

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 646 495**

51 Int. Cl.:

B01J 19/00 (2006.01)

B01J 19/18 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

C08G 69/28 (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/EP2014/062121**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.12.2014 WO14198767**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2014 E 14729017 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017 EP 3007817**

54 Título: **Método de polimerización mediante la separación de una sustancia gaseosa**

30 Prioridad:

12.06.2013 EP 13171655

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 y
KORY, GAD**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 646 495 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

Método de polimerización mediante la separación de una sustancia gaseosa

La presente invención hace referencia a un método para la síntesis de un polímero, en particular de una poliamida, mediante la separación de una sustancia gaseosa, en particular de agua.

5 Estado del Arte

La producción de una pluralidad de polímeros técnicos tiene lugar a través de una policondensación, en donde la estructuración del peso molecular se asocia a la liberación de un componente de bajo peso molecular, el cual por lo general debe ser separado al menos parcialmente desde la mezcla de reacción, por ejemplo para alcanzar el peso molecular deseado y/o las propiedades deseadas del producto.

10 Una clase importante de los polímeros de policondensación son las poliamidas. Las mismas, junto con los ámbitos de aplicación principales para láminas, fibras y materiales, sirven para una pluralidad de otros fines de uso. Entre las poliamidas, la poliamida 6 (policaprolactama) y la poliamida 66 (nylon, polihexametileno-adipamida) son los polímeros más fabricados. La producción de poliamida 66 tiene lugar mayormente a través de la policondensación de las así llamadas soluciones salinas AH, es decir, soluciones acuosas que contienen ácido adípico y 1,6 -
15 diaminohexano (hexametildiamina) en cantidades estequiométricas. El método clásico para fabricar poliamida 6 es la polimerización con apertura de anillo hidrolítica de ϵ -caprolactama, la cual aún se considera muy importante desde el punto de vista técnico. Los métodos de producción convencionales para la poliamida 6 y la poliamida 66 se describen por ejemplo en el manual sobre materiales plásticos ^a Technische Thermoplaste: Polyamide, de la editorial Carl Hanser Verlag, 1998, Múnich, páginas 42-71.

20 Una clase especial de materiales plásticos técnicos que se han utilizado ampliamente son las poliamidas parcialmente cristalinas o amorfas, termoplásticas, parcialmente aromáticas, las cuales se caracterizan en particular por su elevada resistencia a la temperatura y, por lo tanto, se denominan también como poliamidas de alta temperatura (HTPA).

25 Especialmente en el caso de la síntesis de poliamidas de alta temperatura es necesario separar agua desde la masa fundida de reacción. De este modo, la producción de esas HTPA comienza usualmente con la formación de una solución salina acuosa de al menos una diamina y al menos un ácido dicarboxílico, así como de opcionalmente otros componentes de monómeros, como lactamas, ω -aminoácidos, monoaminas, ácidos monocarboxílicos y mezclas de los mismos, con la condición de que al menos uno de los componentes presente un grupo aromático. Después de la formación de la solución salina sigue una oligomerización en la fase líquida, mientras que usualmente no tiene lugar
30 aún una separación de agua. Al final de dicha oligomerización los oligómeros presentan en promedio por ejemplo de 4 a 10 unidades de repetición con una conversión de aproximadamente 70 a 80 %. Para otra estructuración del peso molecular se dispone de dos vías alternativas. En la primera variante, el oligómero formado pasa a la fase sólida a través de deshidratación y es sometido a una así llamada polimerización de fase sólida (solid state polymerization, SSP). En la segunda variante, mediante la separación controlada de agua y el aumento de temperatura, tiene lugar
35 un pasaje de la solución acuosa a la masa fundida para otra policondensación. Se necesitan en particular dispositivos y métodos adecuados para realizar esa condensación de la masa fundida.

A modo de ejemplo, es conocido el hecho de hacer reaccionar una masa de prepolímeros que contiene agua, en un reactor a una temperatura de aproximadamente 350 °C y a una presión en el rango de 10 a 20 bar. No obstante, en ese caso se producen depósitos en las paredes internas del reactor por encima de la fase líquida. Esto empeora la
40 calidad del producto.

En la solicitud FR 2335552 A1 se describen un método y un dispositivo para producir policondensados.

En la solicitud EP 2471594 A1 se describen un reactor que comprende una carcasa del reactor esencialmente tubular y un método para la polimerización continua.

45 En la solicitud EP 0267025 A1 se describe un evaporador de capa delgada para fluidos altamente viscosos con una cámara de tratamiento que está rodeada de una cubierta de enfriamiento y está equipada con un rotor coaxial.

En la solicitud US 2993842 A se describen un dispositivo para la destilación de líquidos y un método para la destilación fraccionada de líquidos.

En la solicitud DE 102006047942 B3 se describen un dispositivo con una carcasa del reactor cilíndrica dispuesta de forma horizontal y un método para la policondensación por cargas de polímeros.

Resumen RESUMEN DE LA INVENCION

El objeto de la presente invención consiste en un método para la síntesis de un polímero a través de la polimerización de una masa fundida de prepolímeros (6) para producir una masa fundida de polímeros (7) mediante la separación de una sustancia gaseosa (8) en un dispositivo que comprende

- 5 - una cámara de reacción (1) que comprende una sección superior (11) esencialmente cilíndrica circular que es limitada por dos superficies circulares (111, 112) y una superficie de cubierta (113) y que presenta un eje longitudinal del cilindro, así como una sección inferior (12),
- una abertura de entrada (2) que se encuentra dispuesta en una superficie circular (111, 112) o en la superficie de cubierta (113) de la sección superior (11),
- 10 - una primera abertura de salida (3) que se encuentra dispuesta en una pared de la sección inferior (12),
- una segunda abertura de salida (4) que se encuentra dispuesta en la superficie de cubierta (113) de la sección superior (11) y que se sitúa de forma opuesta a la primera abertura de salida (3), y
- 15 - un dispositivo de eliminación (5) que se encuentra dispuesto de forma giratoria alrededor del eje longitudinal del cilindro y que se encuentra en contacto con las dos superficies circulares (111, 112) y con la superficie de cubierta (113), donde el dispositivo de eliminación (5) está realizado como un rotor con varias paletas del rotor (51) y se sumerge en la masa fundida de prepolímeros (6), y donde la sección transversal de la cámara de reacción (1) que comprende al menos una superficie circular (111, 112) de la sección superior (11) presenta esencialmente la forma de una gota,

con los siguientes pasos del método:

- 20 a) suministro de una masa fundida de prepolímeros (6) hacia una cámara de reacción (1) a través de una abertura de entrada (2),
- b) polimerización de la masa fundida de prepolímeros (6) para producir una masa fundida de polímeros (7),
- c) separación de la masa fundida de polímeros (7) desde la cámara de reacción (1) a través de una primera abertura de salida (3) en la cámara de reacción (1), y
- 25 d) separación de una sustancia gaseosa (8) desde la cámara de reacción (1) a través de una segunda abertura de salida (4) en la cámara de reacción (1),

30 donde depósitos en al menos una pared interna de la cámara de reacción (1) son separados por un dispositivo de eliminación (5) que se sumerge en la masa fundida de prepolímeros (6), y son transportados hacia la masa fundida de prepolímeros (6). El método de acuerdo con la invención es adecuado en particular para una síntesis de polímeros continua. Se considera preferente que el dispositivo de eliminación separe los depósitos de forma continua, manteniendo así libre de depósitos la pared interna de la cámara de reacción.

Una forma de ejecución especial consiste en un método para la síntesis de una poliamida alifática o parcialmente aromática, en donde se proporciona un prepolímero de la polimida alifática o parcialmente aromática y se conduce al dispositivo utilizado de acuerdo con la invención.

35 Descripción de la invención

En el sentido de la invención, un prepolímero denomina una composición que contiene compuestos de polímeros con grupos funcionales complementarios que son adecuados para una reacción de condensación mediante el aumento del peso molecular.

40 En el sentido de la invención, el término "masa fundida de prepolímeros" denomina una composición con capacidad de flujo de la mezcla de reacción respectivamente presente, la cual contiene los prepolímeros. De este modo, la temperatura de la masa fundida de prepolímeros no debe situarse obligatoriamente por encima de la temperatura de la masa fundida del prepolímero puro. La capacidad de flujo puede darse también a través de la presencia de otros componentes de la masa fundida de prepolímeros, como por ejemplo agua, oligómeros de bajo peso molecular, etc. En una forma de ejecución especial, en la masa fundida de prepolímeros el prepolímero en sí mismo se encuentra
45 presente en una forma que puede ser fundida.

Los datos del peso molecular medio en número M_n y el peso molecular medio ponderado M_w , en el marco de esta invención, se refieren a una determinación mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). Para la calibración se utilizó PMMA como estándar de polímero con baja polidispersidad.

5 A través de la abertura de entrada del método de acuerdo con la invención, una masa fundida de prepolímeros puede ser introducida en la cámara de reacción. Después de la polimerización para producir un polímero, la masa fundida de polímeros obtenida puede ser extraída de la cámara de reacción a través de la primera abertura de salida. La separación de la sustancia gaseosa puede tener lugar a través de la segunda abertura de salida. El dispositivo de eliminación, a través de la rotación alrededor del eje longitudinal del cilindro, permite separar depósitos en las paredes internas de la cámara de reacción por encima de la masa fundida. A través de la
10 modificación de las dimensiones de la cámara de reacción puede ser modificado su volumen de acumulación. De este modo, en el caso de una síntesis de polímeros continua se modifica también el tiempo de permanencia de la masa fundida en la cámara de reacción.

En el marco de la presente invención, como contacto no se entiende un contacto permanente. En particular se entiende un contacto no permanente con las dos superficies circulares y/o con la superficie de cubierta del
15 dispositivo de acuerdo con la invención, de manera que una película delgada puede formarse en las superficies circulares y/o en la superficie de cubierta de la cámara de reacción.

De manera preferente, una sección transversal de la sección inferior se reduce desde la sección superior hacia la primera abertura de salida. La sección transversal de la cámara de reacción que comprende al menos una superficie circular de la sección superior presenta esencialmente la forma de una gota. Gracias a ello, en la primera sección de
20 la cámara de reacción se proporciona un volumen libre de gran tamaño, mientras que el estrechamiento de la cámara de reacción en la sección inferior conduce a que una masa fundida que se encuentra en la cámara de reacción se desplace aquí más rápido hacia la primera abertura de salida al reducirse la distancia con respecto a la primera abertura de salida. En el caso de una polimerización continua, de este modo, una masa fundida de polímeros que se acumula en el área inferior de la cámara de reacción, a pesar de su viscosidad más elevada en comparación con la masa de prepolímeros introducida, puede ser separada de forma segura desde la cámara de
25 reacción. En principio, la abertura de entrada puede estar dispuesta en cualquier posición de la sección superior de la cámara de reacción, y al tener lugar una reacción de polimerización puede encontrarse por encima o dentro de la fase líquida. Sin embargo, se considera preferente que la abertura de entrada esté dispuesta en la superficie de cubierta de la sección superior, de manera que el dispositivo de eliminación no sólo puede ser utilizado para separar depósitos, sino también para extraer una masa fundida de prepolímeros introducida a través de la abertura de
30 entrada.

El dispositivo de eliminación está realizado como un rotor con varias paletas del rotor. Las paletas del rotor mencionadas, en una forma de ejecución de la invención, presentan aberturas. Preferentemente las paletas del rotor pueden ser cambiadas. En función de la viscosidad de la masa fundida de prepolímeros utilizada el rotor puede ser
35 provisto de paletas del rotor optimizadas en cuanto a la viscosidad. De este modo, por ejemplo, para la polimerización, el rotor puede estar provisto de una masa fundida de prepolímeros altamente viscosa con paletas del rotor cuya superficie se encuentra ocupada mayormente por aberturas.

De acuerdo con la invención se considera preferente que la cámara de reacción esté realizada con una pared doble. Lo mencionado se considera ventajoso en cuanto a las elevadas temperaturas que se requieren para mantener en la
40 masa fundida oligómeros o polímeros, para garantizar un buen aislamiento térmico de la cámara de reacción y además, en el caso de un daño de la cámara de reacción, para impedir una salida de la masa fundida caliente. El dispositivo de eliminación se sumerge en la masa fundida de prepolímeros. De este modo, el dispositivo de eliminación es limpiado permanentemente de los depósitos eliminados por la masa fundida de prepolímeros, los cuales, a la temperatura de la masa fundida, pasan a la fase líquida.

45 Cuando la abertura de entrada se encuentra dispuesta en una superficie de cubierta de una primera sección cilíndrica de la cámara de reacción, se considera entonces preferente que el dispositivo de eliminación rote alrededor del eje longitudinal del cilindro de la primera sección en la dirección en la cual la masa fundida de prepolímeros circula desde la abertura de entrada hacia la cámara de reacción. De este modo, el dispositivo de
50 eliminación no sólo puede utilizarse para separar depósitos, sino que acelera además el transporte de la masa fundida de prepolímeros hacia la cámara de reacción.

Se considera preferente además que la velocidad con la cual la masa fundida de polímeros se desplaza hacia la segunda abertura de salida aumente al reducirse la distancia con respecto a la primera abertura de salida. Esto posibilita una separación fiable de la masa fundida de polímeros desde la cámara de reacción.

En principio, el método de acuerdo con la invención puede realizarse con cualquier polímero que pueda convertirse
55 en una masa fundida. Preferentemente, el polímero se selecciona entre los polímeros termoplásticos. De manera especialmente preferente, el polímero se selecciona entre poliamidas, poliuretanos termoplásticos, poliolefinas,

polímeros vinilaromáticos, poliésteres, poliacetales, policarbonatos, polisulfonas, poliétersulfonas o mezclas de los mismos.

5 Preferentemente, el polímero es una poliamida y la sustancia gaseosa es vapor de agua. Por lo tanto, una forma de ejecución especial del método de acuerdo con la invención consiste en un método para la síntesis de una poliamida alifática o parcialmente aromática, en donde en el paso a) se proporciona un prepolímero de la polimida alifática o parcialmente aromática y se conduce al dispositivo utilizado de acuerdo con la invención.

10 Para denominar las poliamidas, en el marco de la invención se utilizan designaciones parcialmente usuales según el estado del arte, las cuales se componen de las letras PA, así como de los números y letras subsiguientes. Algunas de esas designaciones están normalizadas en DIN EN ISO 1043-1. Las poliamidas que pueden derivarse de ácidos aminocarboxílicos del tipo $H_2N-(CH_2)_x-COOH$ o de las lactamas correspondientes, se denominan como PAZ, donde Z indica la cantidad de átomos de carbono en el monómero. De este modo, por ejemplo PA6 representa el polímero proveniente de ϵ -caprolactama, así como de ω -ácido 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 denominan como PA Z1Z2, donde Z1 indica la cantidad de átomos de carbono en la diamina y Z2 indica la cantidad de los átomos de carbono en el ácido dicarboxílico. Para denominar las copoliamidas los componentes figuran en el orden de sus cantidades, separados a través de barras. De este modo, PA 66/610 es por ejemplo la copoliamida proveniente de hexametildiamina, ácido adípico y ácido sebácico. Para los monómeros utilizados de acuerdo con la invención con un grupo aromático o cicloalifático se utilizan las siguientes abreviaturas con letras: T = ácido tereftálico, I = ácido isoftálico, MXDA = m-xilileno-diamina, IPDA = isoforondiamina, PACM = 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina), MACM = 2,2'-dimetil-4,4'-metilenbis-(ciclohexilamina).

A continuación, la expresión "alquilo C₁-C₄" abarca grupos alquilo C₁-C₄ no sustituidos de cadena recta y ramificados. Ejemplos de grupos alquilo C₁-C₄ son en particular metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec. butilo, terc. butilo (1,1-dimetiletilo).

25 En el caso de los ácidos carboxílicos aromáticos, ácidos dicarboxílicos alifáticos, ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos y ácidos monocarboxílicos mencionados a continuación los grupos carboxilo pueden presentarse respectivamente en forma no derivatizada o en forma de derivados. En el caso de los ácidos dicarboxílicos ninguno, uno o los dos grupo(s) carboxilo pueden estar presentes en forma de un derivado. Se consideran como derivados adecuados los anhídridos, ésteres, cloruros de ácidos, nitrilos e isocianatos. Los anhídridos o ésteres se consideran como derivados preferentes. Los anhídridos de ácidos dicarboxílicos pueden estar presentes en forma de monómeros o en forma de polímeros. Se consideran como ésteres preferentes los ésteres de alquilo y los ésteres de vinilo, de forma especialmente los ésteres de alquilo C₁-C₄, en particular los ésteres de metilo o los ésteres de etilo. Los ácidos dicarboxílicos se encuentran presentes preferentemente como ésteres monoalquílicos o dialquílicos, donde se consideran especialmente preferentes los ésteres monoalquílicos o dialquílicos C₁-C₄, de forma especialmente preferente los ésteres de monometilo, ésteres de dimetilo, ésteres de monoetilo o ésteres de dietilo. Además, de manera preferente, los ácidos dicarboxílicos se encuentran presentes como ésteres de monovinilo o de divinilo. De manera preferente, los ácidos dicarboxílicos se encuentran presentes como ésteres mixtos, de forma especialmente preferente como ésteres mixtos con diferentes componentes alquilo C₁-C₄, en particular como ésteres de metiletilo.

La preparación del prepolímeros de poliamida tiene lugar a través de la policondensación de una composición acuosa que contiene al menos un componente adecuado para la formación de poliamidas.

40 De manera preferente, el prepolímero (y de manera correspondiente la poliamida alifática o parcialmente aromática) contiene componentes incorporados seleccionados 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,

45 C) ácidos dicarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos y derivados de los mismos,

D) diaminas alifáticas o cicloalifáticas,

E) ácidos monocarboxílicos y derivados de los mismos,

F) monoaminas,

G) al menos aminas trivalentes,

H) lactamas,

I) ω -aminoácidos,

K) compuestos distintos de A) a I), de este modo co-condensables.

5 Una forma de ejecución adecuada son las poliamidas alifáticas. Para poliamidas alifáticas del tipo PA Z1 Z2 (como PA 66) aplica la condición de que debe estar presente al menos uno de los componentes C) o D) y no puede estar presente ninguno de los componentes A) y B). Para poliamidas alifáticas del tipo PA Z (como PA 6 o PA 12) aplica la condición de que debe estar presente al menos el componente H).

10 Una forma de ejecución preferente son las poliamidas parcialmente aromáticas. Para las poliamidas parcialmente aromáticas aplica la condición de que debe estar presente al menos uno de los componentes A) o B) y al menos uno de los componentes C) o D).

Los ácidos dicarboxílicos aromáticos A) se seleccionan preferentemente entre el ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácidos naftalin dicarboxílicos o ácidos difenil dicarboxílicos respectivamente no sustituidos o sustituidos y los derivados y mezclas de los ácidos dicarboxílicos aromáticos antes mencionados.

15 Los ácidos dicarboxílicos A) aromáticos sustituidos presentan preferentemente al menos un radical alquilo C₁-C₄ (por ejemplo 1, 2, 3 ó 4). En particular los ácidos dicarboxílicos A) aromáticos sustituidos presentan uno o dos radicales alquilo C₁-C₄. Los mismos se seleccionan preferentemente entre metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, iso-butilo, sec. butilo y terc. butilo, de forma especialmente preferente metilo, etilo y n-butilo, en particular metilo y etilo y en especial metilo. Los ácidos dicarboxílicos A) aromáticos sustituidos pueden portar también otros grupos funcionales que no afectan la amidación, como por ejemplo ácido 5- sulfo-isoftálico, sus sales y derivados. A este respecto, como ejemplo preferente se considera la sal de sodio del éster dimetílico del ácido 5- sulfo-isoftálico.

20 Se considera como preferente el ácido dicarboxílico A) aromático seleccionado entre el ácido tereftálico no sustituido, el ácido isoftálico no sustituido, ácidos naftalin dicarboxílicos no sustituidos, el ácido 2- cloro tereftálico, ácido 2- metiltereftálico, ácido 5-metil isoftálico y ácido 5- sulfoisoftálico.

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

30 De manera especialmente preferente los prepolímeros de poliamida parcialmente aromáticos, proporcionados de acuerdo con la invención, presentan una parte de ácidos dicarboxílicos aromáticos en todos los ácidos dicarboxílicos de al menos 50 % mol, de forma especialmente preferente de 70 % mol hasta de 100 % mol. En una forma de ejecución especial, las poliamidas parcialmente aromáticas producidas según el método de acuerdo con la invención (y los prepolímeros preparados en el paso a)), presentan una parte de ácido tereftálico o de ácido isoftálico o una mezcla de ácido tereftálico y de ácido isoftálico, referido a todos los ácidos dicarboxílicos, de al menos 50 % mol, de forma preferente de 70 % mol hasta de 100 % mol.

35 Las diaminas B) aromáticas 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 los mismos.

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

45 Las diaminas D) alifáticas o cicloalifáticas 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-metilnonandiamina, bis-(4-aminociclohexil)-metano, 3,3'-dimetil-4,4'diaminodiciclohexilmetano y mezclas de los mismos.

Se considera especialmente preferente la diamina D) seleccionada entre hexametilendiamina, 2-metilpentametilendiamina, octametilendiamina, nonametilendiamina, decametilendiamina, undecametilendiamina,

dodecametilendiamina, bis-(4-aminociclohexil)-metano, 3,3'- dimetil-4,4'diaminodieciclohexilmetano y mezclas de los mismos.

5 En una ejecución especial, las poliamidas parcialmente aromáticas contienen al menos una diamina D) integrada en el polímero, seleccionada entre hexametildiamina, bis-(4-aminociclohexil)-metano (PACM), 3,3'-dimetil-4,4'diaminodieciclohexilmetano (MACM), isoforondiamina (IPDA) y mezclas de los mismos.

En una ejecución especial, las poliamidas parcialmente aromáticas contienen como diamina D) exclusivamente hexametildiamina integrada en el polímero.

En otra ejecución especial, las poliamidas parcialmente aromáticas contienen como diamina D) exclusivamente bis-(4-aminociclohexil)-metano, integrado en el polímero.

10 En otra ejecución especial, las poliamidas parcialmente aromáticas contienen como diamina D) exclusivamente 3,3'-dimetil-4,4'diaminodieciclohexilmetano (MACM), integrado en el polímero.

En otra ejecución especial, las poliamidas parcialmente aromáticas contienen como diamina D) exclusivamente isoforondiamina (IPDA) integrada en el polímero.

15 Los prepolímeros (y de forma correspondiente las poliamidas alifáticas y parcialmente aromáticas) pueden contener al menos un ácido monocarboxílico E) integrado en el polímero. Los ácidos monocarboxílicos E) se utilizan en la encapsulación final de las poliamidas producidas de acuerdo con la invención. En principio se consideran adecuados todos los ácidos monocarboxílicos que, bajo las condiciones de reacción de la condensación de poliamidas, pueden reaccionar con al menos una parte de los grupos amino disponibles. Se consideran como ácidos monocarboxílicos E) adecuados los ácidos monocarboxílicos alifáticos, los ácidos monocarboxílicos alicíclicos y los ácidos monocarboxílicos aromáticos. Entre éstos figuran el ácido acético, ácido propiónico, ácido n-, iso- o tert.-butírico, ácido valérico, ácido trimetilacético, ácido caproico, ácido heptanoico, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido cáprico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido estearico, ácido pivalico, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido benzoico, ácidos metilbenzoicos, ácido α -naftalincarboxílico, ácido β -naftalincarboxílico, ácido fenilacético, ácido oleico, ácido ricinoleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido erúxico, 20 ácidos grasos de soja, linaza, ricino y girasol, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácidos Versatic®, ácidos Koch® y mezclas de los mismos.

Como ácidos monocarboxílicos E) se utilizan ácidos carboxílicos insaturados o sus derivados, donde puede ser conveniente trabajar en presencia de inhibidores de polimerización usuales en el comercio.

30 Se considera especialmente preferente el ácido monocarboxílico E) seleccionado entre el ácido acético, ácido propiónico, ácido benzoico y mezclas de los mismos.

En una forma de ejecución especial, los prepolímeros (y de forma correspondiente las poliamidas alifáticas y parcialmente aromáticas) contienen como ácido monocarboxílico E) exclusivamente ácido propiónico integrado en el polímero.

35 En otra forma de ejecución especial, los prepolímeros (y de forma correspondiente las poliamidas alifáticas y parcialmente aromáticas) contienen como ácido monocarboxílico E) exclusivamente ácido benzoico integrado en el polímero.

En otra forma de ejecución especial, los prepolímeros (y de forma correspondiente las poliamidas alifáticas y parcialmente aromáticas) contienen como ácido monocarboxílico E) exclusivamente ácido acético integrado en el polímero.

40 Los prepolímeros (y de forma correspondiente las poliamidas alifáticas y parcialmente aromáticas) pueden contener al menos una monoamina F) integrada en el polímero. De este modo, las poliamidas alifáticas contienen sólo monoaminas alifáticas o monoaminas alicíclicas integradas en el polímero. Las monoaminas F) se utilizan en la encapsulación final de las poliamidas producidas de acuerdo con la invención. En principio se consideran adecuadas todas las monoaminas que, bajo las condiciones de reacción de la condensación de poliamidas, pueden reaccionar con al menos una parte de los grupos ácido carboxílico disponibles. Se consideran monoaminas F) adecuadas las monoaminas alifáticas, las monoaminas alicíclicas y las monoaminas aromáticas. Entre éstas figuran la metilamina, 45 etilamina, propilamina, butilamina, hexilamina, heptilamina, octilamina, decilamina, estearilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, ciclohexilamina, dieciclohexilamina, anilina, toluidina, difenilamina, naftilamina y mezclas de las mismas.

5 Para producir los prepolímeros (y de forma correspondiente las poliamidas alifáticas y parcialmente aromáticas) de manera adicional puede utilizarse al menos una amina G por lo menos trivalente. Pueden mencionarse N'-(6-aminohexil)hexano-1,6-diamina, N'-(12-aminododecil) dodecano-1,12-diamina, N'-(6-aminohexil)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. De manera preferente no se utiliza ninguna amina G) por lo menos trivalente.

10 Lactamas H) adecuadas son ϵ -caprolactama, 2- piperidona (δ -valerolactama), 2-pirrolidona (γ -butirolactama), caprillactama, heptanolactama, laurillactama y mezclas de las mismas.

ω -aminoácidos adecuados I) son ácido 6-aminocaproico, ácido 7-aminoheptanoico, ácido 11-aminoundecanoico, ácido 12-aminododecanoico y mezclas de los mismos.

15 Compuestos K) adecuados, distintos de A) a I), con ello co-condensables, son ácidos carboxílicos al menos trivalentes, ácidos diaminocarboxílicos, etc.

20 Compuestos K) adecuados son además el ácido 4-[(Z)-N-(6-aminohexil)-C-hidroxi-carbonimidol]benzoico, ácido 3-[(Z)-N-(6-aminohexil)-C-hidroxi-carbonimidol] benzoico, (6Z)-6-(6-aminohexilimino)-6-hidroxi- hexanocarboxílico, ácido 4-[(Z)-N-[(5-amino-1,3,3-trimetil- ciclohexil)metil]-C-hidroxi-carbonimido- il]benzoico, ácido 3-[(Z)-N-[(5-amino-1,3,3-trimetil-ciclohexil) metil]-C-hidroxi-carbonimidol]benzoico, ácido 4-[(Z)-N-[3-(aminometil)-3,5,5-trimetil-ciclohexil]- C-hidroxi-carbonimidol]benzoico, ácido 3-[(Z)-N-[3-(aminometil)-3,5,5-trimetil-ciclohexil]- C-hidroxi-carbonimidol]benzoico y mezclas de los mismos.

En una forma de ejecución preferente, el método de acuerdo con la invención se utiliza para producir una poliamida alifática.

25 De manera preferente, la poliamida se selecciona 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 las mismas.

En particular, la poliamida alifática se trata de PA 6, PA 66 o de PA 666, donde de forma completamente preferente se trata de PA 6.

En otra forma de ejecución preferente, el método de acuerdo con la invención se utiliza para producir una poliamida parcialmente aromática.

30 Preferentemente, la poliamida se selecciona 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 10.1, PA 12.1, 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/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, 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, 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/B.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 las mismas.

40 De manera especialmente preferente la poliamida se selecciona entre PA 6.T, PA 9.T, PA 10.T, PA 12.T, PA 6.I, PA 9.1, PA 10.I, PA 12.I, PA 6.T/6.I, PA 6.T/6, PA 6.T/8.T, PA 6.T/10T, 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 las mismas.

45 En una ejecución especial, la poliamida parcialmente aromática se trata de PA 6.T/6.I. En otra ejecución especial, la poliamida parcialmente aromática se trata de PA 6.T/6.I/IPDA. T/IPDA.I. En otra ejecución especial, la poliamida parcialmente aromática se trata de PA 6.T/6.I/MXDA. T/MXDA.I.

50 Para producir los prepolímeros proporcionados se utiliza en general una composición acuosa que contiene al menos un componente adecuado para la formación de poliamidas. La producción de los prepolímeros en principio puede tener lugar según métodos usuales, conocidos por el experto. Un método adecuado para la producción de oligómeros de poliamida parcialmente aromáticos se describe por ejemplo en la solicitud EP 0 693 515 A1. Los prepolímeros proporcionados para ser utilizados en el método de acuerdo con la invención (especialmente los prepolímeros de poliamida) presentan preferentemente un peso molecular M_n en promedio de aproximadamente 500

a aproximadamente 12000 g/mol, preferentemente de aproximadamente 1000 a 4000 g/mol. La producción de la masa fundida de polímeros utilizada en el método de acuerdo con la invención y, de manera correspondiente, del polímero obtenido, en principio puede tener lugar según métodos usuales, conocidos por el experto. Un método adecuado para producir prepolímeros que contienen al menos una unidad de repetición con un grupo aromático y al menos una unidad de repetición con un grupo alifático o cicloalifático incorporado se describe en la solicitud EP 0 693 515 A1, a la cual se hace referencia aquí en toda su extensión.

Si bien en principio también es posible ejecutar el método de acuerdo con la invención en cualquier dispositivo adecuado para ello, se considera sin embargo preferente que dicho método se ejecute en un dispositivo según la presente invención. Si el método de acuerdo con la invención se utiliza para producir poliamidas alifáticas, entonces éstas presentan preferentemente un peso molecular M_n en promedio en un rango de 13000 a 28000 g/mol.

Si el método de acuerdo con la invención se utiliza para producir poliamidas parcialmente aromáticas, entonces éstas presentan preferentemente un peso molecular M_n en promedio en un rango de 13000 a 25000 g/mol, de forma especialmente preferente de 15000 a 20000 g/mol.

Las poliamidas alifáticas obtenidas según el método de acuerdo con la invención presentan preferentemente un peso molecular M_w promedio ponderado en un rango de 20000 a 140000 g/mol. Las poliamidas parcialmente aromáticas obtenidas según el método de acuerdo con la invención presentan preferentemente un peso molecular M_w promedio ponderado en un rango de 25000 a 125000 g/mol.

Las poliamidas alifáticas y parcialmente aromáticas obtenidas según el método de acuerdo con la invención presentan preferentemente una polidispersidad PD ($= M_w/M_n$) de como máximo 6, de forma especialmente preferente de como máximo 5, en particular de como máximo 3,5.

Descripción de las figuras y ejemplos

La presente invención se explicará mediante un ejemplo de ejecución, haciendo referencia a los dibujos.

La figura 1 muestra una representación en perspectiva de un dispositivo según una forma de ejecución del método de acuerdo con la invención.

La figura 2 muestra un corte a través de un dispositivo del método de acuerdo con la invención.

Las figuras 1 y 2 muestran un ejemplo de ejecución del método de acuerdo con la invención para la síntesis de un polímero, donde se encuentra presente una cámara de reacción 1 con pared doble. Dicha cámara se compone de una sección superior 11 y de una sección inferior 12. La sección 12 es esencialmente cilíndrica circular y presenta dos superficies circulares 111, 112 y una superficie de cubierta 113. La superficie de cubierta 113 no encierra completamente la sección superior 11, sino que más bien se convierte en la pared de la sección inferior 12. La sección inferior 12 se encuentra realizada de manera que la sección transversal de la cámara de reacción 1 representada en la figura 2 presenta esencialmente la forma de una gota. Una abertura de entrada 2 se encuentra en la mitad superior de la superficie de cubierta 113 de la sección superior 11. Una primera abertura de salida 3 se encuentra dispuesta en el punto más bajo de la sección inferior 12, en su pared, y se encuentra conectada a una válvula de salida 31.

Una segunda abertura de salida 4 se encuentra esencialmente situada de forma opuesta con respecto a la primera abertura de salida 3 en la superficie de cubierta 113 de la sección superior 11. Un dispositivo de eliminación 5 se encuentra realizado como un rotor que está dispuesto de forma giratoria alrededor del eje longitudinal del cilindro de la sección superior 11. El mismo presenta cuatro paletas del rotor 51. Cada paleta del rotor 51 se encuentra en contacto con dos superficies circulares 111, 112 y con la superficie de cubierta 113. Las paletas del rotor 51 pueden ser cambiadas. En la forma de ejecución de la invención representada en la figura 1 las paletas del rotor 51 presentan aberturas 511 que en particular son muy adecuadas para ser utilizadas en la polimerización de masas fundidas de polímeros altamente viscosas.

En una forma de ejecución del método de acuerdo con la invención se utiliza el dispositivo según la forma de ejecución de la invención antes descrita, para sintetizar allí el polímero (en especial una poliamida PA 6T/6I). En este caso, una masa fundida de prepolímeros 6 es suministrada de forma continua a la cámara de reacción 1 a través de la abertura de entrada 2, concentrándose en una parte inferior de la sección superior 11, así como en la sección inferior 12 de la cámara de reacción 1. En la cámara de reacción 1 tiene lugar una polimerización de la masa fundida de prepolímeros 6 para formar una masa fundida de polímeros 7. Debido a su densidad más elevada en comparación con la masa de prepolímeros, la masa fundida de polímeros 7 desciende al fondo de la cámara de reacción 1. Allí es extraída de la cámara de reacción a través de la primera abertura de salida 3 y de la válvula de salida 31. Como una masa fundida de polímeros 7 se entiende en este caso una masa fundida que se encuentra en un equilibrio de reacción y que claramente puede contener aún oligómeros y agua. El agua se evapora durante el

método de acuerdo con la invención y es eliminada como sustancia gaseosa 8 a través de la segunda abertura de salida 4, desde la cámara de reacción 1. A través de la evaporación y/o de la pulverización hacia arriba de los monómeros u oligómeros de cadena corta contenidos en la masa de prepolímeros 6, los cuales por encima de la fase líquida en la pared interna de la sección superior 11 de la cámara de reacción 1 polimerizan formando oligómeros de cadenas más largas o polímeros, se forman depósitos en esa pared interna. El dispositivo de eliminación 5, por tanto, rota de forma continua para eliminar esos depósitos de la pared interna de la cámara de reacción 1 y para transportarlos hacia la masa fundida de prepolímeros 6. Debido a las elevadas temperaturas que predominan allí éstos se separan de las paletas del rotor 51 del dispositivo de eliminación 5 y son absorbidos por la masa fundida de prepolímeros 6. Al rotar el dispositivo de eliminación 5 en la misma dirección en la cual la masa fundida de prepolímeros 6 circula hacia la cámara de reacción 1 a través de la abertura de entrada 2, es decir en sentido horario en la figura 2, las paletas del rotor 51 aceleran además el transporte de la masa fundida de prepolímeros 6 hacia la cámara de reacción 1.

Debido a que en esta forma de ejecución del método de acuerdo con la invención se evita la formación de depósitos en la cámara de reacción 1, así como se eliminan los depósitos ya formados, es posible una conducción continua del método durante un periodo prolongado, sin que el método deba ser interrumpido para eliminar los depósitos de forma manual.

Lista de referencias

- 1 cámara de reacción
- 2 abertura de entrada
- 20 3 primera abertura de salida
- 4 segunda abertura de salida
- 5 dispositivo de eliminación
- 6 masa fundida de prepolímeros
- 7 masa fundida de polímeros
- 25 8 sustancia gaseosa
- 11 sección superior
- 12 sección inferior
- 31 válvula de salida
- 51 paleta del rotor
- 30 111 superficie circular
- 112 superficie circular
- 113 superficie de cubierta
- 511 abertura(s)

REIVINDICACIONES

1. Método para la síntesis de un polímero a través de la polimerización de una masa fundida de prepolímeros (6) para producir una masa fundida de polímeros (7) mediante la separación de una sustancia gaseosa (8) en un dispositivo que comprende

5 - una cámara de reacción (1) que comprende una sección superior (11) esencialmente cilíndrica circular que es limitada por dos superficies circulares (111, 112) y una superficie de cubierta (113) y que presenta un eje longitudinal del cilindro, así como una sección inferior (12),

- una abertura de entrada (2) que se encuentra dispuesta en una superficie circular (111, 112) o en la superficie de cubierta (113) de la sección superior (11),

10 - una primera abertura de salida (3) que se encuentra dispuesta en una pared de la sección inferior (12),

- una segunda abertura de salida (4) que se encuentra dispuesta en la superficie de cubierta (113) de la sección superior (11) y que se sitúa de forma opuesta a la primera abertura de salida (3), y

15 - un dispositivo de eliminación (5) que se encuentra dispuesto de forma giratoria alrededor del eje longitudinal del cilindro y que se encuentra en contacto con las dos superficies circulares (111, 112) y con la superficie de cubierta (113), donde el dispositivo de eliminación (5) está realizado como un rotor con varias paletas del rotor (51) y se sumerge en la masa fundida de prepolímeros (6), y donde la sección transversal de la cámara de reacción (1) que comprende al menos una superficie circular (111, 112) de la sección superior (11) presenta esencialmente la forma de una gota,

con los siguientes pasos del método:

20 a) suministro de una masa fundida de prepolímeros (6) hacia una cámara de reacción (1) a través de una abertura de entrada (2),

b) polimerización de la masa fundida de prepolímeros (6) para producir una masa fundida de polímeros (7),

c) separación de la masa fundida de polímeros (7) desde la cámara de reacción (1) a través de una primera abertura de salida (3) en la cámara de reacción (1), y

25 d) separación de una sustancia gaseosa (8) desde la cámara de reacción (1) a través de una segunda abertura de salida (4) en la cámara de reacción (1),

caracterizado porque depósitos en al menos una pared interna de la cámara de reacción (1) son separados por un dispositivo de eliminación (5) que se sumerge en la masa fundida de prepolímeros (6), y son transportados hacia la masa fundida de prepolímeros (6).

30 2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque

- la abertura de entrada (2) está dispuesta en una superficie de cubierta (113) de una primera sección (11) cilíndrica de la cámara de reacción (1),

35 - el dispositivo de eliminación (5) rota alrededor del eje longitudinal del cilindro de la primera sección (11) en la dirección en la cual la masa fundida de prepolímeros (6) circula desde la abertura de entrada (2) hacia la cámara de reacción (1).

3. Método según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la velocidad con la cual la masa fundida de polímeros (7) se desplaza hacia la primera abertura de salida (3) aumenta al reducirse la distancia con respecto a la primera abertura de salida (3).

40 4. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el polímero se selecciona entre polímeros termoplásticos, preferentemente poliamidas, poliuretanos termoplásticos, poliolefinas, polímeros vinilaromáticos, poliésteres, poliacetales, policarbonatos, polisulfonas, poliétersulfonas o mezclas de los mismos.

5. Método según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el polímero es una poliamida y la sustancia gaseosa es vapor de agua.

6. Método según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el polímero es una poliamida parcialmente aromática que contiene al menos una unidad de repetición con un grupo aromático y al menos una unidad de repetición incorporada con un grupo alifático o cicloalifático.

5 7. Método según una de las reivindicaciones 1 a 6, 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, PA 6.T/6.10, PA 6.T/6.12, PA 0.T/6, PA 0.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 10 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 las mismas.

15

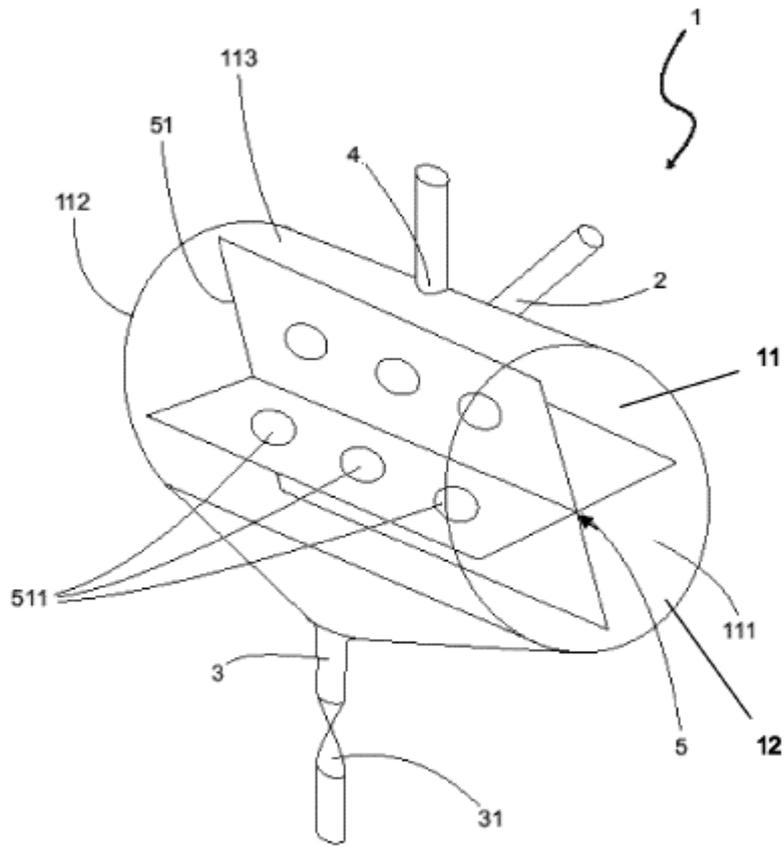


Fig. 1

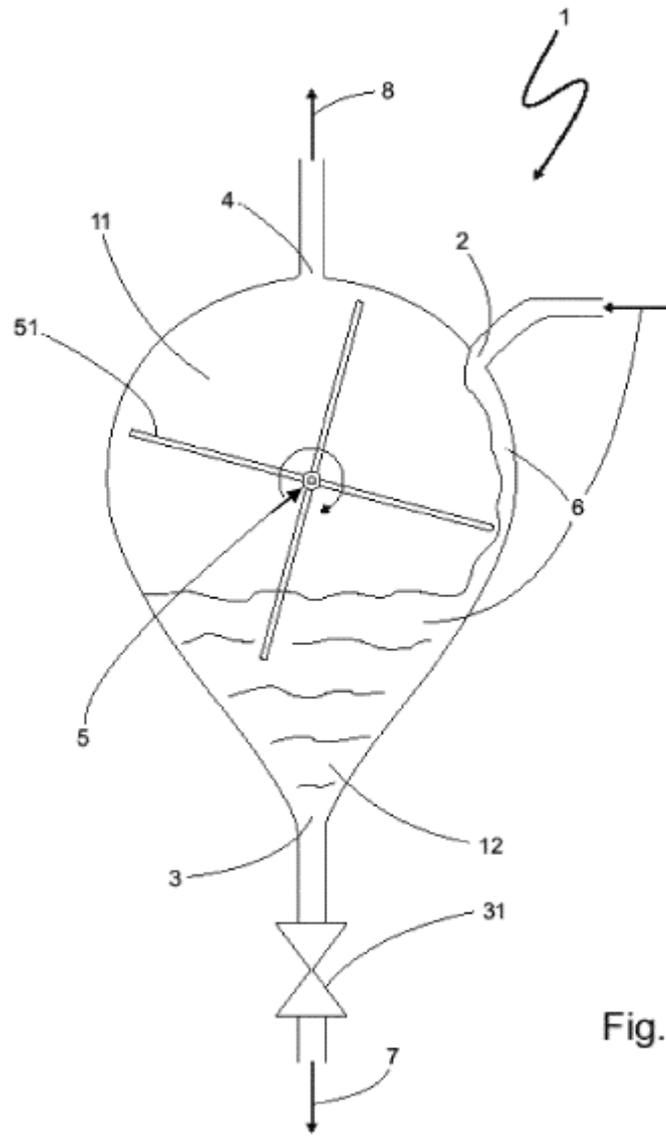


Fig. 2