

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 685 614**

51 Int. Cl.:

C08G 69/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.06.2014 PCT/EP2014/062101**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.12.2014 WO14198755**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2014 E 14729007 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.05.2018 EP 3008107**

54 Título: **Procedimiento para la producción continua de un oligómero de poliamida alifático o semiaromático**

30 Prioridad:

12.06.2013 EP 13171648

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

10.10.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KORY, GAD;
CLAUSS, JOACHIM;
WILMS, AXEL;
SCHWIEGK, STEFAN;
SCHMIDT, CHRISTIAN;
BIEDASEK, SILKE;
SACK, HEINRICH;
RICHTER, FLORIAN y
ZHU, NING**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 685 614 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 para la producción continua de un oligómero de poliamida alifático o semiaromático

5 La presente invención hace referencia a un procedimiento para la producción de un oligómero alifático o semiaromático, en donde una composición acuosa de los monómeros se somete a una oligomerización a temperatura aumentada y a presión aumentada, y la descarga de polimerización, preferentemente, se somete a una expansión.

Estado del Arte

10 Las poliamidas pertenecen a los polímeros producidos a gran escala en todo el mundo y, junto con las áreas de aplicación principal láminas, fibras y materiales, se utilizan para una pluralidad de otros fines de utilización. 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 - diaminohexano (hexametildiamina) en cantidades estequiométricas. El procedimiento 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 3/4 Technische Thermoplaste: Polyamide, de la editorial Carl Hanser Verlag, 1998, Múnich, páginas 42-71.

20 Otro grupo importante de las poliamidas son las poliamidas semicristalinas o amorfas, termoplásticas, semiaromáticas, las cuales, como materiales plásticos técnicos importantes, han encontrado amplias aplicaciones. Las mismas se caracterizan en particular por su elevada resistencia a la temperatura y se denominan también como poliamidas de alta temperatura (HTPA). Un área de aplicación importante de las HTPA es la fabricación de componentes eléctricos y electrónicos, donde en particular los polímeros a base de poliftalamida (PPA) son adecuados para la utilización en procesos de soldadura blanda bajo condiciones libres de plomo (lead free soldering). Entre otras cosas, las HTPA se utilizan para la fabricación de conectores, microinterruptores y micropulsadores, y componentes semiconductores, como carcasas de reflectores de diodos emisores de luz (LED). Otra área de aplicación importante de las HTPA son las aplicaciones de automóvil en el rango de alta temperatura. Se consideran importantes ante todo una buena resistencia al desgaste producido por el calor, una estabilidad elevada, una tenacidad y una resistencia de las costuras de soldadura de los polímeros utilizados. Las HTPA amorfas o aquellas con partes cristalinas muy reducidas son transparentes, y son adecuadas especialmente para aplicaciones en las cuales la transparencia se considera ventajosa. Las HTPA semicristalinas se caracterizan generalmente por una resistencia duradera a una temperatura ambiente elevada, y son adecuadas por ejemplo para aplicaciones en el área del compartimento del motor.

35 La producción de poliamidas semiaromáticas comienza usualmente con la formación de una solución salina acuosa de al menos una diamina y al menos un ácido dicarboxílico, así como opcionalmente otros componentes de monómeros, como lactamas, ácidos ω - amino, monoaminas, ácidos monocarboxílicos, etc. Para producir poliamidas alifáticas puede partirse también de una solución salina acuosa. Después de la formación de la solución salina tiene lugar una oligomerización a través de policondensación en la fase acuosa líquida. Para otra estructuración del peso molecular se dispone principalmente 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 un pasaje de la solución acuosa a la masa fundida para otra policondensación.

Los procedimientos conocidos para producir poliamidas alifáticas o semiaromáticas aún requieren mejoras, especialmente en cuanto a la fase temprana de la polimerización, es decir la formación de oligómeros.

45 En la solicitud EP 0 693 515 A1 se describe un procedimiento para producir precondensados de poliamidas semicristalinas o amorfas, semiaromáticas, las cuales pueden procesarse termoplásticamente en un proceso de cargas de varias etapas, el cual comprende las siguientes etapas a) a e):

- a) una fase de formación de sales para producir sale(es) a partir de diamina(s) y ácido(s) dicarboxílico(s) y eventualmente una reacción previa parcial para formar oligoamidas de bajo peso molecular a temperaturas de entre 120 °C y 220 °C y a presiones de hasta 23 bar,
- 50 b) eventualmente la conversión de la solución de la etapa a) en un segundo recipiente de reacción o a un autoclave de agitación bajo condiciones dominantes al final de su producción,
- c) la fase de reacción, durante la cual se acelera la reacción para formar los precondensados, a través del calentamiento del contenido del reactor a una temperatura predeterminada y de una regulación controlada de

la presión parcial del vapor de agua a un valor predeterminado que se mantiene a través del soplado controlado de vapor de agua o eventualmente del suministro controlado de vapor de agua desde un generador de vapor de agua conectado al autoclave,

5 d) una fase estacionaria que debe mantenerse por al menos 10 minutos, en donde la temperatura del contenido del reactor y la presión parcial del vapor de agua se regulan respectivamente a los valores que se prevén para la conversión de los precondensados hacia la siguiente etapa del proceso, donde en el caso de precondensados de (co)poliamidas semicristalinas con un punto de fusión de más de 280°C la temperatura del contenido del reactor durante las fases c) y d) no debe superar 265°C y para las (co)poliamidas semicristalinas mencionadas, durante las fases c) y d), deben observarse condiciones de contorno 10 determinadas, definidas con mayor precisión, con respecto a la dependencia de la presión parcial del vapor de agua PH₂O (mínimo) que al menos debe aplicarse, de la temperatura del contenido del reactor y de la concentración de grupos amida del polímero, y

15 e) una fase de descarga, durante la cual los precondensados, en el estado fundido o después de pasar por el estado sólido y eventualmente otras etapas del procedimiento, pueden suministrarse directamente a un dispositivo de reacción final.

20 Para el procedimiento de la solicitud EP 0 693 515 A1 es característico el hecho de que durante toda la fase de reacción para formar los precondensados se requiere un intercambio de sustancias con el ambiente, para poder mantener la presión parcial del vapor de agua al valor predeterminado. Para observar la presión parcial del vapor de agua en la fase de reacción y en la fase estacionaria, al inicio de la reacción es necesario separar el agua formada durante la policondensación, como vapor de agua, desde el recipiente de reacción. Esto conduce forzosamente a una pérdida de monómeros que no han reaccionado, los cuales se descargan con el vapor de agua. Si no se observan con exactitud los parámetros mencionados, se corre el riesgo de que el sistema de reacción se empobrezca demasiado de agua, de que las poliamidas formadas ya no estén disueltas en la fase líquida y se solidifiquen de forma espontánea. El producto de reacción obtenido se encuentra tan empobrecido de agua, que no es posible una conversión hacia la masa fundida y una condensación posterior en la masa fundida. De este modo no es posible una conversión continua del precondensado hacia una condensación posterior de la masa fundida. En la solicitud EP 0 693 515 A1 se expone por tanto el hecho de rociar los precondensados, donde el agua residual se evapora en forma de impactos y se obtiene un producto previo sólido. Para obtener el peso molecular elevado pretendido, el prepolímero puede someterse a una condensación posterior. No obstante, la solicitud EP 0 693 515 A1 no contiene datos concretos sobre esa condensación posterior.

35 De manera llamativa se ha comprobado que pueden evitarse las desventajas antes descritas del procedimiento expuesto en la solicitud EP 0 693 515 A1 cuando la producción de los oligómeros de poliamida se realiza primero de forma monofásica y preferentemente sin intercambio de sustancias con el ambiente, es decir, sin la separación de agua. Al final de la zona de oligomerización, de acuerdo con el procedimiento según la invención, puede tener lugar una descarga líquida y no es necesario un aislamiento intermedio de una sustancia sólida, tal como se obtiene en el caso de una descarga por pulverización. De manera ventajosa, en el procedimiento según la invención la descarga líquida puede someterse a un calentamiento rápido después de la expansión, a una temperatura por encima de la temperatura de fusión y a otra estructuración del peso molecular, en la masa fundida. De este modo puede evitarse efectivamente una pérdida de monómeros, en particular en la prepolimerización, y se alcanzan un volumen elevado 40 y un peso molecular suficiente.

45 El procedimiento descrito en la solicitud EP 0 693 515 A1 se trata de un procedimiento por lotes, el cual debe finalizar con una termalización. Además, en la fase de descarga es necesario mantener la presión constante, a través del suministro de vapor de agua. Al igual que en el procedimiento por lotes, sin embargo, existe el riesgo de que tanto dentro de la carga, como también entre cargas, pueda producirse una variación de propiedades. De manera llamativa se ha observado que con el procedimiento continuo según la invención, también sin una fase de termalización de los oligómeros, es posible obtener un polímero distribuido estrechamente, con un peso molecular elevado.

50 En la solicitud DE 41 42 978 se describe un sistema compuesto y de varias capas para envases reutilizables de al menos una capa protectora de copoliamida y al menos una capa de barrera de copoliamida, donde la producción de las copoliamidas utilizadas tiene lugar de forma discontinua. Según los ejemplos de ejecución, la producción de las copoliamidas tiene lugar de acuerdo con un modo de procedimiento por lotes en la masa fundida, en un autoclave de presión simple.

55 En la solicitud WO 2004/055084 se describen copoliamidas semicristalinas, que pueden procesarse termoplásticamente, semiaromáticas, las cuales pueden producirse a través de la condensación de al menos los siguientes monómeros o sus precondensados: a) ácido tereftálico, b) al menos un ácido graso dimerizado con hasta 44 átomos de carbono y c) al menos una diamina alifática de la fórmula H₂N-(CH₂)_x-NH₂, en donde x representa un número entero del 4-18. Para producir las copoliamidas se remite sólo de forma global a procedimientos conocidos.

En la solicitud WO 02/28941 se describe un procedimiento continuo para la polimerización hidrolítica de poliamidas, el cual comprende:

- 5 a) polimerización de una solución salina acuosa de diácidos y diaminas bajo condiciones de temperatura y de presión que son adecuadas para formar una mezcla de reacción de varias fases, donde sin embargo el tiempo de reacción se selecciona de modo que se evita una separación de fases,
- b) entrada de calor en la mezcla de reacción, con una reducción simultánea de la presión para separar agua, sin que se produzca una formación de sólidos,
- c) otra polimerización de la mezcla de reacción deshidratada, hasta alcanzar el peso molecular pretendido.

10 En particular en las etapas tempranas de la eliminación de agua y de la constitución del peso molecular es necesario un buen mezclado de la mezcla de reacción. Con respecto al dispositivo utilizado se toma como referencia la solicitud US 4,019,866. El procedimiento descrito en la solicitud WO 02/28941 se basa en realizar las etapas tempranas de la constitución del peso molecular bajo condiciones en las cuales, en un equilibrio termodinámico, se formaría una segunda fase líquida o en las que el polímero precipitaría. Sin embargo, las condiciones de reacción se seleccionan de modo que una separación de fases sólo se produzca con un gran retardo y no tenga lugar durante el tiempo de permanencia de la mezcla de reacción en la zona de reacción. Para separar el agua residual y para reducir la presión, la mezcla de reacción, desde la prepolimerización, se pasa a un dispositivo de expansión. El mismo está diseñado de modo que se evita una rápida solidificación de la mezcla de reacción debido a la eliminación de agua. Para ello, al comienzo de la expansión, el dispositivo presenta un diámetro de gran tamaño que se reduce de forma creciente, debido a lo cual se posibilita un buen control de la reducción de presión. La mezcla de reacción se descarga continuamente en un depósito de agitación, desde el cual se separa por encima el vapor de agua. El polímero líquido obtenido se somete a otra polimerización hasta alcanzarse el peso molecular pretendido (M_n de aproximadamente 13000 a 20000).

25 En la solicitud US 4,019,866 se describen un procedimiento y un dispositivo para la producción continua de poliamidas. Según el procedimiento, los reactivos que forman la poliamida se bombean continuamente hacia una zona de reacción, la cual está diseñada de modo que se posibilitan un calentamiento rápido y un mezclado regular. Los reactivos se calientan y se mezclan de modo regular dentro de la zona de reacción durante un tiempo de uniformización previamente determinado a una temperatura aumentada y a una presión aumentada, formándose así un vapor y un prepolímero. El vapor formado se separa continuamente desde los prepolímeros y los prepolímeros se extraen desde la zona de reacción. El dispositivo utilizado está realizado a modo de columnas y comprende una zona de rectificación, una primera y una segunda zona de reacción. En la primera zona de reacción, una solución salina que forma poliamidas se evapora parcialmente y reacciona parcialmente, y en la segunda zona de reacción la reacción continúa a una presión más reducida que en la primera zona de reacción. El vapor desde la primera zona de reacción se deja escapar a través de la zona de rectificación.

35 En la solicitud EP 0123377 A2 se describe un procedimiento de condensación que, entre otras cosas, se utiliza para producir poliamidas. A continuación, una solución salina o un prepolímero se expande en un reactor de evaporación a una presión relativa (sobrepresión) de 0 a 27,6 bar. El tiempo de permanencia en el reactor de evaporación se ubica entre 0,1 y 20 segundos. En una ejecución especial tiene lugar primero una prepolimerización a una temperatura de 191 a 232 °C y un contenido de disolvente (contenido de agua) de menos del 25 % en peso. La solución salina resultante se lleva después a una presión relativa de 103,4 a 206,8 bar, sólo después de esto la temperatura aumenta a un valor por encima de la temperatura de fusión, y la solución se expande. El tiempo de permanencia en el reactor de expansión asciende a menos de 1 minuto. El polímero puede suministrarse a una extrusora de husillo doble y allí someterse a una polimerización con un tiempo de permanencia de aproximadamente 45 segundos a 7 minutos.

45 En la solicitud DE 4329676 A1 se describe un procedimiento para la policondensación continua de copoliamidas semiaromáticas de alto peso molecular, en particular amorfas, donde en primer lugar a partir de una mezcla de reacción acuosa, bajo calentamiento, y al menos a 15 bar de presión, se produce un precondensado, a continuación, bajo un aumento de temperatura y de presión se produce un prepolímero y finalmente, a través de condensación, en una extrusora de desgasificación se produce la copoliamida. De este modo, ya en la etapa de precondensación el contenido de agua se reduce y al final de la precondensación se ubica aproximadamente entre 5 y 40 % en peso. La producción del prepolímero tiene lugar después a una temperatura de entre 220 a 350°C, y a una presión de al menos 20 bar. La polimerización posterior se realiza entonces en una extrusora de husillo doble con zonas de desgasificación.

En la solicitud EP 0976774 A2 se describe un procedimiento para la producción de poliamidas, el cual comprende los siguientes pasos:

i) policondensación de un componente del ácido dicarboxílico que contiene ácido tereftálico, y un componente de diamina con un contenido de 1,9-nonandiamina y/o 2-metil-1,8-octanodiamina de 60 a 100 mol% en presencia de 15 a 35 % en peso de agua a una temperatura de reacción de 250 a 280 °C y a una presión de reacción que cumple con la siguiente ecuación:

5

$$P_0 \geq P \geq 0,7 P_0$$

donde P_0 representa la presión de vapor de saturación de agua a la temperatura de reacción, con la obtención de un policondensado primario,

(ii) descarga del policondensado primario del paso i) en un ambiente atmosférico con el mismo rango de temperatura y el mismo contenido de agua que en el paso i),

10 (iii) constitución del peso molecular, sometiendo la descarga del paso ii) a una polimerización de fase sólida o una polimerización en masa fundida.

El objeto de la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento mejorado para la producción de oligómeros de poliamida. De este modo puede reducirse o evitarse la pérdida de eductos fácilmente volátiles, como por ejemplo de diamina de hexametileno. Los oligómeros de poliamida así obtenidos deben caracterizarse por propiedades ventajosas del producto, en particular por una distribución del peso molecular no demasiado amplia y/o por una parte de gel reducida. Además pueden evitarse las desventajas típicas de un procedimiento por lotes, como la limitación del tamaño de la carga, la pérdida de tiempo a través del llenado, vaciado y limpiado del recipiente de reacción, etc.

20 De manera llamativa se ha comprobado que dicho objeto se soluciona cuando la fase temprana de la formación de oligómeros tiene lugar sin intercambio de sustancias con el ambiente, es decir en particular sin la eliminación inmediata de agua. De este modo, ha resultado una ejecución ventajosa del procedimiento cuando la zona de oligomerización utilizada para la oligomerización no está retromezclada y/o la oligomerización tiene lugar de forma monofásica en la fase líquida. Asimismo, ha resultado como una ejecución ventajosa el hecho de someter la descarga de la zona de oligomerización a continuación de una expansión, obteniendo una fase gaseosa que contiene agua y una fase líquida que contiene los oligómeros de poliamida.

Resumen de la invención

Un primer objeto de la invención consiste en un procedimiento para la producción continua de oligómeros de poliamida alifáticos o semiaromáticos, en donde

30 a) se pone a disposición una composición acuosa que contiene al menos un componente adecuado para la formación de poliamida, el cual está seleccionado entre ácidos dicarboxílicos, diaminas, sales de al menos un ácido dicarboxílico y al menos una diamina, lactamas, ácidos ω -amino, nitrilos de ácidos aminocarboxílicos y mezclas de los mismos, y la composición puesta a disposición es conducida a una zona de oligomerización,

35 b) la composición suministrada en el paso (a) se somete a una oligomerización en la zona de oligomerización, sin intercambio de sustancias con el ambiente, a una temperatura de 170 a 290°C y a una presión absoluta de al menos 20 bar.

En una forma de ejecución especial, la zona de oligomerización utilizada para la oligomerización en el paso b) no está retromezclada.

En otra forma de ejecución especial, la oligomerización en el paso b) tiene lugar de forma monofásica en la fase líquida.

40 En una primera variante, para un paso posterior d), la descarga extraída en el paso c), desde la zona de oligomerización, se somete a un procesamiento posterior, sin aislar previamente una fase líquida que contiene los oligómeros, con un contenido de agua reducido.

45 En una segunda variante, para un paso posterior d), la descarga extraída en el paso c), desde la zona de oligomerización, se suministra a una zona de expansión, se somete a una expansión obteniendo una fase gaseosa que contiene agua y una fase líquida que contiene los oligómeros, y se separa al menos una parte de la fase gaseosa que contiene agua. En especial no se obtiene una fase sólida que contiene los oligómeros de poliamida. En una ejecución especial de esa segunda variante, la fase líquida que contiene los oligómeros de poliamida se somete a una polimerización posterior en la zona de expansión (= paso e).

Otro objeto de la descripción consiste en oligómeros de poliamida que pueden obtenerse a través de un procedimiento, tal como se ha definido antes y como se define a continuación.

5 Otro objeto de la invención consiste en un procedimiento para producir una poliamida, en donde un oligómero de poliamida que puede obtenerse a través un procedimiento como se ha definido antes y como se define a continuación, se somete a otra polimerización. Las poliamidas que pueden obtenerse de ese modo son también objeto de la invención.

10 Otro objeto de la descripción consiste en la utilización de una poliamida semiaromática que puede obtenerse a través un procedimiento como se ha definido antes y como se define a continuación, preferentemente para la producción de componentes eléctricos y electrónicos y para aplicaciones en automóviles, en el rango de alta temperatura.

Otro objeto de la descripción consiste en la utilización de una poliamida alifática que puede obtenerse a través un procedimiento como se ha definido antes y como se define a continuación, para la producción de láminas, monofilamentos, fibras, hilos o estructuras planas textiles.

Breve descripción de las figuras

15 La figura 1 muestra un dispositivo simple para la ejecución del procedimiento según la invención, el cual comprende

- un recipiente de preparación para poner a disposición la composición acuosa, la cual contiene al menos un componente adecuado para la formación de poliamida,
- un reactor tubular como zona de oligomerización, y
- un conducto de extracción desde la zona de oligomerización con un dispositivo para la reducción de presión.

20 La figura 2 muestra una forma de ejecución preferente de un dispositivo para ejecutar el procedimiento según la invención, el cual comprende

- un recipiente de preparación para poner a disposición la composición acuosa, la cual contiene al menos un componente adecuado para la formación de poliamida,

- un reactor tubular como zona de oligomerización,

25 - un conducto de extracción desde la zona de oligomerización con un dispositivo para la reducción de presión,

- un recipiente de expansión para la separación de la fase gaseosa que contiene agua, de la fase líquida que contiene oligómeros de poliamida, sin que se forme una fase sólida que contenga poliamida,

- un conducto de extracción desde el recipiente de expansión, para la descarga de la fase líquida.

30 En una forma de ejecución especial del dispositivo ilustrado en la figura 2, el conducto de extracción está realizado de modo que puede regularse en cuanto a la temperatura desde el recipiente de expansión.

Descripción de la invención

El procedimiento según la invención presenta las siguientes ventajas:

35 - El procedimiento según la invención posibilita la producción continua de oligómeros de poliamida, de modo que se evitan las desventajas típicas de un procedimiento por lotes, como la limitación del tamaño de la carga, una pérdida de tiempo a través del llenado, vaciado y limpiado del recipiente de reacción, tendencia a la formación de depósitos en la pared interna del recipiente de reacción, etc.

40 - La formación de poliamida tiene lugar primero sin intercambio de sustancias con el ambiente, es decir en particular sin la eliminación inmediata de agua, tal como se expone en muchos de los procedimientos conocidos por el estado del arte. De este modo puede reducirse o evitarse la pérdida de monómeros fácilmente volátiles, como por ejemplo de diamina de hexametileno.

- El procedimiento según la invención posibilita producción de oligómeros de poliamida a temperaturas moderadas. - El procedimiento según la invención posibilita el pasaje desde una temperatura de reacción

reducida a una temperatura de reacción más elevada, y desde un contenido de agua más elevado a un contenido de agua más reducido del sistema de reacción, sin que el polímero formado precipite.

- Se considera especialmente ventajosa la ejecución del procedimiento según la invención con expansión de la descarga desde la zona de oligomerización en un recipiente separado, con la obtención de una fase de oligómero líquida y eventualmente con una polimerización posterior en la zona de expansión. De este modo pueden obtenerse oligómeros con un peso molecular elevado, con un contenido de agua más reducido y con una polidispersidad reducida, los cuales son particularmente adecuados para otra constitución del peso molecular.

Las temperaturas de transición del estado vítreo (T_g), temperaturas de fusión (T_m) y el calor de fusión (ΔH) descritos en el marco de esta solicitud pueden determinarse mediante Differential Scanning Calorimetry (DSC) (calorimetría de barrido diferencial). De manera conveniente, la medición DSC se repite en una y en la misma muestra una o dos veces, para asegurar un antecedente térmico definido de la respectiva poliamida. Usualmente se indican los valores de la segunda medición, lo cual se muestra a través del índice "2" en los valores de medición (T_{g2}), (T_{m2}), (ΔH_2). La tasa de calentamiento y de refrigeración asciende respectivamente a 20 K/min.

Los monómeros de los componentes ácidos y de diamina, así como el componente de lactama eventualmente utilizado, a través de la condensación, conforman unidades de repetición o grupos terminales en forma de amidas, los cuales se derivan de los respectivos monómeros. Éstos constituyen usualmente el 95% mol, en particular el 99% mol, de todas las unidades de repetición y grupos terminales que se encuentran presentes en la copoliamida. Además, la copoliamida puede presentar también menores cantidades de otras unidades de repetición que pueden resultar a partir de reacciones de degradación o de reacciones secundarias de los monómeros, por ejemplo de las diaminas.

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 PAZ1Z2, 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'-metilénbis(ciclohexilamina), MACM = 2,2'-dimetil-4,4'-metilénbis(ciclohexilamina).

A continuación, la expresión "alquilo C_1-C_4 " abarca grupos alquilo C_1-C_4 no sustituidos de cadena recta y ramificados. Ejemplos de grupos alquilo C_1-C_4 son en particular metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec. butilo, terc. butilo (1,1-dimetiletilo).

En el caso de los ácidos dicarboxílicos 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 puede estar presente 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 preferente los ésteres de alquilo C_1-C_4 , 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 C_1-C_4 , 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 C_1-C_4 , en particular como ésteres de metiletilo.

Paso a)

En el paso a) del procedimiento según la invención se pone a disposición una composición acuosa que contiene al menos un componente adecuado para la formación de poliamida.

De manera preferente, los componentes adecuados para la formación de poliamida 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,
- 5 C) ácidos dicarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos,
- D) diaminas alifáticas o cicloalifáticas,
- E) ácidos monocarboxílicos,
- F) monoaminas,
- G) aminas al menos trivalentes,
- 10 H) lactamas,
- I) ω -aminoácidos,
- K) compuestos distintos de A) a I), de este modo co-condensables.

15 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).

Una forma de ejecución preferente son las poliamidas semiaromáticas. Para las poliamidas semiaromáticas 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).

20 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.

25 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 1 ó 2 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 el 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.

30 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- sulfoisofáltico.

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

35 De manera preferente, las poliamidas semiaromáticas producidas de acuerdo con la invención (y los prepolímeros puestos a disposición en el paso a)) 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 semiaromáticas producidas según el procedimiento 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.

45 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.

5 Los ácidos dicarboxílicos C) alifáticos o cicloalifáticos se seleccionan preferentemente entre el ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido undecano a, co-dicarboxílico, ácido dodecano a, co- dicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico, ácido cis- y trans-ciclohexano-1,2 dicarboxílico, ácido cis- y trans- ciclohexano-1,3 - ácido dicarboxílico, ácido cis- y trans- ciclohexano-1,4 - ácido dicarboxílico, ácido cis- y trans- ciclopentano-1,2-dicarboxílico, ácido cis- y trans- ciclopentano-1,3 dicarboxílico y mezclas de los mismos.

10 Las diaminas D) alifáticas o cicloalifáticas se seleccionan preferentemente entre etilendiamina, propilendiamina, tetrametilendiamina, heptametilendiamina, hexametilendiamina, pentametilendiamina, octametilendiamina, nonametilendiamina, 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'-dimetil4,4'diaminodieciclohexilmetano y mezclas de los mismos.

15 Se considera especialmente preferente la diamina D) seleccionada entre hexametilendiamina, 2-metilpentametilendiamina, octametilendiamina, nonametilendiamina, 2-metil-1,8-octametilendiamina, decametilendiamina, undecametilendiamina, dodecametilendiamina, bis-(4-aminociclohexil)-metano, 3,3'- dimetil-4,4'diaminodieciclohexilmetano y mezclas de los mismos.

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

25 En una ejecución especial, las poliamidas semiaromáticas contienen como diamina D) exclusivamente hexametilendiamina integrada en el polímero.

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

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

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

40 Las poliamidas alifáticas y semiaromáticas 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 esteárico, 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 erúrico, ácidos grasos de soja, linaza, ricino y girasol, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácidos Versatic®, ácidos Koch® y mezclas de los mismos.

45 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.

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

50 En una forma de ejecución especial, las poliamidas alifáticas y semiaromáticas contienen como ácido monocarboxílico E) exclusivamente ácido propiónico integrado en el polímero.

En otra forma de ejecución especial, las poliamidas alifáticas y semiaromáticas contienen como ácido monocarboxílico E) exclusivamente ácido benzoico integrado en el polímero.

En otra forma de ejecución especial, las poliamidas alifáticas y semiaromáticas contienen como ácido monocarboxílico E) exclusivamente ácido acético integrado en el polímero.

- Las poliamidas alifáticas y semiaromáticas 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, etilamina, propilamina, butilamina, hexilamina, heptilamina, octilamina, decilamina, estearilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, ciclohexilamina, diciticlohexilamina, anilina, toluidina, difenilamina, naftilamina y mezclas de las mismas.
- Para producir las poliamidas alifáticas y semiaromáticas 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-diamin, N'-[3-(aminometil)-3,5,5-trimetilciclohexil]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-trimetil-ciclohexil]amino]metil]-3,5,5-trimetil-ciclohexanamina, 3-[[[3-(aminometil)-3,5,5-trimetil-ciclohexil]amino]metil]-3,5,5-trimetil-ciclohexanamina, 3-(aminometil)-N-[3-(aminometil)-3,5,5-trimetil-ciclohexil]-3,5,5-trimetilciclohexanamina. De manera preferente no se utiliza ninguna amina G) por lo menos trivalente.
- 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 el ácido 6-aminocaproico, ácido 7-aminoheptanoico, ácido 11-aminoundecanoico, ácido 12-aminododecanoico y mezclas de los mismos.
- Compuestos K) adecuados, distintos de A) a I), con ello co-condensables, son ácidos carboxílicos al menos trivalentes, ácidos diaminocarboxílicos, etc.
- Compuestos K) adecuados son además el ácido 4-[(Z)-N-(6-aminohexil)-C-hidroxi-carbonimidóil]benzoico, ácido 3-[(Z)-N-(6-aminohexil)-C-hidroxi-carbonimidóil]benzoico, ácido (6Z)-6-(6-aminohexilimino)-6-hidroxi-hexancarboxílico, ácido 4-[(Z)-N-[(5-amino-1,3,3-trimetil-ciclohexil)metil]-C-hidroxi-carbonimidóil]benzoico, ácido 3-[(Z)-N-[(5-amino-1,3,3-trimetil-ciclohexil)metil]-C-hidroxi-carbonimidóil]benzoico, ácido 4-[(Z)-N-[3-(aminometil)-3,5,5-trimetil-ciclohexil]-C-hidroxi-carbonimidóil]benzoico, ácido 3-[(Z)-N-[3-(aminometil)-3,5,5-trimetil-ciclohexil]-C-hidroxi-carbonimidóil]benzoico y mezclas de los mismos.
- En una forma de ejecución preferente, el procedimiento de acuerdo con la invención se utiliza para producir una poliamida alifática.
- De manera preferente, la poliamida se selecciona entre PA 4, PA 5, PA 6, PA 7, PA 8, PA 9, PA 10, 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 procedimiento de acuerdo con la invención se utiliza para producir una poliamida semiaromática.
- 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.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/6.1/10.T/10.1, 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 los mismos.
- 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.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 los mismos.

La producción de la composición acuosa puesta a disposición en el paso a), la cual contiene al menos un componente adecuado para la formación de poliamida, en principio puede tener lugar según procedimientos usuales, conocidos por el experto. Un procedimiento adecuado para poner a disposición una solución salina para la producción de oligómeros de poliamida semiaromáticos se describe por ejemplo en la solicitud EP 0 693 515 A1.

- 5 La composición puesta a disposición en el paso a) presenta preferentemente un contenido de agua de 20 a 55 % en peso, de forma especialmente preferente de 25 a 50 % en peso, referido al peso total de la composición.

10 En una forma de ejecución especial, en el paso a) se pone a disposición una solución acuosa que contiene una sal de al menos una diamina y al menos un ácido carboxílico. Dicha solución presenta preferentemente un contenido de agua de 20 a 55 % en peso, de forma especialmente preferente de 25 a 50 % en peso, referido al peso total de la composición.

15 De manera adicional con respecto a por lo menos un componente adecuado para la formación de poliamida y agua, la composición puesta a disposición en el paso a) puede contener otros componentes. Éstos se seleccionan preferentemente entre catalizadores, reguladores de cadena, aditivos condicionados por la aplicación y mezclas de los mismos. Aditivos adecuados son agentes ignífugos, estabilizadores inorgánicos y orgánicos, agentes lubricantes, colorantes, agentes de nucleación, pigmentos metálicos, partículas metálicas, partículas revestidas con metal, agentes antiestáticos, aditivos de conductividad, desmoldeantes, blanqueadores ópticos, antiespumantes, agentes de carga y/o de refuerzo, etc.

20 Para la producción según la invención de los oligómeros de poliamida puede utilizarse al menos un catalizador. Catalizadores adecuados se seleccionan preferentemente entre compuestos inorgánicos y/u orgánicos de fósforo, estaño o plomo, y sus mezclas.

25 Compuestos de estaño adecuados como catalizadores son por ejemplo el óxido de estaño(II), hidróxido de estaño(II), sales de estaño(II), ácidos carboxílicos monovalentes o polivalentes, por ejemplo dibenzoato de estaño(II), di(2-etilhexanoato) de estaño(II), oxalato de estaño(II), óxido de dibutil estaño, ácido butil-estánnico(C₄H₉-SnOOH), dilaurato de dibutilestaño, etc. Compuestos de plomo adecuados son por ejemplo óxido de plomo(II), hidróxido de plomo(II), acetato de plomo(II), acetato de plomo(II) básico, carbonato de plomo(II), etc.

Son catalizadores preferentes los compuestos de fósforo, como ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido hipofosforoso, ácido fenilfosfónico, ácido fenil fosfínico y/o sus sales con cationes mono- a tri-valentes, como por ejemplo Na, K, Mg, Ca, Zn o Al y/o sus ésteres, como por ejemplo trifenilfosfato, trifenilfosfito o tris-(nonilfenil)-fosfito. Como catalizador especialmente preferente se considera el ácido hipofosforoso y sus sales, como hipofosfito de sodio.

- 30 Preferentemente, los catalizadores se utilizan en una cantidad de 0,005 a 2,5 % en peso, referido al peso total en la composición acuosa puesta a disposición en el paso a).

De manera especialmente preferente, el ácido hiposforoso y/o una sal del ácido hipofosforoso se utilizan en una cantidad de 50 a 1000 ppm, de forma especialmente preferente de 100 a 500 ppm, referido a la cantidad total de los componentes adecuados para la formación de poliamida (= componentes A) a K)).

35 La polimerización de lactama con apertura de anillo puede tener lugar de forma estrictamente hidrolítica, sin la utilización de un catalizador. En la polimerización de lactama aniónica activada se utilizan catalizadores que posibilitan la formación de aniones de lactama. Catalizadores y activadores adecuados son conocidos por el experto. La policondensación de aminonitrilos, por ejemplo la producción de poliamida 6 partir de 6-aminocapronitrilo (ACN), puede realizarse en presencia de un catalizador heterógeno, como TiO₂.

40 Para regular la masa molar puede utilizarse al menos un regulador de cadena. Reguladores de cadena adecuados son los ácidos monocarboxílicos A) y las monoaminas F), mencionados con los componentes adecuados en la formación de poliamida. Se considera preferente el regulador de cadena seleccionado entre ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido láurico, ácido esteárico, ácido 2-etilhexanoico, ácido ciclohexanoico, ácido benzoico, ácido 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propanoico, ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoico, ácido 3-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propanoico, ácido 2-(3,5-diterc-butil-4-hidroxibencil)acético, ácido 3,3-bis(3-terc-butil-4-hidroxifenil)-butanoico, butilamina, pentilamina, hexilamina, 2-etilhexilamina, n-octilamina, n-dodecilamina, n-tetradecilamina, n-hexadecilamina, estearilamina, ciclohexilamina, 3-(ciclohexilamino)propilamina, metilciclohexilamina, dimetilciclohexilamina, bencilamina, 2-feniletilamina, 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-amina, 1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-amina, 4-amino-2,6-di-terc-butilfenol y mezclas de los mismos. Como reguladores pueden utilizarse también otros compuestos monofuncionales que pueden reaccionar con un grupo amino o ácido, como anhídridos, isocianatos, halogenuros de ácido o ésteres. Para regular el peso molecular puede utilizarse también un componente diamina o un componente diácido en un excedente estequiométrico. Un regulador de cadenas adecuados es la hexametildiamina. El regulador de cadena puede agregarse a la composición acuosa puesta a disposición en el paso a). El regulador de cadena puede agregarse

también a la descarga extraída en el paso c), desde la zona de oligomerización y/o desde el oligómero de poliamida, antes de la polimerización posterior. La cantidad de los reguladores de cadena usada habitualmente se ubica en un rango de 5 a 500 mmol por kg de oligómero de poliamida, preferentemente de 10 a 200 mmol por kg de oligómero de poliamida.

- 5 Si se desea, a la composición acuosa puesta a disposición en el paso a) pueden agregarse otros aditivos distintos de catalizadores y reguladores de cadena.

Entre los aditivos que pueden agregarse especialmente ya en el paso a), figuran por ejemplo antioxidantes, protectores de la luz solar, agentes de procesamiento usuales, agentes de nucleación y aceleradores de cristalización. Los agentes de carga y de refuerzo, en cambio, se agregan preferentemente antes y/o durante la polimerización posterior final. De este modo, éstos pueden agregarse por ejemplo a los oligómeros de poliamida según la invención durante la polimerización posterior, en una extrusionadora o amasadora.

La producción de la composición acuosa en el paso a) puede tener lugar en un dispositivo de reacción usual, por ejemplo en un depósito de agitación. Para el suministro continuo de la composición acuosa en la zona de oligomerización puede ser ventajosa la utilización de dos o más de dos dispositivos de reacción. De este modo, por ejemplo en una ejecución adecuada en un reactor puede proporcionarse una carga y, desde otro reactor, puede suministrarse a la zona de oligomerización una composición ya terminada. En otra ejecución adecuada, la composición acuosa se pone a disposición en al menos un reactor y después se pasa a un recipiente de reserva, desde el cual la composición se suministra entonces de forma continua a la zona de oligomerización. La utilización de al menos dos dispositivos de reacción puede ser ventajosa también en cuanto a una limpieza, mantenimiento o a un cambio de productos.

Para producir la composición acuosa en el paso a), los componentes adecuados para la formación de poliamida, el agua y eventualmente uno o varios de los otros componentes antes mencionados, se mezclan unos con otros. Preferentemente, el mezclado de los componentes tiene lugar mediante calentamiento.

Preferentemente, la producción de la composición acuosa en el paso a) tiene lugar bajo condiciones en las cuales esencialmente aún no tiene lugar una oligomerización. Preferentemente, el contenido de componentes adecuados para la formación de poliamida, no utilizados, en la composición acuosa obtenida en el paso a), se ubica al menos en 95 % en peso, de forma especialmente preferente al menos en 98 % en peso, referido al peso total de los componentes adecuados para la formación de poliamida.

Preferentemente, la temperatura en la producción de la composición acuosa en el paso a) se ubica en un rango de 80 a 170 °C, de forma especialmente preferente de 100 a 165 °C.

Preferentemente, la producción de la composición acuosa en el paso a) tiene lugar a presión ambiente o bajo una presión aumentada. Preferentemente, la presión se ubica en un rango de 0,9 a 50 bar, de forma especialmente preferente de 1 a 10 bar. En una ejecución especial, la producción de la composición acuosa en el paso a) tiene lugar a la presión propia de la mezcla de reacción.

Preferentemente, la producción de la composición acuosa en el paso a) tiene lugar en una atmósfera de gas inerte. Gases inertes adecuados son por ejemplo nitrógeno, helio o argón. En muchos casos no es necesaria una inertización completa, donde ya es suficiente con un lavado del dispositivo de reacción con un gas inerte antes del calentamiento de los componentes.

En un procedimiento adecuado para la producción de una solución acuosa que contiene una sal de al menos una diamina y al menos un ácido carboxílico, el componente de diamina se disuelve en al menos una parte del agua y se coloca en el dispositivo de reacción. A continuación se agregan los componentes restantes, preferentemente mediante agitación, y el contenido de agua se regula a la cantidad deseada. La mezcla de reacción se calienta mediante agitación, hasta que se produce una solución homogénea clara. Durante el calentamiento, debe considerarse que la formación de sal en muchos casos se desarrolla de forma exotérmica.

La composición acuosa obtenida en el paso a) se suministra a la zona de oligomerización de manera preferente esencialmente a la temperatura de producción, es decir, sin un enfriamiento intermedio.

Paso b)

Como una "oligomerización sin intercambio de sustancias con el ambiente" se entiende que después del suministro de la composición puesta a disposición en el paso a), a la zona de oligomerización, no tiene lugar un intercambio de sustancias entre la zona de oligomerización y el ambiente. En particular, durante la oligomerización ningún flujo de gas es guiado a través del recipiente. De este modo, durante la oligomerización en el paso b) no tiene lugar una entrada, ni tampoco una salida de componentes, por ejemplo de agua, desde el interior del recipiente hacia el

ambiente, y de forma inversa. Un intercambio de calor entre el interior del recipiente y el ambiente se admite en cambio en la oligomerización según la invención en el paso b).

5 Durante la reacción en el paso b), la mezcla de reacción puede estar presente de forma monofásica o bifásica. Preferentemente, durante la reacción en el paso b) la mezcla de reacción se encuentra presente de forma monofásica. La reacción monofásica en el paso b) tiene lugar en la fase líquida.

En la reacción bifásica igualmente posible en el paso b), se encuentran presentes una fase líquida y una fase gaseosa. El procedimiento según la invención posibilita la oligomerización, sin que se produzca una fase sólida. Para ello, los valores de temperatura y de presión utilizados para la oligomerización se seleccionan de modo que la mezcla de reacción se encuentra presente completamente líquida o parcialmente en estado gaseoso.

10 Además, en la variante bifásica de la reacción, en el paso b), los valores de temperatura y de presión utilizados para la oligomerización se seleccionan de modo que esencialmente ninguna parte de los componentes utilizados para la formación de poliamida se encuentra en la fase gaseosa. De este modo, se comprobó especialmente que la realización de la oligomerización en el paso b) bajo la presión propia del sistema es particularmente ventajosa. Por lo tanto, incluso al utilizar componentes con bajo punto de ebullición, como hexametildiamina, esencialmente
15 ninguna parte de los componentes utilizados para la formación de poliamida se encuentra en la fase gaseosa.

Para realizar la oligomerización en el paso b), la zona de oligomerización puede componerse de un reactor o puede comprender varios reactores (por ejemplo 2, 3, 4, etc.) iguales o diferentes. En el caso más sencillo, como zona de oligomerización se utiliza un reactor individual. Si se utilizan varios reactores, entonces éstos pueden presentar respectivamente temperaturas y/o presiones iguales o diferentes. Si se utilizan varios reactores, entonces éstos
20 pueden presentar respectivamente características de mezclado iguales o diferentes. Los reactores individuales se pueden subdividir una vez o una pluralidad de veces, en el caso que se desee, mediante piezas montadas. Dos o varios reactores pueden estar conectados en circuito entre sí del modo deseado, por ejemplo de forma paralela o en serie.

Los equipos de reacción apropiados para la oligomerización son conocidos por el experto. Entre ellos se consideran
25 los reactores convencionales en general, para reacciones líquido y gas-líquido, como por ejemplo, reactores tubulares, agitadores, etc. que se pueden subdividir eventualmente mediante piezas montadas. Si se desea, los reactores pueden contener rellenos o envases. Entre éstos figuran por ejemplo cuerpos de relleno, como anillos Pall Raschig o envases Sulzer, paquetes Raschig Ralu o rellenos de tejidos de monofilamento. De este modo, la característica del tiempo de permanencia puede modificarse, por ejemplo para lograr una distribución del
30 tiempo de permanencia más estrecha.

En una forma de ejecución adecuada, la zona de oligomerización utilizada para la reacción en el paso b) comprende una cascada de al menos dos depósitos de agitación o se compone de una cascada de al menos dos depósitos de agitación.

Preferentemente, para la oligomerización en el paso b) se utiliza al menos un reactor tubular. Una realización
35 preferente de un reactor tubular es el reactor de haz tubular. En una forma de ejecución preferente, la zona de oligomerización utilizada para la reacción en el paso b) comprende de este modo al menos un reactor tubular o se compone de al menos un reactor tubular. En caso de utilizarse esos reactores pueden obtenerse productos con una polidispersidad (PD) particularmente reducida.

Los reactores tubulares o reactores de haz tubular utilizados para la reacción en el paso b), en una ejecución
40 preferente, no están retromezclados. Con ello, éstos preferentemente no presentan piezas montadas retromezcladas.

Los reactores tubulares o reactores de haz tubular utilizados para la reacción en el paso b), en una realización adecuada, pueden ser operados ampliamente de forma isotérmica. Para ello, de manera adecuada, superficies de transferencia térmica pueden estar dispuestas por fuera o en el interior de los reactores. Preferentemente, las
45 superficies de transferencia térmica se encuentran al menos en el extremo de los reactores tubulares o reactores de haz tubular, en el cual la solución puesta a disposición en el paso a) ingresa en la zona de oligomerización (extremo del lado de entrada; inicio). Del modo ya explicado, la solución puesta a disposición en el paso a) se suministra a la zona de oligomerización regulada en cuanto a la temperatura.

La temperatura en la zona de oligomerización, preferentemente, se ubica en un rango de aproximadamente 200 a
50 290°C, de forma especialmente preferente de 220 a 260 °C, en particular de 230 a 250 °C.

Si se utilizan varios reactores, entonces éstos pueden presentar temperaturas iguales o diferentes. Asimismo, un reactor puede presentar varias áreas de reacción que se operan a temperaturas diferentes. De este modo, por ejemplo en una segunda área de reacción de un reactor individual puede regularse una temperatura más elevada

que en la primer área de reacción, o en el segundo reactor de una cascada de reactores puede regularse una temperatura más elevada que en el primer reactor, por ejemplo para poder lograr una conversión lo más completa posible y/o para tener reacciones secundarias más reducidas.

5 La presión absoluta en la zona de oligomerización se ubica preferentemente en un rango de 20 a 100 bar, de forma especialmente preferente en un rango de 25 a 60 bar. La presión de reacción, en caso de utilizarse varios reactores, puede ser diferente en los reactores individuales.

Preferentemente, el tiempo de permanencia de la composición en la zona de oligomerización en el paso b) se ubica en un rango de 10 minutos a 6 horas, de forma especialmente preferente de 30 minutos a 3 horas.

Paso c)

10 En el paso c), desde la zona de oligomerización se extrae una descarga que contiene los oligómeros de poliamida. Tal como se explicó anteriormente, el procedimiento según la invención posibilita la oligomerización, sin que se produzca una fase sólida. De manera correspondiente, tampoco la descarga des de la zona de oligomerización presenta especialmente una fase sólida que contenga oligómeros de poliamida,

15 Preferentemente, los oligómeros de poliamida contenidos en la descarga desde la zona de oligomerización presentan un peso molecular medio M_n lo más elevado posible, con la condición de que no se forme ninguna fase sólida (es decir que el polímero no precipita). El control del peso molecular puede tener lugar por ejemplo mediante el contenido de agua, la temperatura en la zona de oligomerización y/o mediante el tiempo de permanencia en la zona de oligomerización. Preferentemente, los oligómeros de poliamida contenidos en la descarga desde la zona de oligomerización presentan un peso molecular medio M_n de al menos 500 g/mol, de manera especialmente preferente de al menos 600 g/mol, en particular de al menos 700 g/mol. Un rango adecuado para el peso molecular medio M_n es por ejemplo de 500 a 1500 g/mol.

Paso d)

Variante 1:

25 En una primera variante del procedimiento según la invención, la descarga extraída en el paso c), desde la zona de oligomerización, se somete a un procesamiento posterior (= paso d), sin aislar previamente una fase líquida que contiene los oligómeros, con un contenido de agua reducido. Según esta variante puede prescindirse de un aparato adicional para una expansión intermedia. La eliminación del agua contenida en la descarga desde la zona de oligomerización y la constitución del peso molecular pretendido tienen lugar en un dispositivo usual para ello, conocido por el estado del arte.

30 Preferentemente, según esta primera variante, en el paso d)

d11) la descarga desde la zona de oligomerización, sin una expansión anterior, se suministra a un dispositivo para la eliminación de agua, así como para la polimerización posterior, el cual preferentemente se selecciona entre extrusionadoras, amasadoras, desgasificadores continuos o una combinación de al menos dos esos dispositivos, o

35 d12) - la descarga desde la zona de oligomerización se somete a una expansión completa, obteniendo una fase gaseosa que contiene agua y una fase sólida que contiene los oligómeros, y se separa al menos una parte de la fase gaseosa que contiene agua.

40 Según la variante d11), la descarga desde la zona de oligomerización puede presentar esencialmente la misma u otra temperatura que la entrada en el dispositivo para otra eliminación de agua y polimerización posterior. En una ejecución especial, la descarga desde la zona de oligomerización presenta esencialmente la misma temperatura que la entrada en el dispositivo para otra eliminación de agua y para la polimerización posterior. De acuerdo con otra ejecución especial de la variante d11), la descarga desde la zona de oligomerización de manera preferente presenta esencialmente la misma presión que la entrada en el dispositivo para otra eliminación de agua y para la polimerización posterior. En otra forma de ejecución, la presión de la descarga desde la zona de oligomerización se reduce antes de ingresar a la zona de expansión.

45 En una forma de ejecución especial de la variante d11), en el paso d) la descarga desde la zona de oligomerización se suministra a una extrusionadora de desgasificación, para la desgasificación y la polimerización posterior. Las extrusionadoras de desgasificación para desgasificar un material de polímeros en principio son conocidas por el experto y se describen por ejemplo en la solicitud EP 0 490 359 A1 y en la solicitud WO 2009/040189. Las extrusionadoras de desgasificación conocidas usualmente están estructuradas de modo que el flujo de material que

5 debe desgasificarse, usualmente sobre el lado de accionamiento en una zona de alimentación, se suministra al (a los) husillo(s) de la extrusionadora, desgasifica el extrudado y se transportado hacia la punta del husillo. De este modo, después de atravesar una o varias zonas de presión aumentada en la extrusionadora, usualmente aguas abajo tiene lugar una descarga de presión del material, en donde tiene lugar una desgasificación. La desgasificación puede tener lugar a una sobrepresión reducida en comparación con la zona de alimentación, a presión atmosférica o con la ayuda de vacío. Preferentemente, para la polimerización posterior de la descarga desde la zona de oligomerización, la temperatura aumenta aguas abajo de la zona de alimentación. En otra forma de ejecución especial de la variante d11), en el paso d) la descarga desde la zona de oligomerización se suministra a una amasadora, para la desgasificación y la polimerización posterior.

10 Según la variante d12), la descarga desde la zona de oligomerización se somete a una expansión completa, obteniendo una fase gaseosa que contiene agua y una fase sólida que contiene los oligómeros, y se separa al menos una parte de la fase gaseosa que contiene agua.

15 La descarga desde la zona de oligomerización, por ejemplo a través de pulverización mediante una boquilla o mediante goteo en un recipiente de expansión (por ejemplo una torre de pulverización), se pasa a gotas discretas que usualmente se solidifican inmediatamente a continuación, formando partículas de poliamida. El tratamiento de la descarga desde la zona de oligomerización según la variante d12) puede realizarse en aparatos que también son adecuados para el secado por pulverización. Aparatos de esa clase se describen por ejemplo en K. Masters, Spray Drying Handbook, quinta edición, Longman, 1991, pág. 23-66.

20 Preferentemente, la descarga desde la zona de oligomerización se expande a través de pulverización, por ejemplo en un separador ciclónico o torre de pulverización. De este modo, al menos una parte del agua disuelta en la descarga desde la zona de oligomerización se evapora a modo de impactos y los oligómeros se obtienen en forma sólida. En ese procedimiento, los oligómeros de poliamida se presentan preferentemente en forma cristalizada de partículas finas. Dependiendo de la cantidad del agua evaporada en ese proceso, las partículas del producto oligomerizado se enfrían al mismo tiempo con mayor o menor intensidad. Sin embargo, esto puede evitarse de forma parcial o completamente a través del calentamiento del recipiente de expansión.

25 En el procedimiento según la invención pueden utilizarse una o varias boquillas de pulverización. Las boquillas de pulverización que pueden utilizarse en principio no están sujetas a ninguna restricción. La descarga que debe pulverizarse, desde la zona de oligomerización, puede ser suministrada a las boquillas bajo presión. Si se desea, la presión de la descarga desde la zona de oligomerización puede reducirse antes de la pulverización, por ejemplo a través de una o varias válvulas de reducción de presión.

30 El recipiente de expansión puede ser atravesado por un gas. De este modo, el gas en el flujo de gas en el mismo sentido o en el flujo opuesto hacia las gotas o partículas de oligómero de poliamida, puede ser guiado a través del recipiente de expansión. Preferentemente el gas se selecciona entre gases que se comportan de forma inerte, como aire, nitrógeno, etc.

35 El recipiente de expansión, para la eliminación de agua y/o para la polimerización posterior, puede ser atravesado por un gas calentado.

Si se desea, el recipiente de expansión puede estar provisto de una pared que puede ser calentada. A través del calentamiento de la pared a una temperatura por encima de la temperatura interna del recipiente de expansión puede reducirse o evitarse una formación de condensado en la pared.

40 Las partículas de oligómero de poliamida obtenidas según la variante d12) pueden someterse a una polimerización posterior según procedimientos usuales, conocidos por el experto. Entre éstos se encuentran los procedimientos conocidos para la polimerización en la masa fundida o en la fase sólida. Dichos procedimientos se describen en detalle a continuación.

Variante 2:

45 En una segunda variante preferente del procedimiento según la invención, en el paso d), el producto de la oligomerización se somete a una expansión, en una zona de expansión, obteniendo una fase gaseosa que contiene agua y una fase líquida que contiene los oligómeros, y se separa al menos una parte de la fase gaseosa que contiene agua. En especial, en el paso d) no se obtiene una fase sólida que contiene los oligómeros de poliamida.

50 Preferentemente, en el paso d), la descarga desde la zona de oligomerización se somete a una expansión parcial. Como una "expansión parcial", se entiende una expansión a una presión que se ubica por debajo de la presión en la zona de oligomerización (o cuando la zona de oligomerización presenta varios reactores, a una presión que se ubica por debajo de la presión en el reactor desde el cual se extrae la descarga), pero la cual se ubica por encima de la presión ambiente.

5 Para la evaporación de expansión, la descarga desde la zona de oligomerización se suministra a una zona de expansión y se somete allí a una reducción de la presión, donde se forma vapor de agua. La zona de expansión puede comprender uno o varios recipientes de expansión. Los recipientes de expansión adecuados comprenden generalmente un recipiente cerrado, resistente a la presión, un dispositivo de suministro para la poliamida desde la zona de oligomerización, un dispositivo de reducción de presión, un dispositivo de extracción para la fase gaseosa que contiene agua y un dispositivo de extracción para la fase líquida que contiene los oligómeros de poliamida. La expansión puede tener lugar en una etapa o en varias etapas. En el caso de la expansión en varias etapas, la descarga desde la zona de oligomerización se suministra a un primer recipiente de expansión y se somete allí a una primera reducción parcial de la presión, la primera fase gaseosa formada que contiene agua se separa y la fase líquida se suministra a un segundo recipiente de expansión, y se somete allí a una segunda reducción parcial de la presión, formando una segunda fase gaseosa que contiene agua, la cual se su vez se separa. Si se desea, pueden agregarse otras etapas de expansión hasta alcanzar la presión final deseada. En el caso más simple, la zona de expansión se forma a través de un único recipiente de expansión. Los recipientes de expansión pueden estar realizados con agitación o sin agitación. Puesto que la descarga obtenida según el procedimiento de acuerdo con la invención, desde la zona de oligomerización, en general no presenta una viscosidad elevada, usualmente no se considera crítico que los recipientes de expansión estén realizados sin agitación.

20 La fase de agua obtenida de acuerdo con la segunda variante en el paso d), puede expulsarse desde el sistema. En una ejecución adecuada del procedimiento según la invención, la fase de agua obtenida en el paso c) se utiliza al menos de forma parcial para producir la composición acuosa en el paso a). De este modo pueden suministrarse componentes adecuados para la formación de poliamida (como hexametildiamina), contenidos en la fase de agua obtenida en el paso c).

Preferentemente, de acuerdo con la segunda variante del procedimiento según la invención, en el paso c), no se obtiene una fase sólida que contiene oligómeros de poliamida.

25 Preferentemente, la fase líquida que contiene los oligómeros de poliamida, obtenida de acuerdo con la segunda variante en el paso c), presenta un contenido de agua de al menos 20 % en peso, referido al peso total de la fase líquida.

30 Preferentemente, de acuerdo con la segunda variante, en el paso c), la descarga desde la zona de oligomerización se expande a una presión absoluta que se ubica alrededor de al menos 5 bar, preferentemente alrededor de al menos 10 bar, en particular alrededor de al menos 15 bar, por debajo de la presión en la zona de oligomerización. Si la zona de oligomerización presenta varios reactores que se operan a diferentes presiones, entonces la descarga desde la zona de oligomerización se expande a una presión absoluta que se ubica alrededor de al menos 5 bar, preferentemente alrededor de al menos 10 bar, en particular alrededor de al menos 15bar, por debajo de la presión en el reactor, desde el cual se extrae la descarga.

35 Preferentemente, de acuerdo con la segunda variante, en el paso c), la presión absoluta en la zona de expansión se ubica en un rango de 20 a 50 bar, preferentemente de 22 a 35 bar.

40 La temperatura en la zona de expansión, de acuerdo con la segunda variante, en el paso c), puede ser más reducida, igual o más elevada que la temperatura de la descarga desde la zona de oligomerización. De manera preferente, de acuerdo con la segunda variante, en el paso c), la temperatura en la zona de expansión se diferencia como máximo en 30°C, de manera especialmente preferente como máximo en 20°C, en particular como máximo en 10°C, de la temperatura de la descarga en la zona de oligomerización. El experto puede seleccionar un rango de temperatura adecuado, considerando el procesamiento posterior deseado del oligómero de poliamida, como por ejemplo una polimerización posterior en la fase sólida o en la masa fundida.

Preferentemente, de acuerdo con la segunda variante, en el paso c), la temperatura en la zona de expansión se ubica en un rango de 170 a 290 °C, de forma especialmente preferente de 200 a 260 °C.

45 La fase líquida que contiene oligómeros de poliamida, obtenida después de la expansión en el paso c), puede descargarse directamente a continuación de la expansión, y someterse a una polimerización posterior. Procedimientos y dispositivos adecuados para la polimerización posterior son conocidos por el experto y se describen en detalle a continuación.

50 En una forma de ejecución preferente, la fase líquida que contiene los oligómeros de poliamida, obtenida después de la expansión en el paso c), se somete a una polimerización posterior en la zona de expansión (= paso d).

Paso d) (polimerización posterior en la zona de expansión)

Preferentemente, en el paso d), el tiempo de permanencia de la fase líquida que contiene los oligómeros de poliamida en la zona de expansión se ubica en un rango de 1 minuto a 1 hora, de manera especialmente preferente de 5 minutos a 30 minutos.

5 En una forma de ejecución preferente, la temperatura y la presión en la zona de expansión esencialmente no varían durante la polimerización posterior.

Preferentemente, en el paso d), la presión absoluta en la zona de expansión se ubica en un rango de 20 a 50 bar, preferentemente de 22 a 35 bar.

Preferentemente, en el paso e), la temperatura en la zona de expansión se ubica en un rango de 170 a 290 °C, de forma especialmente preferente de 200 a 260 °C.

10 A través de la expansión en el paso d) y de la polimerización posterior en el paso e), se desplaza el equilibrio y el peso molecular de la poliamida aumenta. La ventaja de la etapa de expansión reside en la concentración de agua más reducida durante la constitución consecutiva del peso molecular. Esto conduce a una demanda de energía más reducida, a una constitución rápida del peso molecular y a la reducción de reacciones secundarias y productos secundarios durante el procesamiento posterior y, con ello, a propiedades mejoradas del polímero.

15 Los oligómeros de poliamida contenidos en la descarga de la polimerización posterior en el paso e), desde la zona de expansión, presentan preferentemente un peso molecular medio M_n de al menos 650 g/mol, de modo preferente de al menos 800 g/mol. Preferentemente, los oligómeros de poliamida presentan un peso molecular medio M_n lo más elevado posible, con la condición de que no se forme ninguna fase sólida (es decir que el polímero no precipita). El control del peso molecular puede tener lugar por ejemplo mediante el contenido de agua, la temperatura en la zona de oligomerización y/o mediante el tiempo de permanencia en la zona de expansión. Preferentemente, los oligómeros de poliamida obtenidos a través de la polimerización posterior en la zona de expansión presentan un peso molecular medio M_n de hasta 2500 g/mol, de manera especialmente preferente de hasta 4500 g/mol.

Los oligómeros de poliamida contenidos en la descarga de la polimerización posterior en el paso d), desde la zona de expansión, presentan preferentemente una polidispersidad PD de como máximo 4,5.

25 La descarga de la fase líquida que contiene los oligómeros, desde la zona de expansión, tiene lugar preferentemente mediante un conducto de extracción que puede regularse en cuanto a la temperatura.

En una forma de ejecución especial, la descarga desde la zona de expansión se calienta a una temperatura por encima de la temperatura de la masa fundida de los oligómeros de poliamida.

30 La descarga líquida desde la zona de expansión puede someterse a continuación a una polimerización posterior. Esto aplica independientemente de si en la zona de expansión ya fue realizada una polimerización posterior.

Esa otra polimerización puede tener lugar según procedimientos conocidos, en la fase sólida o en la masa fundida.

En una primera forma de ejecución, la descarga líquida desde la expansión en el paso d) o desde la polimerización posterior en el paso e), se somete a un secado. Para ello, la descarga puede pulverizarse, obteniendo por ejemplo un prepolímero sólido, y a continuación puede procesarse de forma posterior.

35 En una ejecución alternativa, la descarga líquida desde la expansión en el paso c) o desde la polimerización posterior en el paso d), se calienta en un intercambiador de calor, durante un período muy breve, por encima de la temperatura de fusión del polímero, y se polimeriza de forma posterior en la masa fundida. El tiempo de la polimerización posterior se ubica preferentemente en un rango de 30 segundos a 20 minutos, de forma especialmente de 1 minuto a 10 minutos. Preferentemente, la polimerización posterior en la masa fundida tiene lugar esencialmente a la presión en la zona de expansión. Para el procesamiento posterior, el producto de la polimerización en masa fundida puede expandirse y, si se desea, puede someterse a otra polimerización posterior. De este modo se produce una mezcla de dos fases (líquida/gaseosa), sin que el polímero precipite.

40 Por último, la descarga líquida desde la expansión en el paso c) o desde la polimerización posterior en el paso d), mediante un secado y una polimerización de fase sólida, puede llevarse al peso molecular final.

45 Las poliamidas alifáticas obtenidas según el procedimiento descrito y de acuerdo con la invención presentan preferentemente un peso molecular en promedio M_n en un rango de 13000 a 28000 g/mol.

Las poliamidas semiaromáticas obtenidas según el procedimiento descrito y de acuerdo con la invención presentan preferentemente un peso molecular en promedio M_n en un rango de 15000 a 20000 g/mol.

Las poliamidas alifáticas obtenidas según el procedimiento descrito y 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 semiaromáticas obtenidas según el procedimiento descrito y de acuerdo con la invención presentan preferentemente un peso molecular M_w promedio ponderado en un rango de 25000 bis 125000 g/mol

- 5 Las poliamidas alifáticas y semiaromáticas obtenidas según el procedimiento descrito y 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.

10 Las poliamidas alifáticas que pueden obtenerse de acuerdo con el procedimiento según la invención son adecuadas en particular para producir láminas, monofilamentos, hilos o estructuras planas textiles. Las poliamidas alifáticas producidas según la invención en general han mostrado una estabilidad particular para el procesamiento durante una extrusión por fusión a través de boquillas de ranura ancha o boquillas anulares para producir láminas planas o tubulares, así como a través de boquillas anulares con un diámetro menor, para producir monofilamentos.

Las poliamidas semiaromáticas que pueden obtenerse de acuerdo con el procedimiento según la invención disponen igualmente de propiedades ventajosas.

- 15 La poliamida semiaromática descrita y obtenida de acuerdo con el procedimiento según la invención presenta preferentemente un contenido de gel de como máximo 5 % en peso, referido al peso total de la poliamida.

20 La poliamida semiaromática descrita y obtenida de acuerdo con el procedimiento según la invención presenta preferentemente un índice de viscosidad de 80 a 120 ml/g. El índice de viscosidad (función de Staudinger, denominada con VZ, VN o J) está definida como $VZ = 1 / c \times (\eta - \eta_s) / \eta_s$. El índice de viscosidad se encuentra en una relación directa con la masa molar media de la poliamida y proporciona información sobre la capacidad de procesamiento de un material plástico. La determinación del índice de viscosidad puede tener lugar según EN ISO 307 con un viscosímetro Ubbelohde.

Materia de moldeo de poliamida

- 25 Otro objeto de la invención consiste en una materia de moldeo de poliamida que contiene al menos una copoliamida semiaromática descrita.

Se considera preferente una materia de moldeo de poliamida que contiene:

- A) de 25 a 100 % en peso de al menos una copoliamida semiaromática, tal como se definió anteriormente,
- B) de 0 a 75 % en peso de al menos un agente de carga y de refuerzo,
- C) de 0 a 50 % en peso de al menos un aditivo,

- 30 donde los componentes A) a C) juntos dan como resultado el 100 % en peso.

35 El término "material de carga y material de refuerzo" (= componente B) se entiende de forma amplia en el marco de la invención y abarca materiales de carga particulares, materiales de fibras y cualquier forma de transición deseada. Los materiales de carga particulados pueden presentar un amplio espectro de tamaños de partículas, que se extiende desde partículas en forma de polvo a partículas de granos gruesos. Como material de carga se consideran materiales de carga y de refuerzo orgánicos o inorgánicos. A modo de ejemplo, pueden utilizarse materiales de carga inorgánicos, como caolín, tiza, wollastonita, talco, carbonato de calcio, silicatos, dióxido de titanio, óxido de cinc, grafito, partículas de vidrio, por ejemplo esferas de vidrio, materiales de carga a nanoescala, como nanotubos de carbono (carbon nanotubes), negro de carbón, silicatos en capas a nanoescala, óxido de aluminio a nanoescala (Al_2O_3), dióxido de titanio (TiO_2) a nanoescala, compuestos metálicos, grafeno, compuestos metálicos magnéticos de forma permanente o magnetizables, y/o aleaciones, silicatos en capas y dióxido de silicio a nanoescala (SiO_2). Los materiales de carga pueden también estar tratados en la superficie.

40 Como silicatos en capas, en las materias de moldeo según la invención pueden utilizarse por ejemplo, caolín, ofitas, talco, micas, vermiculitas, ilitas, montmorillonita, hectorita, hidróxidos dobles o mezclas de los mismos. Los silicatos en capas pueden estar tratados o no tratados en la superficie.

- 45 Además, pueden utilizarse uno o varios materiales de fibras. Los mismos se seleccionan preferentemente de fibras de refuerzo inorgánicas conocidas, como fibras de boro, fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de sílice, fibras cerámicas y fibras de basalto; fibras de refuerzo orgánicas, como fibras de aramida, fibras de poliéster, fibras de

nylon, fibras de polietileno y fibras naturales, como fibras de madera, fibras planas, fibras de cáñamo y fibras de sisal.

Se considera especialmente preferente la utilización de fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de aramida, fibras de boro, fibras metálicas y fibras de titanato de potasio.

5 En especial se utilizan fibras de vidrio cortado. En particular el componente B) comprende fibras de vidrio y/o de carbono, donde preferentemente se utilizan fibras cortas. Las mismas presentan preferentemente una longitud en el rango de 2 a 50 mm y un diámetro de 5 a 40 μm . De manera alternativa pueden utilizarse fibras continuas (rovings). Se consideran adecuadas las fibras con superficie circular y/o no circular de la sección transversal, donde en el último caso la relación de dimensión del eje de la sección transversal principal con respecto al eje de la sección transversal secundaria es en particular > 2 , y se ubica preferentemente en el rango de 2 a 8, y de forma especialmente preferente en el rango de 3 a 5.

15 En una ejecución especial, el componente B) comprende las así llamadas "fibras de vidrio planas". Las mismas presentan especialmente una superficie de la sección transversal ovalada o elíptica, provista de una estricción (estricciones) (las así llamadas fibras "de capullo" o "fibras cocoon") o rectangular o casi rectangular. De este modo, se utilizan fibras de vidrio con superficie de la sección transversal no circular y con una relación de dimensión del eje de la sección transversal principal con respecto al eje de la sección transversal secundaria, de más de 2, preferentemente de 2 a 8, en particular de 3 a 5.

20 Para reforzar las materias de moldeo según la invención pueden utilizarse también mezclas de fibras de vidrio con sección transversal circular y no circular. En una ejecución especial predomina la parte de fibras de vidrio planas, tal como se define más arriba, es decir que éstas constituyen más del 50 % en peso de la masa total de las fibras.

25 Cuando como componente B) se utilizan rovings de fibras de vidrio, éstas presentan preferentemente un diámetro de 10 a 20 μm , de modo preferente de 12 a 18 μm . De este modo, la sección transversal de las fibras de vidrio puede ser circular, ovalada, elíptica, casi rectangular o rectangular. Se consideran especialmente preferentes las así llamadas fibras de vidrio planas con una relación de los ejes de las secciones transversales de 2 a 5. En particular se utilizan fibras de vidrio E. Sin embargo pueden utilizarse también otros tipos de fibras de vidrio, como fibras de vidrio A, C, D, M, S, R o cualquier mezcla de las mismas, o mezclas con fibras de vidrio E.

30 Las materias de moldeo de poliamida según la invención pueden producirse a través de procedimientos conocidos para la producción de granulado laminado, en particular a través de procedimientos de extrusión horizontal, en donde el haz de fibras continuo (roving) se impregna completamente con la masa fundida de polímeros, y a continuación se enfría y se corta. El granulado laminado reforzado con fibras de vidrio largas, obtenido de ese modo, el cual preferentemente presenta una longitud del granulado de 3 a 25 mm, en particular de 4 a 12 mm, puede procesarse posteriormente para producir piezas moldeadas con los procedimientos de procesamiento habituales, como por ejemplo moldeado por inyección o moldeado por compresión.

35 La materia de moldeo de poliamida según la invención contiene preferentemente de 25 a 75 % en peso, de forma especialmente preferente de 33 a 60 % en peso, de al menos una sustancia de carga y de refuerzo B), referido al peso total de la materia de moldeo de poliamida.

40 Aditivos adecuados C) son estabilizadores térmicos, agentes ignífugos, protectores de la luz solar (estabilizadores UV, absorbedores UV o bloqueadores UV), agentes lubricantes, colorantes, agentes de nucleación, pigmentos metálicos, partículas metálicas, partículas revestidas con metal, agentes antiestáticos, aditivos de conductividad, desmoldeantes, blanqueadores ópticos, antiespumantes, etc.

Como componente C), las materias de moldeo según la invención contienen preferentemente de 0,01 a 3 % en peso, de forma especialmente preferente de 0,02 a 2 % en peso, en particular de 0,1 a 1,5 % en peso, de al menos un estabilizador térmico.

45 Preferentemente, los estabilizadores térmicos se seleccionan entre compuestos de cobre, aminas aromáticas secundarias, fenoles con impedimento estérico, fosfitos, fosfonitas y mezclas de los mismos.

En tanto se utilice un compuesto de cobre, preferentemente la cantidad de cobre se ubica entre 0,003 y 0,5, en particular entre 0,005 y 0,3, y de manera especialmente preferente entre 0,01 y 0,2 % en peso, referido a la suma de los componentes A) a C).

50 En tanto se utilicen estabilizadores a base de aminas aromáticas secundarias, la cantidad de esos estabilizadores se ubica preferentemente entre 0,2 y 2 % en peso, de forma especialmente preferente entre 0,2 y 1,5 % en peso, referido a la suma de los componentes A) a C).

En tanto se utilicen estabilizadores a base de fenoles con impedimento estérico, la cantidad de esos estabilizadores se ubica preferentemente entre 0,1 y 1,5 % en peso, de forma especialmente preferente entre 0,2 y 1 % en peso, referido a la suma de los componentes A) a C).

5 En tanto se utilicen estabilizadores a base de fosfitos y/o de fosfonitas, la cantidad de esos estabilizadores se ubica preferentemente entre 0,1 y 1,5 % en peso, de forma especialmente preferente entre 0,2 y 1 % en peso, referido a la suma de los componentes A) a C).

10 Compuestos C) adecuados del cobre monovalente o bivalente son por ejemplo sales del cobre monovalente o bivalente con ácidos inorgánicos u orgánicos, o fenoles monovalentes o bivalentes, los óxidos del cobre monovalente o bivalente, o los compuestos complejos de sales de cobre con amoníaco, aminas, amidas, lactamas, cianuro o fosfinas, preferentemente sales de Cu(I) o Cu(II) de los ácidos de hidrógeno de halógeno, de los ácidos de hidrógeno de ciano, o las sales de cobre de los ácidos carboxílicos alifáticos. Se consideran especialmente preferentes los compuestos de cobre monovalentes CuCl, CuBr, CuI, CuCN y Cu₂O, así como los compuestos de cobre bivalentes CuCl₂, Cu-SO₄, CuO, acetato de cobre (II) o estearato de cobre (II).

15 Los compuestos de cobre son usuales en el comercio, así como su producción es conocida por el experto. El compuesto de cobre puede utilizarse como tal o en forma de concentrados. Como concentrado debe entenderse un polímero, preferentemente de la misma naturaleza química que el componente A), el cual contiene la sal de cobre en una concentración elevada. La utilización de concentrados es un procedimiento usual y se aplica especialmente con frecuencia cuando deben dosificarse cantidades reducidas de una sustancia de utilización. De manera ventajosa, los compuestos de cobre se utilizan en combinación con otros halogenuros de metal, en particular álcali -halogenuros, como NaI, KI, NaBr, KBr, donde la relación molar del halogenuro de metal con respecto al halogenuro de cobre se ubica entre 0,5 y 20, preferentemente entre 1 y 10 y de forma especialmente preferente entre 3 y 7.

20 Ejemplos especialmente preferentes de estabilizadores que pueden utilizarse según la invención, a base de aminas aromáticas secundarias, son aductos de fenilendiamina con acetona (Naugard A), aductos de fenilendiamina con ácido linoleico, 4,4'-bis(α,α-dimetilbencil)difenilamina (Naugard ® 445), N,N'-dinaftil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-ciclohexil-p-fenilendiamina o mezclas de dos o más de los mismos.

25 Ejemplos preferentes de estabilizadores que pueden utilizarse según la invención, a base de fenoles con impedimento estérico, son N,N'-hexametileno-bis-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionamida, bis-(3,3-bis-(4'-hidroxi-3'-terc-butilfenil)- ácido butírico)-glicol éster, 2,1'-tioetilbis-(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato, 4,4'-butilidenedis-(3-metil-6-terc.-butilfenol), trietilenglicol-3-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)-propionato o mezclas de dos o varios de esos estabilizadores.

30 Fosfitos y fosfonitas preferentes son trifenilfosfito, difenilalquilfosfito, fenildialquilfosfito, tris(nonilfenil)fosfito, trilaurilfosfito, trioctadecilfosfito, distearilpentaeritritoldifosfito, tris(2,4-di-terc-butilfenil) fosfito, diisododecilo-pentaeritritoldifosfito, bis(2,4-di-terc-butilfenil)pentaeritritoldifosfito, bis(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)-pentaeritritoldifosfito, diisododecilo-xipentaeritritoldifosfito, bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)pentaeritritoldifosfito, bis(2,4,6-tris-(terc-butilfenil))pentaeritritoldifosfito, tristearilsorbitoltrifosfito, tetrakis-(2,4-di-terc-butilfenil)-4,4'-bifenilendifosfonita, 6-isooctiloxi-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12H-dibenz-[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12-metil-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)metilfosfito y bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)etilfosfito. En particular se consideran preferentes tris[2-terc-butil-4-tio(2'-metil-4'-hidroxi-5'-terc-butil)-fenil-5-metil]fenilfosfito y tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito (Hostanox ® PAR24: producto comercial de la empresa BASF SE).

35 Una forma de ejecución preferente del estabilizador térmico consiste en la combinación de estabilizadores de calor orgánicos (en particular Hostanox PAR 24 e Irganox 1010), un epóxido a base de bisfenol A (en particular Epikote 1001) y una estabilización de cobre a base de CuI y KI. Una mezcla de estabilizador que puede adquirirse a través del comercio, compuesta por estabilizadores orgánicos y epóxidos, es por ejemplo Irgatec NC66 de BASF SE. Se considera especialmente preferente una estabilización térmica exclusivamente a base de CuI y KI. Junto con la adición de cobre o de compuestos de cobre se excluye la utilización de otros compuestos metálicos de transición, en particular sales de metal u óxidos de metal del grupo VB, VIB, VIIB o VIIB del sistema periódico. Además, a la materia de moldeo según la invención preferentemente no se agregan metales de transición del grupo VB, VIB, VIIB o VIIB del sistema periódico, como por ejemplo polvo de hierro o polvo de acero.

40 Las materias de moldeo según la invención contienen preferentemente de 0 a 30 % en peso, de forma especialmente preferente de 0 a 20 % en peso, referido al peso total de los componentes A) a C), de al menos un agente ignífugo, como aditivo C). Cuando las materias de moldeo según la invención contienen al menos un agente ignífugo, entonces lo contienen preferentemente en una cantidad de 0,01 a 3 % en peso, de modo especialmente preferente de 0,1 a 20 % en peso, referido a los pesos totales de los componentes A) a C). Como agentes ignífugos C) se consideran agentes ignífugos que contienen halógenos y agentes ignífugos libres de halógenos, y sus sinergistas (véase también Gächter/Müller, tercera adición, 1989, de la editorial Hanser Verlag, capítulo 11). Agentes

5 ignífugos libres de halógenos son el fósforo rojo, sales del ácido fosfínico o difosfínico, y/o agentes ignífugos que contienen nitrógeno, como melamina, cianurato de melamina, sulfato de melamina, borato de melamina, oxalato de melamina, fosfato de melamina (primario, secundario), o pirofosfato de melamina secundario, melamina del ácido bórico de neopentilglicol, guanidina y derivados de los mismos conocidos por el experto, así como fosfato de melamina polimérico (Nº de CAS: 56386-64-2 o bien 218768-84-4 , así como EP 1095030), polifosfato de amonio, isocianurato de trishidroxietilo (eventualmente también polifosfato de amonio mezclado con isocianurato de trishidroxietilo (EP 584567). Otros agentes ignífugos que contienen N o que contienen P, o condensados de PN adecuados como agentes ignífugos, pueden observarse en la solicitud DE 10 2004 049 342, al igual que los sinergistas usuales para ello, como óxidos o boratos. Agentes ignífugos que contienen halógeno adecuados son por ejemplo policarbonatos bromados oligoméricos (BC 52 Great Lakes) o bencilacrilatos de polipentabromo en donde N es superior a 4 (FR 1025 Dead sea bromine), productos de reacción como epóxidos de tetrabromo-bis-fenol-A-epóxidos, estirenos bromados oligoméricos o poliméricos, Dechloran, los cuales mayormente se utilizan con óxidos de antimonio como sinergistas (para particularidades y otros agentes ignífugos: véase la solicitud DE-A-10 2004 050 025).

15 Como agentes antiestáticos, en la materia de moldeo según la invención pueden utilizarse por ejemplo negro de carbón y/o nanotubos pequeños de carbono. La utilización de negro de carbón, sin embargo, puede servir también para mejorar el oscurecimiento de la materia de moldeo. La materia de moldeo, sin embargo, puede también estar libre de pigmentos metálicos.

Cuerpos de moldeo

20 Además, la presente invención hace referencia a cuerpos de moldeo que se producen utilizando las materias de moldeo de copoliámidas o de poliamida descritas.

De manera ventajosa, las poliamidas semiaromáticas descritas son adecuadas para una utilización para producir piezas moldeadas para componentes eléctricos y electrónicos para aplicaciones en automóviles, en el rango de alta temperatura.

25 Una forma de ejecución especial son cuerpos de moldeo en forma de un componente o como parte de un componente para el área de automóviles, en particular seleccionado entre cubreculatas, aspas de ventiladores, cubiertas de motor, carcasas para refrigeradores intermedios, tapas para refrigeradores intermedios, tubos de succión, colectores de admisión, conectores, ruedas dentadas, cajas de agua de refrigeración, carcasas o partes de carcasas para intercambiadores de calor, enfriadores de refrigerante, enfriadores de aire de alimentación, termostatos, bombas de agua, cuerpos calentadores, piezas de fijación.

35 Otra forma de ejecución especial son cuerpos de moldeo como componentes eléctricos o electrónicos pasivos o activos o como una parte de los mismos, de un circuito impreso, como parte de un circuito impreso, de un elemento que conforma la carcasa, de una lámina, de una línea, en particular en forma de un interruptor o como parte del mismo, de un conector por inserción, de un casquillo, de un distribuidor, de un relé, de una resistencia, de un condensador, de una bobina o de un cuerpo de bobina, de una lámpara, de un diodo, de un LED, de un transistor, de un conector, de un regulador, de un circuito de conmutación integrado (IC), de un procesador, de un controlador, de un acumulador y/o de un sensor.

40 Las poliamidas semiaromáticas descritas son adecuadas además en especial para la utilización en procesos de soldadura blanda bajo condiciones libres de plomo (lead free soldering), para producir conectores por inserción, microinterruptores, micropulsadores y componentes semiconductores, en particular carcasas de reflector de diodos emisores de luz (LED).

Una forma de ejecución especial son cuerpos de moldeo como elementos de fijación de componentes eléctricos o electrónicos, como espaciadores, pernos, barras, guías de inserción, tornillos o tuercas.

45 Se considera especialmente una pieza de moldeo en forma de un zócalo, de un conector por inserción, de un conector o de un casquillo, o como parte de los mismos. Preferentemente, la pieza de moldeo contiene elementos funcionales que exigen una tenacidad mecánica. Ejemplos de elementos funcionales de esa clase son bisagras de película, ganchos de encaje (snap-in) y lengüetas de resorte.

50 En el interior del vehículo es posible una utilización para tableros de instrumentos, interruptores de la columna de dirección, partes de asientos, apoyacabezas, consolas centrales, componentes de transmisión y módulos de puertas, en el espacio exterior del auto para tiradores de puerta, componentes de los espejos externos, componentes del limpiaparabrisas, carcasa protectora del limpiaparabrisas, rejillas decorativas, barras portaequipaje, marco del techo corredizo, cubiertas del motor, cubreculatas, tubos de succión, limpiaparabrisas, así como partes externas de carrocerías.

Para el área de cocinas y el área doméstica es posible la utilización de poliamidas mejoradas en cuanto al flujo, para la producción de componentes para aparatos de cocina, como por ejemplo freidoras, planchas, botones, así como para aplicaciones en el área de jardinería y esparcimiento, para sistemas de riego o elementos de jardinería y tiradores de puertas.

- 5 Los siguientes ejemplos se presentan a los fines de explicar la invención, sin restringir la misma en modo alguno.

EJEMPLOS

Los datos del peso molecular medio en número M_n y del 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 una polidispersidad reducida.

- 10 Los datos de presión en barg (gauge pressure, presión de medición) indican la presión sobre la presión atmosférica (de aproximadamente 1 bar), es decir que la presión absoluta en bara es aproximadamente 1 bar más elevada que la presión en barg.

- 15 Las sustancias utilizadas se colocan en el recipiente de preparación, a temperatura ambiente, el recipiente se lava varias veces con nitrógeno y después se cierra. La temperatura en el recipiente se incrementa a través del calentamiento de la pared del recipiente, hasta que se produce una solución salina clara. Esa solución se introduce en el procedimiento de forma continua.

Ejemplo 1:

- 20 Producción de un oligómero de poliamida semiaromático a través de oligomerización en un reactor de haz tubular sin retromezclado y sin intercambio de sustancias con el ambiente, expansión de la descarga en un recipiente de expansión separado y polimerización posterior en el recipiente de expansión.

Para la oligomerización se utilizó un reactor de haz tubular de 3 partes, con 13 tubos de en cada caso 0,6 m de longitud y 13 mm de diámetro interno. El reactor de haz tubular se calentó mediante un intercambiador de calor. Las sustancias utilizadas se oligomerizaron 1,5 horas a 240°C de temperatura interna y a una presión de 40 barg.

- 25 La descarga desde el reactor de haz tubular se expandió en un separador (recipiente de 2 L de la firma Büchi) a 27 barg y 240 °C, y se separó la fase gaseosa formada que contiene agua. Los oligómeros de poliamida permanecieron a esos valores de temperatura y presión aún aproximadamente 20 minutos para la polimerización posterior en el separador y se descargaron a continuación para el análisis.

Sustancias utilizadas:

- 30 41,188 % en peso de ácido tereftálico (TPA)
 17,652 % en peso de ácido isoftálico (IPA)
 41,16 % en peso de hexametildiamina (HMD, agregada como solución al 70 % en peso en agua)
 7,55 % en peso de hexametildiamina (excedente estequiométrico referido a HMD)
 30 % en peso de la cantidad total de agua
 300 ppm de hipofosfito de sodio (NHP)

- 35 Resultados:

Cromatografía de permeación en gel (GPC - PMMA calibrado)

Peso molecular M_n 891 g/mol; polidispersidad (PDI) 1,7

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

- 40 Temperatura de fusión (segunda operación) T_{m2} 317,4 / 327,6 °C; temperatura de transición del estado vítreo (segunda operación) T_{g2} 130 °C; temperatura de cristalización (T_k) 284,4 °C; energía de cristalización (ΔH_2 - segunda operación) 49 J/g

Ejemplo 2:

Para la oligomerización se utilizó el mismo reactor de haz tubular que en el ejemplo 1. Condiciones: 2 horas a 240 °C (temperatura interna). Presión 45 barg

5 La descarga, desde el reactor de haz tubular, se expandió en un separador a 25 barg y 240 °C. Los oligómeros de poliamida permanecieron a esos valores de temperatura y presión aún aproximadamente 10 minutos para la polimerización posterior en el separador y se descargaron a continuación para el análisis. En el conducto de extracción, los oligómeros de poliamida se calentaron rápidamente a una temperatura de 320 a 340 °C (es decir, respectivamente a una temperatura por encima de la temperatura de fusión del polímero) y se descargaron con diferentes tasas de flujo. Las condiciones exactas del ensayo y los resultados se indican en la tabla 1.

10 Sustancias utilizadas:

39,776 en peso de ácido tereftálico (TPA)

19,064 en peso de ácido isoftálico (IPA)

41,16 % en peso de hexametildiamina (HMD, agregada como solución al 70 % en peso en agua)

3,0 en peso de hexametildiamina (excedente estequiométrico referido a HMD)

15 30 % en peso de la cantidad total de agua

300 ppm de hipofosfito de sodio (NHP)

Tabla 1:

Nº de ensayo	Tasa de flujo	Temp. descarga	GPC		DSC			
	[kg/h]	[°C]	M _n	PDI	T _{m2}	T _{g2}	T _k	ΔH ₂
			[g/mol]		[°C]	[°C]	[°C]	[J/g]
76-1	6	320	925	2,1	313,3	128	280,5	62
76-2	4	320	1.070	4,2	312,7	128	278,7	57
76-3	0,6	320	1.890	3,1	313,0	125	280,5	64
76-4	1,26	320	1.250	2,6	310,6	125	279,3	68
76-5	0,49	340	4.140	3,3	313,1	129	279,0	64

GPC: Cromatografía de permeación en gel (PMMA calibrado)
M_n: Peso molecular M_n
PDI: Polidispersidad (PDI)
DSC: Calorimetría diferencial de barrido
T_{m2}: Temperatura de fusión (segunda operación)
T_{g2}: Temperatura de transición del estado vítreo (segunda operación)
T_k: Temperatura de cristalización
ΔH₂: Energía de cristalización (segunda operación)

Ejemplos 3 a 8:

20 Producción de oligómeros de poliamida semiaromáticos a través de oligomerización en un reactor de haz tubular sin intercambio de sustancias con el ambiente, y expansión subsiguiente de la descarga a través de pulverización.

Para la oligomerización se utilizó nuevamente un reactor de haz tubular de 3 partes, con 13 tubos de en cada caso 0,6 m de longitud y 13 mm de diámetro interno. Las condiciones de reacción exactas se indican a continuación. La descarga desde el reactor tubular fue pulverizada y se analizó el oligómero de poliamida obtenido.

Ejemplo 3:

5 Las sustancias utilizadas se oligomerizaron 1,5 horas a 240°C de temperatura interna y a una presión de 45 barg.

Sustancias utilizadas:

39,776 en peso de ácido tereftálico (TPA)

19,064 en peso de ácido isoftálico (IPA)

41,16 % en peso de hexametildiamina (HMD, agregada como solución al 70 % en peso en agua)

10 3,0 en peso de hexametildiamina (excedente estequiométrico referido a HMD)

30 % en peso de la cantidad total de agua 300 ppm de hipofosfito de sodio (NHP)

Resultados:

Cromatografía de permeación en gel (GPC - PMMA calibrado)

Peso molecular M_n 762 g/mol; polidispersidad (PDI) 1,7

15 **Ejemplo 4:**

Sustancias utilizadas:

39,776 en peso de ácido tereftálico (TPA)

19,064 en peso de ácido isoftálico (IPA)

41,16 % en peso de hexametildiamina (HMD, agregada como solución al 70 % en peso en agua)

20 3,0 en peso de hexametildiamina (excedente estequiométrico referido a HMD)

30 % en peso del total de agua

300 ppm de hipofosfito de sodio (NHP)

Condiciones: 2 horas a 240 °C (temperatura del producto). presión 40 barg

Resultados:

25 Cromatografía de permeación en gel (GPC - PMMA calibrado)

Peso molecular M_n 930 g/mol; polidispersidad (PDI) 1,7

Ejemplo 5:

Sustancias combinadas:

39,776 en peso de ácido tereftálico (TPA)

30 19,064 en peso de ácido isoftálico (IPA)

41,16 % en peso de hexametildiamina (HMD, agregada como solución al 70 % en peso en agua)

3,0 en peso de hexametildiamina (excedente estequiométrico referido a HMD)

30 % en peso del total de agua

300 ppm de hipofosfito de sodio (NHP)

Condiciones: 1,5 horas a 240 °C (temperatura del producto). presión 40 barg

Resultados:

5 Cromatografía de permeación en gel (GPC - PMMA calibrado)

Peso molecular M_n 815 g/mol; polidispersidad (PDI) 1,6

Ejemplo 6:

Sustancias utilizadas:

41,188 en peso de ácido tereftálico (TPA)

10 17,652 en peso de ácido isoftálico (IPA)

41,16 % en peso de hexametildiamina (HMD, agregada como solución al 70 % en peso en agua)

7,5 en peso de hexametildiamina (excedente estequiométrico referido a HMD)

30 % en peso del total de agua

300 ppm de hipofosfito de sodio (NHP)

15 Condiciones: 1,5 horas a 230 °C, hasta 240 °C (temperatura del producto). presión 35 barg

Resultados:

Cromatografía de permeación en gel (GPC - PMMA calibrado)

Peso molecular M_n 836 g/mol; polidispersidad (PDI) 1,6

Ejemplo 7:

20 Sustancias utilizadas:

41,188 en peso de ácido tereftálico (TPA)

17,652 en peso de ácido isoftálico (IPA)

41,16 % en peso de hexametildiamina (HMD, agregada como solución al 70 % en peso en agua)

3,0 en peso de hexametildiamina (excedente estequiométrico referido a HMD)

25 1,0 % en peso de ácido benzoico (referido a la cantidad de sal)

30 % en peso de la cantidad total de agua 300 ppm de hipofosfito de sodio (NHP)

Condiciones: 1,5 horas a 230 °C, hasta 240 °C (temperatura del producto). presión 35 barg

Resultados:

Cromatografía de permeación en gel (GPC - PMMA calibrado)

30 Peso molecular M_n 818 g/mol; polidispersidad (PDI) 1,6

Ejemplo 8:

Sustancias utilizadas:

41,188 en peso de ácido tereftálico (TPA)

17,652 en peso de ácido isoftálico (IPA)

5 41,16 % en peso de hexametildiamina (HMD, agregada como solución al 70 % en peso en agua)

7,5 en peso de hexametildiamina (excedente estequiométrico referido a HMD)

30 % en peso del total de agua

300 ppm de hipofosfito de sodio (NHP)

Condiciones: 0,9 horas a 230 °C, hasta 240 °C (temperatura del producto). presión 40 barg

10 Resultados:

Cromatografía de permeación en gel (GPC - PMMA calibrado)

Peso molecular M_n 734 g/mol; polidispersidad (PDI) 1,4

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción continua de oligómeros de poliamida alifáticos o semiaromáticos, en donde

5 a) se pone a disposición una composición acuosa que contiene al menos un componente adecuado para la formación de poliamida, el cual está seleccionado entre ácidos dicarboxílicos, diaminas, sales de al menos un ácido dicarboxílico y al menos una diamina, lactamas, ácidos ω - amino, nitrilos de ácidos aminocarboxílicos y mezclas de los mismos, y la composición puesta a disposición es conducida a una zona de oligomerización,

b) la composición suministrada en el paso (a) se somete a una oligomerización en la zona de oligomerización, sin intercambio de sustancias con el ambiente, a una temperatura de 170 a 290°C y a una presión absoluta de al menos 20 bar, y

10 c) desde la zona de oligomerización se extrae una descarga que contiene oligómeros de poliamida.

2. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, donde el oligómero de poliamida está seleccionado 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/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/6.1/6.12, 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 los mismos, o donde el oligómero de poliamida está seleccionado entre PA 4, PA 5, PA 6, PA 7, PA 8, PA 9, PA 10, PA 11, PA 12, PA 46, PA 66, PA 69, PA 610, PA 612, PA 96, PA 99, PA 910, PA 912, PA 1212 y copolímeros y mezclas de los mismos.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, donde la zona de oligomerización utilizada para la oligomerización no está retromezclada.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, donde la oligomerización en el paso b) tiene lugar de forma monofásica en la fase líquida.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, donde la descarga extraída desde la zona de oligomerización en el paso c) se somete a un procesamiento posterior, sin aislar previamente una fase que contiene los oligómeros con contenido de agua reducido (= paso d), en el cual

- la descarga desde la zona de oligomerización, sin una expansión anterior, es conducida a un dispositivo para la eliminación de agua, así como para la polimerización posterior, el cual preferentemente está seleccionado entre extrusionadoras, amasadoras, desgasificadores continuos o una combinación de al menos dos esos dispositivos, o

- la descarga desde la zona de oligomerización se somete a una expansión completa, obteniendo una fase gaseosa que contiene agua y una fase sólida que contiene los oligómeros, y se separa al menos una parte de la fase gaseosa que contiene agua.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la descarga obtenida en el paso c) desde la zona de oligomerización se suministra a una zona de expansión y se somete a una expansión obteniendo una fase gaseosa que contiene agua y una fase líquida que contiene los oligómeros, y se separa al menos una parte de la fase gaseosa que contiene agua (= paso d).

7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el cual en el paso d) se obtiene una fase sólida que no contiene oligómeros de poliamida.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 ó 7, donde en el paso d) la descarga desde la zona de oligomerización se expande a una presión absoluta que se ubica alrededor de al menos 5 bar, preferentemente alrededor de al menos 10 bar, en particular alrededor de al menos 15 bar, por debajo de la presión en la zona de oligomerización.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 8, en donde la fase líquida que contiene los oligómeros de poliamida se somete a una polimerización posterior en la zona de expansión (= paso e).

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 9, donde la descarga de la fase líquida que contiene los oligómeros desde la zona de expansión tiene lugar mediante un conducto de extracción regulable en cuanto a la temperatura.
- 5 11. Procedimiento según la reivindicación 10, donde la descarga desde la zona de expansión se calienta a una temperatura por encima de la temperatura de fusión de los oligómeros de poliamida.
12. Procedimiento para producir una poliamida, en donde un oligómero de poliamida que puede obtenerse a través de un procedimiento tal como se define en una de las reivindicaciones 1 a 11, se somete a otra polimerización.
- 10 13. Procedimiento según la reivindicación 12, en donde a continuación del paso d) o a continuación del paso e) una descarga líquida se extrae desde la zona de expansión y a continuación ésta se somete a otra polimerización en la fase sólida o en la masa fundida.

Fig. 1

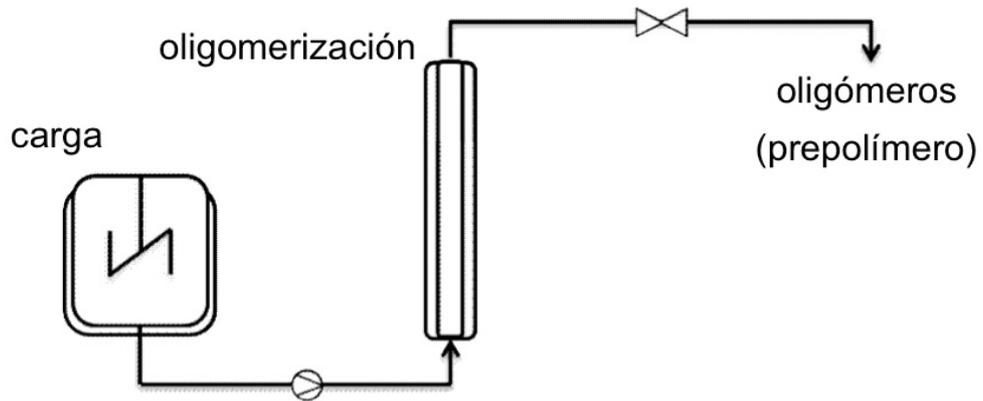


Fig. 2

