

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 682 117**

51 Int. Cl.:

B01J 19/00 (2006.01)

B01J 19/24 (2006.01)

C08G 69/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.02.2013** **E 13154504 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.05.2018** **EP 2764911**

54 Título: **Instalación de producción y procedimiento para la polimerización de poliamidas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.09.2018

73 Titular/es:

UHDE INVENTA-FISCHER GMBH (100.0%)
Holzhauser Strasse 157-159
13509 Berlin, DE

72 Inventor/es:

SIEBECKE, EKKEHARD;
KATZER, JOHANNES;
KÖNIGSMANN, BERND y
BÄR, MIRKO

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 682 117 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

Instalación de producción y procedimiento para la polimerización de poliamidas

La invención se refiere a una instalación de producción y a un procedimiento para la polimerización de poliamidas, en particular PA 6. Gracias a la instalación de acuerdo con la invención así como al procedimiento de acuerdo con la invención se pueden preparar poliamidas de alta viscosidad que son adecuadas para diversos campos de aplicación incluso con una estabilización intensiva del polímero con una calidad del producto al mismo tiempo alta.

El aumento de la viscosidad en el paso de polimerización requiere a causa del equilibrio químico la separación de agua de la masa fundida del polímero. Esto se realiza de la forma más eficaz mediante pasos de reactor adicionales por los que se pasa sucesivamente con presión graduada (con presión decreciente). A este respecto se reduce la proporción de agua de paso a paso y con ello se aumenta la viscosidad. Pero a este respecto debido a la cantidad adicional de los reactores y partes correspondientes del equipamiento resulta una mayor complejidad de toda la instalación.

La separación del agua del último paso de polimerización se intensifica clásicamente mediante reducción de la presión o elevación de la temperatura en el último paso del reactor. Ambos procedimientos tienen un efecto desventajoso sobre la calidad del producto. Al superar una temperatura límite en las superficies de cambiador de calor ($> 290^{\circ}\text{C}$) se puede producir una mezcla y daño térmico del polímero en las superficies de cambiador de calor. Con una intensa disminución de la presión por debajo de 600 mbar absoluto se pueden producir deposiciones en las paredes, que con un tiempo de funcionamiento prolongado conducen asimismo a la degradación del polímero y conllevan una decoloración hasta una coloración negra. Por ello se producen partículas negras en el producto, ya que las deposiciones ennegrecidas caen en la masa fundida.

La polimerización se realiza de acuerdo con el estado de la técnica habitualmente en 2 pasos (Synthetische Fasern, Franz Fourne, Múnich/Viena 1995, págs. 54-55). El aumento de la viscosidad del prepolímero por reducción de temperatura se conoce por Ind. Eng. Chem. Res. 1997, 36, 1202-1210.

Por tanto, el objetivo de la presente invención era facilitar una instalación para la polimerización de poliamidas que posibilitase una separación más intensa de agua en el último reactor de polimerización sin que se produjese un daño térmico del polímero.

Este objetivo se resuelve mediante el reactor con las características de la reivindicación 1 y mediante el procedimiento con las características de la reivindicación 6. Las demás reivindicaciones dependientes muestran perfeccionamientos ventajosos. De acuerdo con la invención se facilita una instalación de producción para la polimerización de poliamidas, en particular PA 6, así como sus copolímeros, que contiene un reactor para la prepolimerización con los siguientes componentes:

- una zona de entrada para la adición de los reactantes,
- un grupo de calentamiento,
- una primera parte de tubo de flujo que presenta una primera calefacción de pared independiente,
- una segunda parte de tubo de flujo que presenta una calefacción de pared independiente así como
- una conducción de salida para el prepolímero,

presentando el reactor entre la primera parte de tubo de flujo y la segunda parte de tubo de flujo un grupo de refrigeración y estando acoplados térmicamente el grupo de refrigeración y las calefacciones de pared independientes a través de un único circuito de caloportador;

así como un reactor posterior con un tubo de condensación vertical (reactor VK).

El reactor de acuerdo con la invención presenta, a diferencia de los reactores conocidos por el estado de la técnica, entre la primera parte de tubo de flujo y la segunda parte de tubo de flujo, un grupo de refrigeración. Por ello, se puede reducir la temperatura de la masa fundida de polímero en la salida del reactor para la prepolimerización. Por ello, se desplaza el peso de la reacción de tal modo que aumenta la proporción de agua que puede evaporar en la masa fundida de polímero. Después de alcanzar el equilibrio químico con baja temperatura en la salida del reactor para la prepolimerización en un reactor posterior sin más cambios constructivos se puede conseguir una evaporación de agua más intensa que conduce a una viscosidad relativa (RV) mayor en la salida del reactor posterior.

En caso de un polímero no estabilizado se puede aumentar de este modo la viscosidad relativa en hasta 0,2 puntos de viscosidad, pudiendo dejarse sin cambios los parámetros del procedimiento en un reactor posterior.

Una forma de realización preferente prevé que esté antepuesto a la zona de entrada un recipiente de mezcla en el que se pueden premezclar los reactantes, en particular monómeros tales como ϵ -caprolactama, agua y aditivos.

El grupo de calentamiento es preferentemente un grupo de calentamiento estático, en particular un haz de tubos, un cuerpo de rebosamiento con calefacción interna, un cambiador de calor de placas o un serpentín de calentamiento. Asimismo se pueden emplear grupos de calentamiento dinámicos, tales como por ejemplo un evaporador de Roberts o un calefactor de circulación continua.

- 5 Las calefacciones de pared independientes son preferentemente de manera independiente entre sí dobles camisas y/o serpentines de calentamiento de semitubo.

Las partes del tubo de flujo en el reactor presentan preferentemente enderezadores del flujo para posibilitar un flujo pistón de la masa fundida de polímero.

- 10 Además se prefiere que en la conducción de salida esté integrada una bomba de descarga para el transporte del prepolímero.

La conducción de salida puede presentar a este respecto además preferentemente una calefacción de pared, en particular una doble camisa.

De acuerdo con la invención se facilita asimismo un procedimiento para la polimerización de poliamidas en un reactor, en el que

- 15 a) en una zona de entrada (1) del reactor se dosifican los reactantes,
b) mediante un grupo de calentamiento (2) se ajusta la temperatura de la masa fundida de polímero a de 240 a 270 °C, en particular de 250 a 265 °C,
c) la masa fundida de polímero a través de una primera parte de tubo de flujo (3), que está acoplada con una calefacción de pared independiente para evitar una pérdida de calor, la masa fundida de polímero se conduce a
20 un grupo de refrigeración (4) con el que se ajusta la temperatura de la masa fundida de polímero a de 220 a 255 °C, en particular de 230 a 240 °C y
d) la masa fundida de polímero se transporta a través de una segunda parte de tubo de flujo (5), que está acoplada con una calefacción de pared independiente para evitar una pérdida de calor, hasta una conducción de salida (7) y
25 e) el prepolímero se suministra a través de la conducción de salida a un reactor con un tubo de condensación vertical (reactor VK) (10), estando acoplados térmicamente el grupo de refrigeración y las calefacciones de pared independientes a través de un único circuito de caloportador.

Otra forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención prevé que se premezclen los reactantes en un recipiente de mezcla que está antepuesto a la zona de entrada del reactor.

- 30 En el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden emplear como grupos de calentamiento preferentemente grupos de calentamiento estáticos, en particular un haz de tubos, un cuerpo de rebosamiento con calefacción interna, un cambiador de calor de placas o un serpentín de calentamiento. Asimismo es posible usar grupos de calentamiento dinámicos, en particular un evaporador de Roberts o un calefactor de circulación continua.

- 35 La masa fundida de polímeros se transporta preferentemente a través de la conducción de salida mediante una bomba de descarga o mediante presión en el reactor.

Cuando según una variante preferente la conducción de salida presenta una calefacción, en particular una camisa de calentamiento, de este modo se puede producir una introducción de calor en la masa fundida de polímero. En este caso, dicha calefacción está acoplada térmicamente con preferencia asimismo a través del circuito de caloportador.

- 40 Otra variante preferente prevé que la temperatura de la masa fundida de polímero en la transición de la conducción de salida al tubo de condensación (reactor VK) ascienda preferentemente a de 240 a 275 °C, de forma particularmente preferente de 253 a 268 °C.

En otra variante ventajosa en el procedimiento, la poliamida presenta una viscosidad relativa de 2,4 a 4,5, en particular de 3,0 a 3,6, medida en una solución de 1 g de poliamida en ácido sulfúrico al 96 % a 25 °C.

- 45 Mediante las siguientes figuras se va a explicar con más detalle el objeto de acuerdo con la invención sin desear limitar el mismo a la forma de realización específica mostrada en el presente documento.

La Figura 1 muestra mediante una representación esquemática una instalación de producción de acuerdo con la invención. El reactor de prepolimerización (11) se compone de una zona de entrada (1) en la que se introducen mediante dosificación la mezcla de material en bruto de caprolactama, agua, aditivos y opcionalmente extractos
50 recuperados de un paso de extracción. También existe la posibilidad de que ya se haya entremezclado y calentado la mezcla de material en bruto en un recipiente de mezcla antepuesto y se ponga la mezcla terminada en el reactor

de prepolimerización. Se produce un nivel de líquido por la mezcla acumulada de material en bruto que conlleva una unificación de la masa fundida.

Por debajo del nivel del líquido se encuentra un elemento de calentamiento (2), que puede realizarse de forma estática (haz de tubos, cuerpo de rebosamiento con calefacción interna, cambiador de calor de placas, serpentín de calentamiento o similares) o como elemento de calefacción dinámico (evaporador de Roberts, calefactor de circulación continua o similares). En este caso se ajusta la temperatura necesaria para la prepolimerización automáticamente de forma continua.

Por debajo del elemento de calentamiento se encuentra una parte de tubo de flujo (3), que está equipado con enderezadores del flujo para ajustar un flujo pistón de la masa fundida y, con ello, una distribución homogénea del tiempo de permanencia. Esta parte del reactor está equipada por completo con una calefacción de pared independiente (doble camisa o serpentín de calentamiento de semitubo), que contrarresta como aislamiento activo una pérdida de calor sin influir en la temperatura de la masa fundida.

La masa fundida de prepolímero se conduce después a través de un refrigerador de prepolímero estático (4), en el que se reduce la temperatura a una temperatura por debajo de la temperatura de prepolimerización pero por encima del punto de fusión (de 225 a 260 °C, preferentemente de 230 a 240 °C).

Por debajo del refrigerador se encuentra otra parte del tubo de flujo (5), que está equipada con enderezadores del flujo para ajustar un flujo pistón de la masa fundida y, con ello, una distribución homogénea de tiempo de permanencia. A su vez, esta parte de reactor está equipada con una calefacción de pared independiente (doble camisa o serpentín de calentamiento de semitubo), que como aislamiento óptico contrarresta una pérdida de calor sin influir en la temperatura de la masa fundida. A través de un cono de descarga se extrae la masa fundida del reactor y se conduce a una posterior bomba de descarga (6). Opcionalmente se puede aprovechar también la mayor presión en el reactor de prepolimerización para el transporte posterior de la masa fundida. La masa fundida se transporta a través de una conducción de prepolímero (7) calentada hasta la cabeza del posterior tubo VK (10). En este caso, a causa de contacto intenso y la gran superficie de tubo se vuelve a elevar la temperatura de la masa fundida.

El calor que se retira de la masa fundida de polímero en el refrigerador de prepolímero (4) se aprovecha para volver a calentar la masa fundida de prepolímero que abandona el reactor de prepolimerización. Por el tiempo de permanencia limitado en la conducción de prepolimerización, el equilibrio químico en la masa fundida de prepolímero queda sin cambios y se sigue dando la separación intensificada de agua en el posterior tubo VK (10).

La refrigeración de la masa fundida de prepolímero se garantiza por una corriente constante de aceite como un fluido térmico (HTM). El HTM refrigerado se conduce a contracorriente con respecto a la masa fundida a través del refrigerador de masa fundida (4). A este respecto, el aceite como fluido térmico adopta la temperatura de entrada de la masa fundida en el refrigerador. En este nivel de temperatura, el HTM se puede aprovechar para calentar la camisa de calentamiento de la parte de tubo de flujo (3) del reactor de prepolimerización (11). Después se conduce el HTM a contracorriente con respecto a la masa fundida de prepolímero a la camisa de la conducción de prepolimerización. Mediante la conducción de contracorriente se calienta la masa fundida de prepolímero y el HTM se refrigera prácticamente a la temperatura de salida del reactor de prepolimerización. Después se pone el HTM a través de la camisa de la parte de reactor (5) inferior, de tal manera que abandona la camisa del reactor con una temperatura próxima a la temperatura de la masa fundida en la salida del refrigerador de masa fundida. A través de una bomba (8) y un refrigerador de aire (9) se conduce de nuevo, aún más enfriado, al refrigerador de masa fundida (4).

En la Tabla 1 están indicados intervalos de temperaturas de acuerdo con la invención en el desarrollo de la reacción de una instalación de producción de PA6 con refrigeración de prepolímero, refiriéndose los números de la corriente a la Figura 1.

Tabla 1

Número de corriente	Temperatura
A	240...270 °C, preferentemente 250...265 °C
B	245...275 °C, preferentemente 255...270 °C
C	220...255 °C, preferentemente 230...240 °C
D	220...255 °C, preferentemente 230...240 °C
E	240...275 °C, preferentemente 253...268 °C

(continuación)

Número de corriente	Temperatura
F	218...253 °C, preferentemente 228...238 °C
G	243...273 °C, preferentemente 253...268 °C
J	222...257 °C, preferentemente 232...242 °C
K	222...257 °C, preferentemente 232...242 °C

A continuación se indican parámetros del procedimiento preferentes para distintas formas del procedimiento del procedimiento de acuerdo con la invención:

5 1. Polimerización sin refrigeración de prepolímero, no estabilizado:

Reactor de prepolimerización: $T_{\text{Cabeza}} = 250\text{ °C}$ $T_{\text{Fondo}} = 265\text{ °C}$ $p = 3\text{ bar}$

Tubo VK: $T_{\text{Cabeza}} = 275\text{ °C}$ $T_{\text{Fondo}} = 245\text{ °C}$ $p = 0,6\text{ bar}$

→ $\mu_{\text{rel}} = 3,31$

2. Polimerización con refrigeración de prepolímero, no estabilizado:

Reactor de prepolimerización: $T_{\text{Cabeza}} = 250\text{ °C}$ $T_{\text{Fondo}} = 230\text{ °C}$ $p = 2,5\text{ bar}$

Tubo VK: $T_{\text{Cabeza}} = 275\text{ °C}$ $T_{\text{Fondo}} = 245\text{ °C}$ $p = 0,6\text{ bar}$

→ $\mu_{\text{rel}} = 3,71$

3. Polimerización sin refrigeración de prepolímero, con estabilizante (0,05 % $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$):

Reactor de prepolimerización: $T_{\text{Cabeza}} = 250\text{ °C}$ $T_{\text{Fondo}} = 265\text{ °C}$ $p = 3\text{ bar}$

Tubo VK: $T_{\text{Cabeza}} = 275\text{ °C}$ $T_{\text{Fondo}} = 245\text{ °C}$ $p = 0,6\text{ bar}$

→ $\mu_{\text{rel}} = 3,05$

4. Polimerización con refrigeración de prepolímero, con estabilizante (0,1 % $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$):

Reactor de prepolimerización: $T_{\text{Cabeza}} = 250\text{ °C}$ $T_{\text{Fondo}} = 230\text{ °C}$ $p = 2,5\text{ bar}$

Tubo VK: $T_{\text{Cabeza}} = 275\text{ °C}$ $T_{\text{Fondo}} = 245\text{ °C}$ $p = 0,6\text{ bar}$

→ $\mu_{\text{rel}} = 3,35$

5. Polimerización sin refrigeración de prepolímero, con estabilizante (0,10 % $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$):

Reactor de prepolimerización: $T_{\text{Cabeza}} = 250\text{ °C}$ $T_{\text{Fondo}} = 265\text{ °C}$ $p = 3\text{ bar}$

Tubo VK: $T_{\text{Cabeza}} = 275\text{ °C}$ $T_{\text{Fondo}} = 245\text{ °C}$ $p = 0,6\text{ bar}$

→ $\mu_{\text{rel}} = 2,83$

10 6. Polimerización con refrigeración de prepolímero, con estabilizante (0,10 % $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$):

Reactor de prepolimerización: $T_{\text{Cabeza}} = 250\text{ °C}$ $T_{\text{Fondo}} = 230\text{ °C}$ $p = 2,5\text{ bar}$

Tubo VK: $T_{\text{Cabeza}} = 275\text{ °C}$ $T_{\text{Fondo}} = 245\text{ °C}$ $p = 0,6\text{ bar}$

→ $\mu_{\text{rel}} = 3,06$

REIVINDICACIONES

1. Instalación de producción para la polimerización de poliamidas, en particular poliamidas 6 (PA 6), así como copolímeros de los mismos, que contiene un reactor para la prepolimerización (11) con

- una zona de entrada (1) para la adición de los reactantes,
- un grupo de calentamiento (2),
- una primera parte de tubo de flujo (3) que presenta una calefacción de pared independiente,
- una segunda parte de tubo de flujo (5) que presenta una calefacción de pared independiente así como
- una conducción de salida (7) para el prepolímero,

presentando el reactor entre la primera parte de tubo de flujo (3) y la segunda parte de tubo de flujo (5) un grupo de refrigeración (4) y estando acoplados térmicamente el grupo de refrigeración (4) y las calefacciones de pared independientes a través de un único circuito de caloportador; así como un reactor posterior con un tubo de condensación vertical (reactor VK) (10).

2. Reactor según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el grupo de calentamiento es un grupo de calentamiento estático, en particular un haz de tubos, un cuerpo de rebosamiento con calefacción interna, un intercambiador de calor de placas o un serpentín de calentamiento, o un grupo de calentamiento dinámico, en particular un evaporador de Roberts o un calefactor con circulación continua.

3. Reactor según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** las calefacciones de pared independientes son independientemente entre sí dobles camisas y/o serpentines de calentamiento de semitubo.

4. Reactor según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** las partes de tubo de flujo (3, 5) presentan enderezadores del flujo.

5. Reactor según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** en la conducción de salida (7) está integrada una bomba de descarga (6) para el transporte del prepolímero y/o presenta una calefacción de pared, en particular una camisa de calentamiento.

6. Procedimiento para la polimerización de poliamidas, en particular poliamidas 6 (PA 6) así como copolímeros de las mismas, en el que

- a) en una zona de entrada (1) de un reactor de prepolimerización (11) se dosifican los reactantes,
- b) mediante un grupo de calentamiento (2) se ajusta la temperatura de la masa fundida de polímero a de 240 a 270 °C, en particular de 250 a 265 °C,
- c) se conduce la masa fundida de polímero a través de una primera parte de tubo de flujo (3), que está acoplada con una calefacción de pared independiente para evitar una pérdida de calor, a un grupo de refrigeración (4) con el que se ajusta la temperatura de la masa fundida de polímero a de 220 a 240 °C y
- d) se transporta la masa fundida de polímero a través de una segunda parte de tubo de flujo (5), que está acoplada con una calefacción de pared independiente para evitar una pérdida de calor, hasta una conducción de salida (7) y
- e) se suministra el prepolímero a través de la conducción de salida a un reactor con un tubo de condensación vertical (reactor VK) (10),

acoplándose térmicamente el grupo de refrigeración (4) y las calefacciones de pared independientes a través de un único circuito de caloportador.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado porque** en un recipiente de mezcla antepuesto a la zona de entrada (1) se premezclan los reactantes, en particular monómeros, agua y aditivos.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 7, **caracterizado porque** como calefacciones de pared independientes se usan independientemente entre sí dobles camisas y/o serpentines de calentamiento de semitubo.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 8 **caracterizado porque** en las partes del tubo de flujo (3, 5), mediante enderezadores del flujo se posibilita un flujo de salida de la masa fundida de polímero.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 9, **caracterizado porque** la masa fundida de polímero se transporta a través de la conducción de salida (7) mediante una bomba de descarga (6) o mediante presión en el reactor.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 10, **caracterizado porque** la conducción de salida (7) presenta una calefacción, en particular una camisa de calentamiento, para la introducción de calor en la masa fundida del polímero, estando acoplada térmicamente la calefacción preferentemente asimismo a través del circuito de caloportador.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 11, **caracterizado porque** la temperatura de la masa fundida de polímero en la transición de la conducción de salida al reactor de condensación asciende preferentemente a de 240 a 275 °C, de forma particularmente preferente de 253 a 268 °C.

5 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 12, **caracterizado porque** la poliamida presenta una viscosidad relativa de 2,4 a 4,5, en particular de 3,0 a 3,6, medida en una solución de 1 g de poliamida en ácido sulfúrico al 96 % a 25 °C.

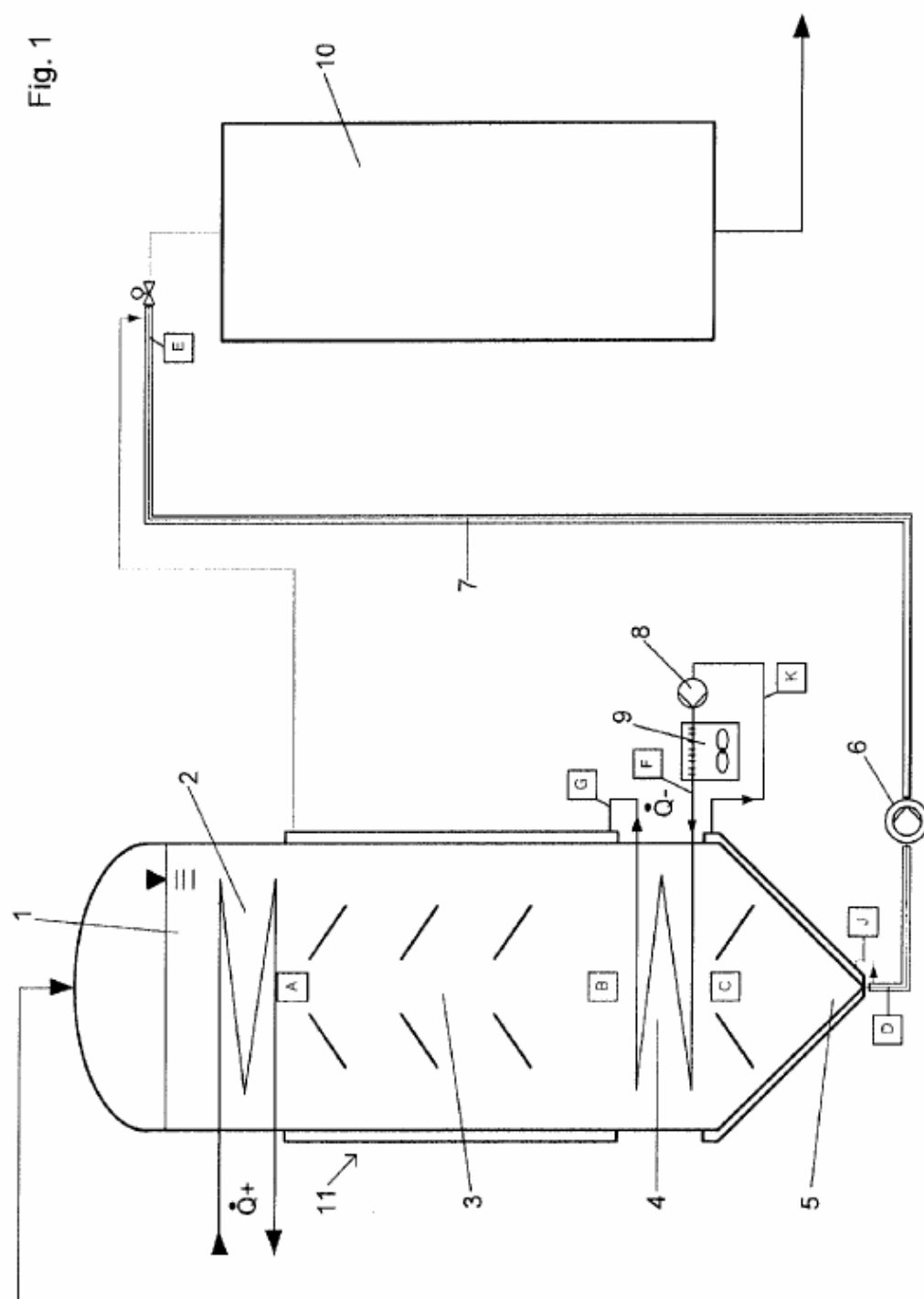


Fig. 1