ácidos dicarboxílicos aromáticos no sustituidos o sustituidos y derivados de ácidos dicarboxílicos aromáticos no sustituidos o sustituidos,

B) diaminas aromáticas no sustituidas o sustituidas,

C) ácidos dicarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos y derivados de estos,

D) diaminas alifáticas o cicloalifáticas,

E) ácidos monocarboxílicos y derivados de estos,

F) monoaminas,

G) aminas por lo menos trivalentes,

H) lactamas,

I) ω -aminoácidos,

K) compuestos diferentes de A) a I), co-condensables con ellos.

5 Un modo de operación apropiado son las poliamidas alifáticas. Para las poliamidas alifáticas del tipo PA Z1 Z2 (como PA 66) se aplica la condición de que por lo menos uno de los componentes C) o D) tiene que estar presente y no puede haber presente ninguno de los componentes A) y B). Para las poliamidas alifáticas del tipo PA Z (como PA 6 ó PA 12) es válida la condición de que al menos el componente H) tiene que estar presente.

10 Un modo de operación preferido son las poliamidas semiaromáticas. Para las poliamidas semiaromáticas es válida la condición de que por lo menos uno de los componentes A) o B) y al menos uno de los componentes C) o D) tienen que estar presentes.

Los ácidos dicarboxílicos aromáticos A) se seleccionan preferentemente entre, en cada caso no sustituido o sustituido, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácidos naftalindicarboxílicos o ácidos difenilindicarboxílicos y sus derivados y mezclas de los ácidos dicarboxílicos aromáticos citados anteriormente.

15 Los ácidos dicarboxílicos aromáticos sustituidos A) tienen preferentemente al menos un (por ejemplo, 1, 2, 3 ó 4) radical(es) C₁-C₄-alquílico(s). Los ácidos dicarboxílicos aromáticos sustituidos A) tienen particularmente 1 ó 2 radical(es) C₁-C₄-alquílico(s). Este(os) se selecciona(n) preferentemente entre metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y tert-butilo, de manera especialmente preferente metilo, etilo y n-butilo, particularmente metilo y etilo y especialmente metilo. Los ácidos dicarboxílicos aromáticos sustituidos A) pueden llevar también otros grupos funcionales, que no interfieran en la amidación, como por ejemplo ácido 5-sulfoisoftálico, sus sales y derivados. Ejemplo preferente de estos es la sal sódica del éster dimetilíco del ácido 5-sulfo-isoftálico.

20 El ácido dicarboxílico aromático A) se selecciona preferentemente entre ácido tereftálico o isoftálico no sustituido, ácidos naftalindicarboxílicos no sustituidos, ácido 2-clorotereftálico, ácido 2-metiltereftálico, ácido 5-metilsoftálico y ácido 5-sulfoisoftálico.

25 De manera especialmente preferente se utiliza como ácido dicarboxílico aromático A) ácido tereftálico o isoftálico o una mezcla de ambos.

30 Los prepolímeros de poliamida semiaromática preparados conforme a la invención tienen preferentemente una proporción de ácidos dicarboxílicos aromáticos en todos los ácidos dicarboxílicos de al menos un 50% molar, de manera especialmente preferente del 70% molar al 100% molar. En un modo de operación especial, las poliamidas semiaromáticas elaboradas por el procedimiento conforme a la invención (y los prepolímeros preparados en el paso a)) tienen una proporción de ácido tereftálico o isoftálico o una mezcla de ambos, relativa a todos los ácidos dicarboxílicos, de al menos un 50% molar, preferentemente del 70% molar al 100% molar.

35 Las diaminas aromáticas B) se seleccionan preferentemente entre bis-(4-amino-fenil)-metano, 3-metilbenzidina, 2,2-bis-(4-aminofenil)-propano, 1,1-bis-(4-aminofenil)-ciclohexano, 1,2-diaminobenceno, 1,4-diaminobenceno, 1,4-diaminonaftalina, 1,5-diaminonaftalina, 1,3-diaminotolueno(s), m-xililendiamina, N,N'-dimetil-4,4'-bifenil-diamina, bis-(4-metil-aminofenil)-metano, 2,2-bis-(4-metilaminofenil)-propano o mezclas de estos.

40 Los ácidos dicarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos C) se seleccionan preferentemente entre los ácidos oxálico, malónico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, córcuico, azelaico, sebácico, undecano- α,ω -dicarboxílico, dodecano- α,ω -dicarboxílico, maleico, fumárico o itacónico, cis- y trans-ciclohexano-1,2-dicarboxílico, cis- y trans-ciclohexano-1,3-dicarboxílico, cis- y trans-ciclohexano-1,4-dicarboxílico, cis- y trans-ciclopentano-1,2-dicarboxílico, cis- y trans-ciclopentano-1,3-dicarboxílico y mezclas de estos.

45 Las diaminas alifáticas o cicloalifáticas D) se seleccionan preferentemente entre etilendiamina, propilendiamina, tetrametilendiamina, heptametilendiamina, hexametilendiamina, pentametilendiamina, octametilendiamina, nonametilendiamina, 2-metil-1,8-octametilendiamina, decametilendiamina, undecametilendiamina, dodecametilendiamina, 2-metilpentametilendiamina, 2,2,4-trimetilhexametilendiamina, 2,4,4-trimetilhexametilendiamina, 5-metilnonametilendiamina, 2,4-dimetiloctametilendiamina, 5-metilnonanodiamina, bis-(4-aminociclohexil)-metano, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiciclohexilmetano y mezclas de estos.

De manera especialmente preferente, la diamina D) se selecciona entre hexametilendiamina, 2-metilpentametilendiamina, octametilendiamina, nonametilendiamina, decametilendiamina, undecametilendiamina,

dodecametilendiamina, bis-(4-aminociclohexil)-metano, 3,3'-dimetil-4,4'diaminodicyclohexilmetano y mezclas de estos.

5 En una ejecución especial, las poliamidas semiaromáticas contienen polimerizada al menos una diamina D), que se selecciona entre hexametildiamina, bis-(4-aminociclohexil)-metano (PACM), 3,3'-dimetil-4,4'diaminodicyclohexilmetano (MACM), isoforondiamina (IPDA) y mezclas de estos.

En una ejecución especial, las poliamidas semiaromáticas contienen polimerizada como diamina D) exclusivamente hexametildiamina.

En otra ejecución especial, las poliamidas semiaromáticas contienen polimerizada como diamina D) solamente bis-(4-aminociclohexil)-metano.

10 En otra ejecución especial, las poliamidas semiaromáticas contienen polimerizada como diamina D) exclusivamente 3,3'-dimetil-4,4'diaminodicyclohexilmetano (MACM).

En otra ejecución especial, las poliamidas semiaromáticas contienen polimerizada como diamina D) solamente isoforondiamina (IPDA).

15 Los prepolímeros (y correspondientemente las poliamidas alifáticas y las semiaromáticas) pueden contener polimerizado al menos un ácido monocarboxílico E). Los ácidos monocarboxílicos E) sirven además para el recubrimiento final de las poliamidas elaboradas conforme a la invención. Apropriados son fundamentalmente todos los ácidos monocarboxílicos, que sean aptos para, en las condiciones de reacción de la condensación de poliamida, reaccionar con al menos una parte de los grupos amino disponibles. Son ácidos monocarboxílicos E) apropiados los ácidos monocarboxílicos alifáticos, alicíclicos y aromáticos. A ellos pertenecen los ácidos: acético, propiónico, n-, iso- o tert.-butírico, valeriano, trimetilacético, caproico, oenántico, caprílico, pelargónico, cáprico, undecanoico, láurico, tridecanoico, mirístico, palmítico, esteárico, pivalico, ciclohexancarboxílico, benzoico, metilbenzoicos, α -naftalincarboxílico, β -naftalincarboxílico, fenilacético, oleico, ricinoleico, linólico, linoleico, erúcido, ácidos grasos de soja, linaza, ricino y girasol, ácidos acrílico y metacrílico, Versatic®, Koch® y mezclas de estos.

25 Si como ácidos monocarboxílicos E) se usaran ácidos carboxílicos insaturados o sus derivados, podría ser conveniente trabajar en presencia de inhibidores de polimerización de tipo comercial.

De manera especialmente preferente, el ácido monocarboxílico E) se selecciona entre los ácidos acético, propiónico, benzoico y mezclas de estos.

En una ejecución especial, los prepolímeros (y correspondientemente las poliamidas alifáticas y las semiaromáticas) contienen polimerizado como ácido monocarboxílico E) exclusivamente ácido propiónico.

30 En otra ejecución especial, los prepolímeros (y correspondientemente las poliamidas alifáticas y las semiaromáticas) contienen polimerizado como ácido monocarboxílico E) exclusivamente ácido benzoico.

En otra ejecución especial, los prepolímeros (y correspondientemente las poliamidas alifáticas y las semiaromáticas) contienen polimerizado como ácido monocarboxílico E) exclusivamente ácido acético.

35 Los prepolímeros (y correspondientemente las poliamidas alifáticas y las semiaromáticas) pueden contener polimerizada al menos una monoamina F). Además, las poliamidas alifáticas sólo contienen polimerizadas monoaminas alifáticas o alicíclicas. Las monoaminas F) sirven además para el recubrimiento final de las poliamidas elaboradas conforme a la invención. Apropriadas son fundamentalmente todas las monoaminas, que sean aptas para, en las condiciones de reacción de la condensación de poliamida, reaccionar con al menos una parte de los grupos ácido carboxílico disponibles. Monoaminas F) apropiadas son las monoaminas alifáticas, alicíclicas y aromáticas. A ellas pertenecen: metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, hexilamina, heptilamina, octilamina, decilamina, estearilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, ciclohexilamina, dicyclohexilamina, anilina, toluidina, difenilamina, naftilamina y mezclas de estas.

45 Para la producción de los prepolímeros (y correspondientemente de las poliamidas alifáticas y de las semiaromáticas) puede emplearse además al menos una amina por lo menos trivalente G). A ellas pertenecen: N'-(6-aminohehexil)hexano-1,6-diamina, N'-(12-aminododecil)dodecano-1,12-diamina, N'-(6-aminohehexil)dodecano-1,12-diamina, N'-[3-(aminometil)-3,5,5-trimetil-ciclohexil]hexano-1,6-diamina, N'-[3-(aminometil)-3,5,5-trimetil-ciclohexil]dodecano-1,12-diamina, N'-[(5-amino-1,3,3-trimetil-ciclohexil)metil]hexano-1,6-diamina, N'-[(5-amino-1,3,3-trimetil-ciclohexil)metil]dodecano-1,12-diamina, 3-[[[3-(aminometil)-3,5,5-trimetilciclohexil]amino]metil]-3,5,5-trimetil-ciclohexanamina, 3-[[[5-amino-1,3,3-trimetil-ciclohexil)metilamino]-metil]-3,5,5-trimetil-ciclohexanamina, 3-

(aminometil)-N-[3-(aminometil)-3,5,5-trimetil-ciclohexil]-3,5,5-trimetil-ciclohexanamina. Preferentemente no se utiliza ninguna amina por lo menos trivalente G).

Lactamas H) apropiadas son; ϵ -caprolactama, 2-piperidona (δ -valerolactama), 2-pirrolidona (γ -butirolactama), caprillactama, enantolactam, lauro lactama y mezclas de estas.

- 5 ω -aminoácidos I) apropiados son los ácidos: 6-aminocaproico, 7-aminoheptanoico, 11-aminoundecanoico, 12-aminododecanoico y mezclas de estos.

Compuestos K), diferentes a de A) a I), co-condensables con ellos, son los ácidos carboxílicos al menos trivalentes, ácidos diaminocarboxílicos, etc.

- 10 Compuestos K) apropiados son además los ácidos: 4-[(Z)-N-(6-aminohexil)-C-hidroxi-carbonimidóil]benzoico, 3-[(Z)-N-(6-aminohexil)-C-hidroxi-carbonimidóil]benzoico, (6Z)-6-(6-aminohexilimino)-6-hidroxi-hexanocarboxílico, 4-[(Z)-N-[(5-amino-1,3,3-trimetil-ciclohexil)metil]-C-hidroxi-carbonimidóil]benzoico, 3-[(Z)-N-[(5-amino-1,3,3-trimetil-ciclohexil)metil]-C-hidroxi-carbonimidóil]benzoico, 4-[(Z)-N-[3-(aminometil)-3,5,5-trimetil-ciclohexil]-C-hidroxi-carbonimidóil]benzoico, 3-[(Z)-N-[3-(aminometil)-3,5,5-trimetil-ciclohexil]-C-hidroxi-carbonimidóil]benzoico y mezclas de estos.

- 15 En un modo de operación preferido, el procedimiento conforme a la invención sirve para la producción de una poliamida alifática.

La poliamida se selecciona entonces preferentemente entre PA 6, PA 11, PA 12, PA 46, PA 66, PA 666, PA 69, PA 610, PA 612, PA 96, PA 99, PA 910, PA 912, PA 1212, y copolímeros y mezclas de estos.

La poliamida alifática es particularmente PA 6, PA 66 o PA 666; de manera totalmente preferente, PA 6.

- 20 En otro modo de operación preferido, el procedimiento conforme a la invención sirve para la producción de una poliamida semiaromática.

La poliamida se selecciona entonces preferentemente entre PA 6.T, PA 9.T, PA 8.T, PA 10.T, PA 12.T, PA 6.I, PA 8.I, PA 9.I, PA 10.I, PA 12.I, PA 6.T/6, PA 6.T/10, PA 6.T/12, PA 6.T/6.I, PA 6.T/8.T, PA 6.T/9.T, PA 6.T/10.T, PA 6.T/12.T, PA 12.T/6.T, PA 6.T/6.I/6, PA 6.T/6.I/12, PA 6.T/6.I/6.10, PA 6.T/6.I/6.12, PA 6.T/6.6, PA 6.T/6.10, PA 6.T/6.12, PA 10.T/6, PA 10.T/11, PA 10.T/12, PA 8.T/6.T, PA 8.T/66, PA 8.T/8.I, PA 8.T/8.6, PA 8.T/6.I, PA 10.T/6.T, PA 10.T/6.6, PA 10.T/10.I, PA 10.T/10.I/6.T, PA 10.T/6.I, PA 4.T/4.I/46, PA 4.T/4.I/6.6, PA 5.T/5.I, PA 5.T/5.I/5.6, PA 5.T/5.I/6.6, PA 6.T/6.I/6.6, PA MXDA.6, PA IPDA.I, PA IPDA.T, PA MACM.I, PA MACM.T, PA PACM.I, PA PACM.T, PA MXDA.I, PA MXDA.T, PA 6.T/IPDA.T, PA 6.T/MACM.T, PA 6.T/PACM.T, PA 6.T/MXDA.T, PA 6.T/6.I/8.T/8.I, PA 6.T/6.I/10.T/10.I, PA 6.T/6.I/IPDA.T/IPDA.I, PA 6.T/6.I/MXDA.T/MXDA.I, PA 6.T/6.I/MACM.T/MACM.I, PA 6.T/6.I/PACM.T/PACM.I, PA 6.T/10.T/IPDA.T, PA 6.T/12.T/IPDA.T, PA 6.T/10.T/PACM.T, PA 6.T/12.T/PACM.T, PA 10.T/IPDA.T, PA 12.T/IPDA.T y copolímeros y mezclas de estos.

- 35 De manera especialmente preferente, la poliamida se selecciona entonces entre PA 6.T, PA 9.T, PA 10.T, PA 12.T, PA 6.I, PA 9.I, PA 10.I, PA 12.I, PA 6.T/6.I, PA 6.T/6, PA 6.T/8.T, PA 6.T/10.T, PA 10.T/6.T, PA 6.T/12.T, PA 12.T/6.T, PA IPDA.I, PA IPDA.T, PA 6.T/IPDA.T, PA 6.T/6.I/IPDA.T/IPDA.I, PA 6.T/10.T/IPDA.T, PA 6.T/12.T/IPDA.T, PA 6.T/10.T/PACM.T, PA 6.T/12.T/PACM.T, PA 10.T/IPDA.T, PA 12.T/IPDA.T y copolímeros y mezclas de estos.

En una ejecución especial, la poliamida semiaromática es PA 6.T/6.I.

En otra ejecución especial, la poliamida semiaromática es PA 6.T/6.I/IPDA.T/IPDA.I.

En otra ejecución especial, la poliamida semiaromática es PA 6.T/6.I/MXDA.T/MXDA.I.

- 40 Para la producción de los prepolímeros proporcionados se utiliza generalmente una composición acuosa, que contenga al menos un componente apropiado para la formación de poliamida. La producción de los prepolímeros puede verificarse fundamentalmente según procedimientos habituales, conocidos para el experto. Un procedimiento apropiado para la producción de oligómeros de poliamida semiaromática se describe por ejemplo en la EP 0 693 515 A1.

- 45 Los prepolímeros proporcionados para el empleo en el procedimiento conforme a la invención (especialmente los prepolímeros de poliamida) tienen preferentemente un peso molecular medio en número M_n de aproximadamente 500 a aproximadamente 12000 g/mol, preferentemente de aproximadamente 1000 a 4000 g/mol.

El procedimiento conforme a la invención puede efectuarse fundamentalmente en cualquier dispositivo apropiado para ello. Preferentemente se lleva a cabo, no obstante, en el dispositivo conforme a la invención antes descrito.

Si el procedimiento conforme a la invención se utilizara para la producción de poliamidas alifáticas, estas tendrían preferentemente un peso molecular medio en número M_n en un rango de 13000 a 28000 g/mol.

- 5 Si el procedimiento conforme a la invención se utilizara para la producción de poliamidas semiaromáticas, estas tendrían preferentemente un peso molecular medio en número M_n en un rango de 13000 a 25000 g/mol, de manera especialmente preferente de 15000 a 20000 g/mol.

Las poliamidas alifáticas obtenidas por el procedimiento conforme a la invención tienen preferentemente un peso molecular medio en peso M_w en un rango de 20000 a 140000 g/mol.

- 10 Las poliamidas semiaromáticas obtenidas por el procedimiento conforme a la invención tienen preferentemente un peso molecular medio en peso M_w en un rango de 25000 a 125000 g/mol.

Las poliamidas alifáticas y semiaromáticas obtenidas por el procedimiento conforme a la invención tienen preferentemente una polidispersidad $PD (= M_w/M_n)$ de como máximo 6, especialmente preferentemente de como máximo 5, particularmente de como máximo 3,5.

- 15 Descripción de las figuras y ejemplos

La invención se aclara ahora en base a los ejemplos de ejecución con referencia a los diseños.

Fig. 1 muestra una sección transversal de un dispositivo conforme a un modo de operación del procedimiento conforme a la invención.

Fig. 2 muestra un corte del dispositivo conforme a la Fig. 1 a lo largo de la línea II-II.

- 20 Fig. 3 muestra una sección transversal de un dispositivo conforme a otro modo de operación del procedimiento conforme a la invención.

Fig. 4 muestra una vista superior del dispositivo conforme a la Fig. 3 omitiendo la cara superior de su cámara de reacción.

- 25 Un primer modo de operación del procedimiento conforme a la invención se representa en las Fig. 1 y 2. Una cámara de reacción 1 presenta una sección superior 11 y una sección inferior 12. La sección superior 11 es cilíndrica circular y está limitada por dos superficies circulares 111, 112 y una superficie lateral 113. La sección superior 11 y la sección inferior 12 están conectadas a través de la primera superficie circular 111. En la superficie lateral 113 de la sección superior 11 se dispone un orificio de entrada 2, que está conectado con una línea de entrada 21. El orificio de entrada 2 está dispuesto de forma que posibilite una introducción tangencial de un líquido a través del orificio de entrada 2 a lo largo de la superficie lateral 113 en la sección superior 11 de la cámara de reacción 1. La sección transversal de la sección inferior 12, representada en la Fig. 1, disminuye desde la sección superior 11 hacia abajo. La sección inferior 12 termina en un primer orificio de salida 3. Un segundo orificio de salida 4 se dispone por encima del orificio de entrada 2 en la superficie lateral 113 de la sección superior 11 y está conectado con una línea de salida 41. Un primer dispositivo de retirada 51 se dispone de manera desplazable en la sección superior 11 de la cámara de reacción 1. Consiste en una varilla guiada a través del techo de la cámara de reacción 1, que, por su cara inferior, acaba en un cabezal de erosión. El cabezal de erosión toca la pared interna de la sección superior 11. La longitud de la varilla se selecciona de forma que el cabezal de erosión pueda desplazarse a lo largo de toda la zona por encima del orificio de entrada 2, así como a lo largo de una parte de la zona de la sección superior 11 por debajo del orificio de entrada 2. Aparte de esto, el primer dispositivo de retirada 51 puede rotarse alrededor del eje longitudinal del cilindro.
- 30
- 35
- 40

- Otro modo de operación del procedimiento conforme a la invención está representado en las Fig. 3 y 4. La subdivisión de la cámara de reacción 1 en una sección superior 11 cilíndrica circular con dos superficies circulares 111, 112 y una superficie lateral 113, así como una sección inferior 12, corresponde a la del primer modo de operación. El orificio de entrada 2 está conectado por medio de una línea de entrada 21 con la segunda superficie circular 112 de la sección superior 11 y se dispone de forma que posibilite una introducción tangencial de un líquido a través del orificio de entrada 2 a lo largo de la superficie lateral 113 en la sección superior 11. En comparación con el primer modo de operación, el primer orificio de salida 3 no está dispuesto en el suelo de la sección inferior 12, sino lateralmente a este suelo. Para el transporte de una masa fundida de polímero a través del primer orificio de salida 3 se prevé un dispositivo de transporte 6 dispuesto en la sección inferior 12, en forma de tornillo de transporte, accionado por medio de un motor 61. El primer dispositivo de retirada 51 consiste en una barra 511 y una cuchilla
- 45
- 50

anular 512, conectada a través de seis radios 513 con la barra 511. Entre los radios 513 hay orificios. A través de uno de estos orificios 514 se guía la línea de entrada 21. Todos los orificios posibilitan el desplazamiento de una sustancia gaseosa 9 a través del primer dispositivo de retirada 51 hacia el segundo orificio de salida 4. El segundo orificio de salida 4 está conectado con una línea de salida 41, conectada a su vez con un tubo de salida 42. A lo largo del eje longitudinal de la línea de salida 41 se dispone un segundo dispositivo de retirada 52 de manera desplazable, para poder eliminar los depósitos de la pared interna de la línea de salida 41. El segundo dispositivo de retirada 52 entra en contacto con la pared interna de la línea de salida 41.

En un modo de operación del procedimiento conforme a la invención para la síntesis de un polímero, que se efectúa en el dispositivo conforme a la invención conforme a las Fig. 3 y 4, se introduce una masa fundida de prepolímero 7 a través del orificio de entrada 2 tangencialmente a la superficie lateral 113 de la primera sección 11 en la cámara de reacción 1 del dispositivo. Esta se acumula en la sección inferior 12 de la cámara de reacción. Tiene lugar una polimerización de la masa fundida de prepolímero 7 para dar una masa fundida de polímero 8, que se transporta por medio del dispositivo de transporte 6 desde el primer orificio de salida 3. El vapor de agua se extrae como sustancia gaseosa de la cámara de reacción 1 a través del segundo orificio de salida 4, la línea de salida 41 y el tubo de salida 42. Los depósitos en la pared interna de la primera sección 11 por encima del orificio de entrada 2 se eliminan a través de un desplazamiento vertical del primer dispositivo de retirada 51 en la cámara de reacción 11. Los depósitos en la línea de salida 41 se eliminan mediante un desplazamiento del segundo dispositivo de retirada 52 a lo largo de toda la línea de salida 41. El procedimiento conforme a la invención posibilita la prevención de la formación de depósitos en el interior de la cámara de reacción o de la línea de salida. De este modo es posible una ejecución continua del procedimiento conforme a la invención a lo largo de un largo periodo, sin tener que interrumpirla para la limpieza manual de depósitos en el dispositivo.

Lista de símbolos de referencia

- 1 cámara de reacción
- 2 orificio de entrada
- 25 3 primer orificio de salida
- 4 segundo orificio de salida
- 6 dispositivo de transporte
- 7 masa fundida de prepolímero
- 8 masa fundida de polímero
- 30 9 sustancia gaseosa
- 11 sección superior
- 12 sección inferior
- 21 línea de entrada
- 41 línea de salida
- 35 42 tubo de salida
- 51 primer dispositivo de retirada
- 52 segundo dispositivo de retirada
- 61 motor
- 111 primera superficie circular
- 40 112 segunda superficie circular
- 113 superficie lateral

- 511 barra
- 512 cuchilla
- 513 radio(s)
- 514 orificio(s)

5

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento continuo para la síntesis de un polímero con separación de una sustancia gaseosa en un dispositivo comprendiendo
- 5 - una cámara de reacción (1), que comprende una sección superior (11) esencialmente cilíndrica circular, limitada por dos superficies circulares (111, 112) y una superficie lateral (113) y que presenta un eje longitudinal del cilindro, así como una sección inferior (12), estando la sección superior (11) y la sección inferior (12) unidas a través de la primera superficie circular (111),
- 10 - un orificio de entrada (2), que se dispone de tal forma en la superficie lateral (113), que se posibilite una entrada tangencial de un líquido a través del orificio de entrada (2) a lo largo de la superficie lateral (113) en la sección superior (11),
- un primer orificio de salida (3), dispuesto en una pared de la sección inferior (12),
- un segundo orificio de salida (4), dispuesto en la segunda superficie circular (112) o en la superficie lateral (113) entre el orificio de entrada (2) y la segunda superficie circular (112), y
- 15 - al menos un primer dispositivo de retirada (51), que se dispone de manera desplazable por lo menos entre la segunda superficie circular (112) y el orificio de entrada (2) a lo largo del eje longitudinal del cilindro y está en contacto con la superficie lateral (113),
- con los siguientes pasos procedimentales:
- a) introducción de una masa fundida de prepolímero (7) en una primera sección cilíndrica circular (11) de una cámara de reacción (1) a través de un orificio de entrada (2) tangencialmente a una superficie lateral (113) de la primera sección (11),
- 20 b) polimerización de la masa fundida de prepolímero (7) para dar una masa fundida de polímero (8),
- c) extracción de la masa fundida de polímero (8) de la cámara de reacción (1) a través de un primer orificio de salida (3) de la cámara de reacción (1), y
- 25 d) extracción de una sustancia gaseosa (9) de la cámara de reacción (1) a través de un segundo orificio de salida (4) de la cámara de reacción (1) por encima del orificio de entrada (2),
- caracterizado porque los depósitos en por lo menos una pared interna de la sección superior (11) de la cámara de reacción (1) por encima del orificio de entrada (2) los elimina al menos el primer dispositivo de retirada (51).
- 30 2. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque el primer dispositivo de retirada (51) se gira alrededor del eje longitudinal del cilindro de la primera sección (11).
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el orificio de entrada (2) está conectado por medio de una línea de entrada (21) con la segunda superficie circular (112) de la sección superior (11), teniendo el primer dispositivo de retirada (51) un orificio, a través del que se conduce la línea de entrada (21).
- 35 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el segundo orificio de salida (4) está conectado con una línea de salida (41), en la que está dispuesto un segundo dispositivo de retirada (52), que se dispone de manera desplazable a lo largo de la línea de salida (41) y está en contacto con la superficie interna de la línea de salida (41).
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque una sección transversal de la sección inferior (12) disminuye desde la sección superior (11) hacia el primer orificio de salida (3).
- 40 6. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la velocidad, con que la masa fundida de polímero (8) se desplaza al primer orificio de salida (3), aumenta con distancia decreciente al primer orificio de salida (3).
7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la masa fundida de polímero (8) se transporta por medio de un dispositivo de transporte (6) hacia el primer orificio de salida (3).

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1, 2, 6 ó 7, caracterizado porque el polímero se selecciona entre: polímeros termoplásticos, preferentemente poliamidas, poliuretanos termoplásticos, poliolefinas, polímeros vinilaromáticos, poliésteres, poliacetales, policarbonatos, polisulfonas, sulfonas de poliéter y mezclas de estos.
- 5 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1, 2, 6, 7 u 8, caracterizado porque el polímero es una poliamida y la sustancia gaseosa es vapor de agua.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1, 2, 6, 7, 8 ó 9, caracterizado porque el polímero es una poliamida semiaromática, que contiene al menos una unidad de repetición con un grupo aromático y al menos una unidad de repetición con un grupo alifático o cicloalifático incorporado.
- 10 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado porque el polímero es una poliamida, seleccionada entre
- PA 6.T, PA 9.T, PA8.T, PA 10.T, PA 12.T,
- PA 6.I, PA 8.I, PA 9.I, PA 10.I, PA 12.I, PA 6.T/6, PA 6.T/10, PA 6.T/12,
- PA 6.T/6.I, PA6.T/8.T, PA 6.T/9.T, PA 6.T/10T, PA 6.T/12.T, PA 12.T/6.T,
- PA 6.T/6.I/6, PA 6.T/6.I/12, PA 6.T/6.I/6.10, PA 6.T/6.I/6.12, PA 6.T/6.6,
- 15 PA 6.T/6.10, PA 6.T/6.12, PA 10.T/6, PA 10.T/11, PA 10.T/12, PA 8.T/6.T,
- PA 8.T/66, PA 8.T/8.I, PA 8.T/8.6, PA 8.T/6.I, PA 10.T/6.T, PA 10.T/6.6,
- PA 10.T/10.I, PA 10T/10.I/6.T, PA 10.T/6.I, PA 4.T/4.I/46, PA 4.T/4.I/6.6,
- PA 5.T/5.I, PA 5.T/5.I/5.6, PA 5.T/5.I/6.6, PA 6.T/6.I/6.6, PA MXDA.6,
- PA IPDA.I, PA IPDA.T, PA MACM.I, PA MACM.T, PA PACM.I, PA PACM.T,
- 20 PA MXDA.I, PA MXDA.T, PA 6.T/IPDA.T, PA 6.T/MACM.T, PA 6.T/PACM.T,
- PA 6.T/MXDA.T, PA 6.T/6.I/8.T/8.I, PA 6.T/6.I/10.T/10.I,
- PA 6.T/6.I/IPDA.T/IPDA.I, PA 6.T/6.I/MXDA.T/MXDA.I,
- PA 6.T/6.I/MACM.T/MACM.I, PA 6.T/6.I/PACM.T/PACM.I, PA 6.T/10.T/IPDA.T,
- PA 6.T/12.T/IPDA.T, PA 6.T/10.T/PACM.T, PA 6.T/12.T/PACM.T,
- 25 PA 10.T/IPDA.T, PA 12.T/IPDA.T y copolímeros y mezclas de estos.

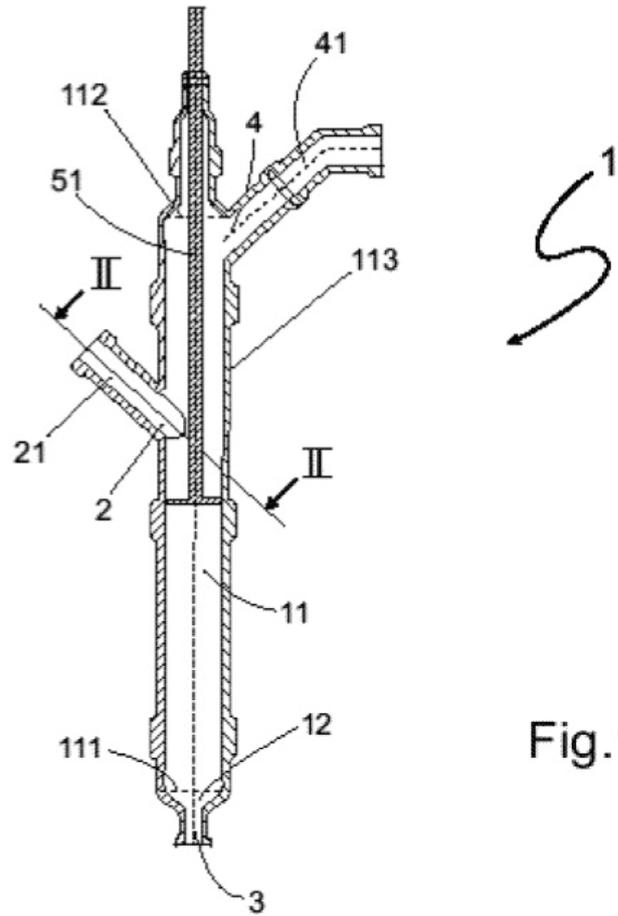


Fig.1

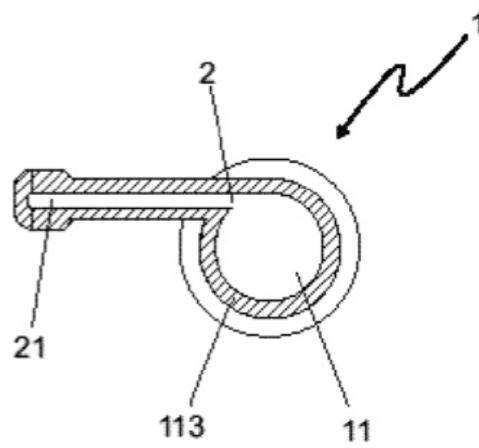


Fig.2

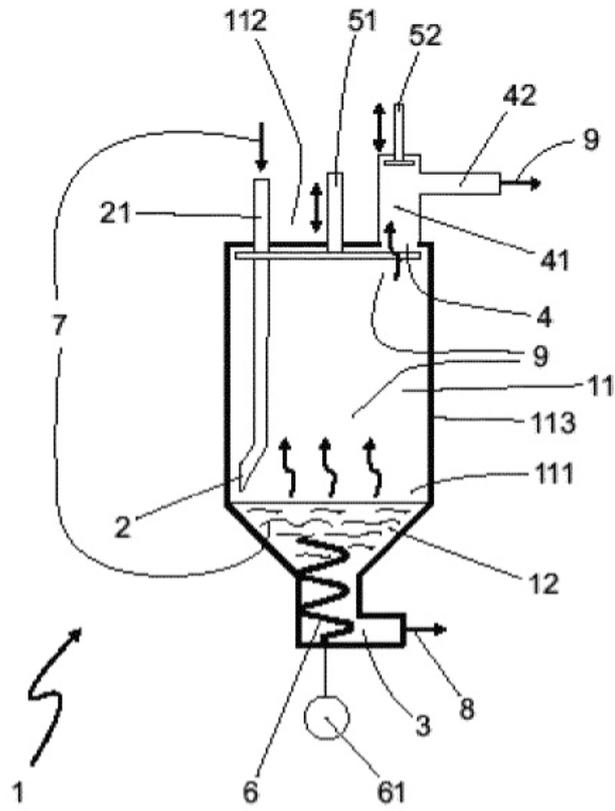


Fig.3

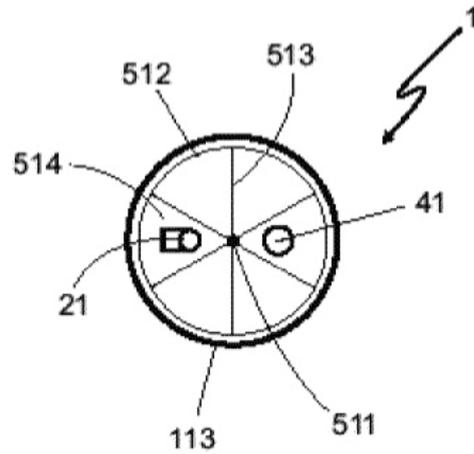


Fig.4