

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 701 816**

51 Int. Cl.:

B01J 19/24 (2006.01)
B01J 19/26 (2006.01)
B01J 4/00 (2006.01)
C08G 69/04 (2006.01)
C08G 69/18 (2006.01)
B05B 1/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2014 PCT/EP2014/078209**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015 WO15091641**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2014 E 14812562 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.09.2018 EP 3083067**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de poliamidas con un arreglo de boquillas de atomización, para la colisión de haces de atomización**

30 Prioridad:

17.12.2013 EP 13197765

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

26.02.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ZHU, NING;
OSTERMANN, RAINER;
SACK, HEINRICH;
GÖTZ, ALEXANDER;
STAMMER, ACHIM y
SIMON, DIRK**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 701 816 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 preparación de poliamidas con un arreglo de boquillas de atomización, para la colisión de haces de atomización.

Base de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de poliamidas con un arreglo de boquillas de atomización, para la colisión de haces de atomización.

Estado de la técnica

Los arreglos de boquillas de atomización para la colisión de haces de atomización son conocidos en el estado de la técnica.

- 10 Para ello, se alinean dos haces de atomización, de modo que se encuentran mutuamente bajo un determinado ángulo. El intercambio de impulso de los dos haces de atomización que se tocan mutuamente puede conducir a una combinación de gotas individuales de los haces de atomización y en el campo gravitacional a la formación de una línea de pendiente por ejemplo de gotas individuales o puede conducir a la atomización de los haces de atomización y a la formación de un cono de atomización.

- 15 El documento JP 11049805 describe un procedimiento para la polimerización por atomización con una primera y una segunda boquilla de rendija, en la que el ángulo entre los haces emergentes de atomización de boquilla de rendija debería ser mayor a 15° y después de la colisión de los haces de atomización de rendija surge una cortina de caída, del líquido mixto de los haces de atomización. De acuerdo con las ilustraciones 4 y 5 se alcanzan tamaños de gota en el intervalo de milímetros.

- 20 El documento JP10204105 describe un procedimiento para la polimerización por atomización con una primera y una segunda boquillas, en el que el ángulo entre los haces emergentes de atomización de boquilla debería ser mayor a 15° y después de la colisión de los haces de atomización surge una línea de pendiente del líquido mixto de los haces de atomización.

- 25 El documento US 7,288,610 B2 y el documento EP 1424346 A4 describen procedimientos para la polimerización por gotas, con la mezcla de un primer y un segundo líquido en una fase gaseosa, en el que al menos uno de los dos líquidos tiene la forma de una película de líquido que se ensancha de manera tridimensional. Como estado de la técnica, en la figura 1 se representan dos haces de líquido, los cuales después de una colisión corren como línea de pendiente en forma de gota. En la figura 2 se representa como estado de la técnica dos películas de líquido efluentes de la boquilla de rendija, que se combinan hasta dar una cortina de líquido.

- 30 El documento US 2003/153709 divulga un dispositivo y un procedimiento para la preparación continua de homo o copolímeros mediante una micromezcla de impacto de haces libres de atomización de fluidos. Para ello se disponen mutuamente en un ángulo al menos dos haces de atomización y se encuentran en un punto de impacto y forman un chorro de atomización resultante. Simultáneamente se dirige al menos un tercer chorro de atomización al un punto de impacto. No se describe la preparación de poliamidas con este dispositivo.

- 35 El documento WO 2007/096383 divulga un procedimiento y un dispositivo para la ejecución de procesos químicos y físicos, en el que los reactivos son inyectados mediante boquillas sobre un punto de colisión, y mediante la mezcla de los reactivos surge un producto. Los haces de boquilla están dirigidos en un ángulo mutuo. No se menciona un procedimiento para la preparación de polímeros.

- 40 El documento DE 17 95 358 describe un procedimiento y un dispositivo para la fabricación de artículos moldeados de poliamidas, en el cual en la mezcla que va a ser polimerizada se soplan productos fundidos de lactama simultáneamente mediante dos tubos calientes. En particular los productos fundidos son dirigidos horizontalmente y los haces libres no hacen colisión.

- 45 El documento DE 17 79 037 describe una cabeza de mezcla para la fabricación de plásticos mediante mezcla de por lo menos dos líquidos que reaccionan mutuamente en una cámara de mezcla. Los líquidos que van a reaccionar mutuamente se encuentran en forma oblicua hacia arriba dirigidos uno contra otro y se inyectan como haz conjunto previamente mezclado contra la parte superior de la pared de la cámara de mezcla. En el flujo de retorno del haz o de la mezcla en dirección de la abertura de salida, esta mezcla cruza los haces que ingresan y al respecto básicamente se arremolinan.

- 50 El documento US 4,765,540 describe un procedimiento y un dispositivo para la generación de varios haces de atomización, en el que los haces de atomización no se traslapan y no colisionan. Además, en un procedimiento mejorado se introducen partículas en el(los) chorro(s) de atomización.

Los arreglos conocidos de boquillas de atomización para la colisión de haces de atomización requieren aún mejoramiento y frecuentemente tienen como desventaja el ensuciamiento, en particular en la zona entre las boquillas de atomización. Para la disminución del ensuciamiento se lavan las posiciones susceptibles de ensuciamiento por ejemplo también con corrientes de gas, lo cual por otro lado tiene como consecuencia un consumo desventajoso de gas y una disposición de dispositivos adicionales para la dosificación del gas. Además, en el estado de la técnica se conocen tamaños de gotas generadas en el intervalo de milímetros, lo cual corresponde a tamaños mayores de partícula.

Por ello, la presente invención basa el objetivo en suministrar un procedimiento para la fabricación de poliamidas con un arreglo mejorado de boquillas de atomización para la colisión de haces de atomización, que evite las desventajas mencionadas anteriormente. Con este arreglo de boquillas de atomización debería ponerse a disposición un procedimiento para la fabricación de poliamidas, en particular de partículas de poliamida con una curva de distribución de tamaño de partículas estable y estrecha, con el que puedan variarse los tamaños de partícula en la producción en curso, sin detener la producción, permita ampliar la capacidad de producción de modo simple y con ahorro de espacio, con baja susceptibilidad frente al ensuciamiento y reducidos paros para limpieza. Además, debido a la baja susceptibilidad frente al ensuciamiento, debería poder evitarse el uso de un dispositivo de lavado por ejemplo con un gas.

Resumen de la invención

Se encontró ahora de modo sorprendente que este objetivo es logrado con un procedimiento mediante el uso de un arreglo de boquillas de atomización de acuerdo con la reivindicación 1.

El arreglo de boquillas de atomización usado exhibe, frente a los arreglos convencionales de boquillas de atomización, una alineación tal de dos boquillas de atomización, que después de la colisión de los haces de atomización, en contraste por ejemplo con conos tridimensionales de atomización con una gran área base circular en el campo gravitacional, se forma un abanico de atomización de colisión con una línea base esencialmente longitudinal. Para un aumento en la capacidad de producción, pueden disponerse consecutivamente de tal manera varios arreglos de boquillas de atomización, de modo que varios abanicos de atomización de colisión formados elevan la capacidad de producción, con bajo requerimiento de espacio. Además, para aumentar la capacidad de producción es posible también una ampliación modular del arreglo de boquillas de atomización usado. Frente a los arreglos convencionales de boquillas de atomización, el arreglo de boquillas de atomización usado no muestra ningún ensuciamiento dentro de las boquillas y tampoco en la zona alrededor de las boquillas de atomización. El procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación de poliamidas con el arreglo de boquillas de atomización usado muestra, en comparación con los procedimientos convencionales, distribuciones de tamaño de partícula esencialmente más estables y estrechas, de las partículas fabricadas.

Por ello, de acuerdo con la invención se usa un arreglo de boquillas de atomización para la colisión de haces de atomización, que comprende por lo menos una primera boquilla de atomización, que forma un primer chorro de atomización con una primera área de sección transversal del chorro de atomización y un primer eje de extensión longitudinal del chorro de atomización, en el que el primer eje de extensión longitudinal del chorro de atomización está dirigido en un primer plano vertical en el campo gravitacional, y una segunda boquilla de atomización, formando un segundo chorro de atomización con una segunda área de sección transversal del chorro de atomización y por segundo eje de extensión longitudinal del chorro de atomización, en el que el segundo eje de extensión longitudinal del chorro de atomización está dirigido en un segundo plano vertical en el campo gravitacional, en el que la primera y la segunda boquilla de atomización exhiben una dirección de atomización orientada hacia el campo gravitacional y dispuesta contrariamente de modo que los haces de atomización formados en la dirección orientada al campo gravitacional colisionan en una zona de colisión, en la que el ángulo incluido entre el primero y el segundo chorro de atomización está en el intervalo de 5° a 170° y la primera y la segunda boquilla de atomización están dispuestas de modo que la primera área de sección transversal del chorro de atomización del primer chorro de atomización con la segunda área de sección transversal del chorro de atomización del segundo chorro de atomización, forman por colisión una intersección.

En una forma adecuada de realización de la invención se usa una interconexión que comprende por lo menos dos arreglos de boquillas de atomización, definidas como anteriormente y a continuación, dispuestas consecutivamente.

Es objetivo de la invención un procedimiento para la fabricación de poliamidas de acuerdo con la reivindicación 1, con un arreglo de boquillas de atomización o una interconexión de arreglos de boquillas de atomización, que comprende las etapas de:

a) preparación de una primera composición fluida de atomización y una segunda composición fluida de atomización teniendo como condición que

- la primera y/o segunda composición fluida de atomización contiene al menos un componente capaz de formar

poliamidas, elegido de entre: lactamas, ácidos aminocarboxílicos, amidas de ácidos aminocarboxílicos, nitrilos de ácidos aminocarboxílicos, diaminas, ácidos dicarboxílicos, sales de ácidos dicarboxílicos/diaminas, dinitrilos y mezclas de ellos,

5 - para el caso de una polimerización aniónica activada de lactama, sólo una de las dos composiciones de atomización fluidas contiene al menos un activador y sólo la otra contiene al menos un catalizador,

b) atomización de una de las dos composiciones fluidas de atomización a través de la primera o segunda (D1, D2) boquilla de atomización para obtener un primer chorro (S1, S2) de atomización y atomización de la otra composición fluida de atomización a través de la otra boquilla (D1, D2) de atomización para obtener un segundo chorro (S1, S2) de atomización,

10 c) colisión del primer chorro (S1) de atomización con el segundo chorro (S2) de atomización, en la que la una y la otra composición fluida de atomización forman mutuamente una mezcla capaz de formar poliamidas, que reacciona hasta dar una poliamida y entre el arreglo de boquillas de atomización se forma un abanico de atomización de colisión (F) orientado de modo vertical al campo gravitacional,

d) descarga de la poliamida obtenida en la etapa c),

15 e) dado el caso purificación adicional de la poliamida descargada en la etapa d),

f) dado el caso secado de la poliamida descargada en la etapa d) y/o purificada adicionalmente en la etapa e).

Descripción detallada de la invención

En el marco de la presente invención se entiende por una colisión de haces de atomización un encuentro mutuo de componentes de haces de atomización.

20 En el marco de la presente invención se entiende por área de sección transversal del chorro de atomización, a la superficie en el chorro de atomización de un corte a través del chorro de atomización, perpendicular al eje de extensión longitudinal del chorro de atomización.

En el marco de la presente invención se entiende por eje de extensión longitudinal del chorro de atomización, al eje imaginario de un chorro de atomización en dirección longitudinal del chorro de atomización.

25 En el marco de la presente invención se entiende por un plano vertical orientado en el campo gravitacional, a un objeto bidimensional imaginario que se extiende mediante dos vectores, en el cual uno de los dos vectores está dispuesto en la dirección del campo gravitacional. El otro de los dos vectores está dispuesto en dirección de un eje de extensión longitudinal del chorro de atomización. Un chorro de atomización puede ser atomizado dentro de este espacio bidimensional de vectores, en diferentes ángulos.

30 En el marco de la presente invención se entiende por una dirección de atomización orientada al campo gravitacional, una dirección que tiene un chorro de atomización en su eje de extensión longitudinal del chorro de atomización, que muestra hacia el campo magnético de la tierra y no se aleja del campo magnético de la tierra.

En el marco de la presente invención se entiende por una zona de colisión, una zona en la cual se encuentran mutuamente componentes de haces de atomización.

35 En el marco de la presente invención se entiende por un ángulo incluido, el ángulo más pequeño, también denominado ángulo interior, entre dos haces de atomización que se intersectan.

En el marco de la presente invención se entiende por la intersección, la cantidad conjunta de áreas de sección transversal del chorro de atomización que se intersectan, por la colisión de haces de atomización. Por ejemplo, la intersección de dos haces de atomización es la cantidad del elemento que pertenece tanto a uno como también al otro chorro de atomización. Aparte de ello, cada uno de los dos haces de atomización puede contener también una cantidad de elemento, que no pertenece al otro chorro de atomización. Por ejemplo, en la colisión de áreas de sección transversal del chorro de atomización que se intersectan, de dos haces de atomización dispuestos mutuamente de manera opuesta en un determinado ángulo en el campo gravitacional, se forma un abanico de atomización de colisión. En cual ángulo, el denominado ángulo de corte, está dispuesto el abanico de atomización de colisión entre los haces de atomización formado por la colisión en el campo gravitacional, depende de la posición del plano de corte en los haces de atomización, en lo que sobre el plano de corte tiene influencia la posición y la superficie de la intersección, en la cual colisionan los haces de atomización.

50 Preferiblemente la primera y la segunda boquilla de atomización están dispuestas de modo que el primer plano vertical está dirigido en el campo gravitacional de modo paralelo o rectilíneo al segundo plano vertical en el campo gravitacional.

En el marco de la presente invención se entiende por rectilíneo, dispuesto sobre una línea imaginaria.

5 Preferiblemente la primera y la segunda boquilla de atomización están dispuestas de modo que la intersección no es una superposición coincidente de la primera área de sección transversal del chorro de atomización con la segunda área de sección transversal del chorro de atomización, y entre el primer y el segundo chorro de atomización se forma un plano de corte.

En el marco de la presente invención se entiende por plano de corte, al plano del desplazamiento relativo de las partes que se superponen de los haces de atomización.

10 Preferiblemente, la primera área de sección transversal del chorro de atomización y la segunda área de sección transversal del chorro de atomización no son iguales y la primera y la segunda boquilla de atomización están dispuestas de modo que la primer área de sección transversal del chorro de atomización del primer chorro de atomización con la segunda área de sección transversal del chorro de atomización del segundo chorro de atomización, forman por colisión una cantidad parcial.

En el marco de la presente invención se entiende por igual, una coincidencia en forma geométrica y tamaño del área de sección transversal del chorro de atomización.

15 En el marco de la presente invención se entiende por una cantidad parcial, cuando para una intersección de áreas de sección transversales del chorro de atomización, condicionada por colisión de haces de atomización, cada elemento del un chorro de atomización es también un elemento del otro chorro de atomización. Al respecto, el otro de los dos haces de atomización puede contener también una cantidad de elementos, que no pertenecen al un chorro de atomización, en el que la cantidad de elementos del un chorro de atomización siempre es también un
20 elemento del otro chorro de atomización.

Preferiblemente, la primera y la segunda boquilla de atomización están alineadas de modo que después de la colisión del primero con el segundo chorro de atomización, en la zona de colisión se forma un abanico de atomización de colisión dispuesto de manera vertical con la zona de colisión, al campo gravitacional.

25 En el marco de la presente invención, se entiende por abanico de atomización de colisión al ensanchamiento superficial de elementos del primero y/o segundo chorro de atomización, que se inicia desde la zona de colisión, después de la colisión de los haces de atomización.

30 Preferiblemente la primera y la segunda boquilla de atomización están alineadas de modo que el abanico de atomización de colisión dispuesto de manera vertical en el campo gravitacional, después de la colisión del primero con el segundo chorro de atomización, está dispuesto en un ángulo en el intervalo de $0 < a < \frac{1}{2} \pi$ y $\pi < a < \frac{3}{2} \pi$ o en el intervalo de $\frac{1}{2} \pi < a < \pi$ y $\frac{3}{2} \pi < a < 2\pi$ entre el plano vertical del abanico de atomización de colisión y un plano vertical perpendicular al primero y segundo planos verticales en el campo gravitacional.

35 Preferiblemente la primera y la segunda boquilla de atomización están alineadas de modo que el abanico de atomización de colisión dispuesto de manera vertical en el campo gravitacional desde la zona de colisión, después de la colisión del primero con el segundo chorro de atomización, exhibe un ángulo de apertura en el intervalo de 1° a 170° , preferiblemente en el intervalo de 20° a 150° , de modo particular preferiblemente en el intervalo de 30° a 120° .

40 En el marco de la presente invención se entiende por un ángulo de apertura el ángulo que se abre, partiendo de la zona de colisión, entre la zona de borde del abanico de atomización de colisión, limitando por ambos lados el abanico de atomización de colisión. Con ello, el ángulo de apertura es el ángulo interior más pequeño incluido entre las zonas de borde del abanico de atomización de colisión que limitan por ambos lados el abanico de atomización de colisión.

45 Preferiblemente, la primera y la segunda boquilla de atomización están alineadas de modo que el abanico de atomización de colisión dispuesto de modo vertical en el campo gravitacional desde la zona de colisión, después de la colisión del primero con el segundo chorro de atomización, exhibe un área base en la que la forma geométrica del área base es elegida de entre una línea, un óvalo, un rectángulo angosto, un arco, un arco circular, un cono y combinaciones de ellos.

50 La posición y superficie de la cantidad parcial, en la cual hacen colisión los haces de atomización, influyen en la forma geométrica/configuración del abanico F de atomización de colisión formado en la colisión entre los haces de atomización. Además, se influye en la forma del abanico de atomización de colisión y en particular también en el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula en el abanico de atomización de colisión, mediante otros parámetros, como por ejemplo la viscosidad de la composición de atomización, la velocidad del chorro de atomización y la tensión superficial de la composición para atomización.

En el marco de la presente invención se entiende por la forma geométrica del área base la forma geométrica de la sección transversal, que se revela para una sección transversal a través del abanico de atomización de colisión dispuesto de manera vertical.

5 Preferiblemente, la primera y/o segunda boquilla de atomización es una placa perforada, una boquilla de orificio, una abertura, una boquilla de rendija o una combinación de ellas.

Preferiblemente la primera y segunda boquilla de atomización están dispuestas en una cabeza de boquillas.

Preferiblemente la primera y/o segunda boquilla de atomización exhibe una longitud de canal de boquilla en un intervalo de 1 a 1000 μm , preferiblemente en el intervalo de 3 a 50 μm , de modo particular preferiblemente en un intervalo de 5 a 20 μm .

10 En el marco de la presente invención se entiende por longitud de canal de boquilla, la longitud de un canal atravesado por un chorro de atomización, el cual conduce hasta la salida del chorro de atomización desde la boquilla de atomización. La primera y/o segunda boquilla de atomización exhiben/exhibe un diámetro de canal de boquilla en un intervalo de 25 a 500 μm , de modo particular preferiblemente en un intervalo de 50 a 250 μm .

15 En el marco de la presente invención se entiende por diámetro de canal de boquilla el diámetro de un canal atravesado por un chorro de atomización, el cual conduce hasta la salida del chorro de atomización desde la boquilla de atomización.

20 Preferiblemente la primera y/o segunda boquilla de atomización son cargadas con una presión en el intervalo de 2 a 200 bar, preferiblemente en el intervalo de 5 a 100 bar, de modo particular preferiblemente en un intervalo de 10 a 50 bar. La primera y/o segunda área de sección transversal del chorro de atomización están en un intervalo de 490 a 197000 μm^2 , de modo particular preferiblemente en un intervalo de 1960 a 50000 μm^2 .

25 En el marco de la presente invención se entiende por un área de sección transversal del chorro de atomización a la superficie de sección transversal de un chorro de atomización en una zona desde la salida del chorro de atomización de una boquilla de atomización hasta la zona de colisión. La primera y/o segunda boquilla de atomización está(n) dispuesta(s) de modo que el ángulo incluido entre los dos haces de atomización está en el intervalo de 5° a 170°, preferiblemente en el intervalo de 30° a 150°, de modo particular preferiblemente en un intervalo de 40° a 120°.

Preferiblemente por lo menos dos, por ejemplo 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, arreglos de boquillas de atomización están dispuestos consecutivamente.

30 En el marco de la presente invención los arreglos de boquillas de atomización dispuestos de manera consecutiva son una disposición de varios, por ejemplo 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, pares de boquillas de atomización en conexión en paralelo.

Procedimiento para la fabricación de poliamidas

35 Las poliamidas pertenecen a los polímeros fabricados en mayor extensión a nivel mundial y sirven, aparte de los ámbitos de aplicación principales de fibras, materiales y películas, a una multiplicidad de otros propósitos de aplicación. Entre las poliamidas, la Polyamid 6 con una fracción de aproximadamente 57 %, es el polímero más fabricado. El procedimiento clásico para la fabricación de Polyamid 6 (policaprolactama) es la polimerización hidrolítica de ϵ -caprolactama, que es todavía de importancia técnica muy grande. Los procedimientos hidrolíticos convencionales de fabricación son descritos por ejemplo en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, entrega en línea, 15 de marzo de 2003, vol. 28, pp. 552-553 y Kunststoffhandbuch, ¾ Technische Thermoplaste: Polyamide, editorial Carl Hanser, 1998, Múnich, pp. 42-47 y 65-70. En la primera etapa de la polimerización hidrolítica reacciona una parte de la lactama usada, mediante acción de agua con apertura de anillo hasta dar el correspondiente ácido ω -aminocarboxílico. Este reacciona entonces con más lactama en reacciones de poliadición y condensación, hasta dar la correspondiente poliamida. En una variante preferida, reacciona ϵ -caprolactama por acción de agua, con apertura de anillo hasta dar ácido aminocaproico y entonces posteriormente hasta Polyamid 6.

45 Básicamente pueden ejecutarse también polimerizaciones iónicas, en particular polimerizaciones aniónicas.

50 Es conocido también básicamente un procedimiento para la fabricación de poliamidas mediante polimerización aniónica activada de lactama. Para ello se realiza polimerización con apertura de anillo de lactamas, como por ejemplo caprolactama, laurilactama, piperidona, pirrolidona, etc., en una reacción de polimerización aniónica catalizada por base. Para ello, por regla general se realiza polimerización a elevadas temperaturas, de un producto fundido de lactama, el cual contiene un catalizador alcalino y un denominado activador (también cocatalizador o iniciador). La polimerización aniónica activada de lactama es descrita en el ejemplo de ϵ -caprolactama en Polyamide, Kunststoffhandbuch, vol. ¾, ISBN 3-446-16486-3, 1998, editorial Carl Hanser, pp. 49-52 y en

Macromolecules, vol. 32, No. 23 (1999), pp. 7726.

Una ruta alternativa para la fabricación de poliamidas es la policondensación de aminonitrilos. Para ello se cuenta por ejemplo la fabricación de Polyamid 6 a partir de 6-aminocapronitrilo (ACN). De acuerdo con una forma de operar corriente, este procedimiento comprende una hidrólisis de nitrilo y subsiguiente aminamidación. Esta ocurre por regla general en las etapas separadas de reacción, en presencia de un catalizador heterogéneo, como TiO_2 . Ha probado ser practicable una forma de operar en varias etapas, puesto que ambas etapas de reacción tienen diferentes requerimientos respecto al contenido de agua y la completitud de la reacción. También con esta ruta de síntesis es frecuentemente ventajoso, someter el polímero obtenido a una purificación para eliminar los monómeros/oligómeros.

5
10 Etapa a)

En la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención se suministra al menos una composición de atomización, que contiene componentes capaces de formar poliamidas, que son elegidos de entre lactamas, ácidos aminocarboxílicos, amidas de ácido aminocarboxílico, nitrilos de ácidos aminocarboxílicos, diaminas, ácidos dicarboxílicos, sales de ácidos dicarboxílicos/diaminas, dinitrilos y mezclas de ellos.

15 En el marco de la presente invención se entiende por una composición de atomización, una composición con la cual se carga un arreglo de boquillas de atomización y la cual es adecuada para la atomización con un arreglo de boquillas, es decir que la composición para atomización se deja fragmentar en gotas de la máxima finura como aerosol (niebla) en un gas, como por ejemplo aire, gas inerte.

20 La composición para atomización suministrada en la etapa a) contiene preferiblemente como componente capaz de formar poliamida al menos una lactama C_5 a C_{12} y/o un oligómero. Las lactamas son elegidas en particular de entre ϵ -caprolactama, 2-piperidona (δ -valerolactama), 2-pirrolidona (γ -butirolactama), caprillactama, enantolactama, laurillactama, sus mezclas y oligómeros de ellas.

25 Preferiblemente en la etapa a) se suministra al menos una composición para atomización, que contiene al menos una lactama o al menos un nitrilo de ácidos aminocarboxílicos y/u oligómero de estos monómeros. En una forma especial de realización, la primera y/o segunda composición fluida de atomización contiene al menos un comonomero, elegido de entre ácidos ω -aminocarboxílicos, amidas de ácidos ω -aminocarboxílicos, sales de ácidos ω -aminocarboxílicos, ésteres de ácidos ω -aminocarboxílicos, diaminas y ácidos dicarboxílicos, sales de ácidos dicarboxílicos/sales de diamina, dinitrilos y mezclas de ellos.

30 En una realización especial, el procedimiento de acuerdo con la invención sirve para la fabricación de homopoliamidas. Las homopoliamidas se derivan de una lactama o un ácido aminocarboxílico y se describen mediante una unidad individual de repetición. Los elementos básicos de Polyamid 6 pueden estar constituidos por ejemplo de caprolactama, aminocapronitrilo, ácido aminocaproico o mezclas de ellos. Las homopoliamidas preferidas son Nylon-6 (PA 6, policaprolactama), Nylon-7 (PA 7, polienantolactama o poliheptanamida), Nylon-10 (PA 10, polidecanoamida), Nylon-11 (PA 11, poliundecanolactama) y Nylon-12 (PA 12, polidodecanolactama). De modo particular se prefieren PA 6 y PA 12, en particular se prefiere PA 6.

35 En otra realización especial, el procedimiento de acuerdo con la invención sirve para la fabricación de copoliamidas. Las copoliamidas se derivan de varios monómeros diferentes, en los que los monómeros están unidos mutuamente uno a otro en cada caso por un enlace amida. Los elementos estructurales posibles de copoliamida pueden derivarse por ejemplo de lactamas, ácidos aminocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos y diaminas. Las copoliamidas preferidas son poliamidas de hexametilendiamina y ácido adípico (PA 66) así como poliamidas de caprolactama, hexametilendiamina y ácido adípico (PA 6/66). Las copoliamidas pueden contener incorporado el elemento de poliamida en diferentes relaciones.

40 Preferiblemente para la fabricación de copoliamidas en la etapa a) se suministra una mezcla de monómero, que adicionalmente a por lo menos una lactama o nitrilo de ácido aminocarboxílico y/u oligómero de ellos, contiene al menos un monómero (M1) capaz de formar enlaces amido, que pueden formar copolímeros con ellos.

45 Son monómeros (M1) adecuados los ácidos dicarboxílicos, por ejemplo ácidos α , ω dicarboxílicos C_{4-10} alifáticos, como ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido acelaico, ácido sebácico y ácido dodecanodioico. También pueden usarse de ácidos dicarboxílicos C_{8-20} , como ácido tereftálico y ácido isoftálico.

50 Como monómeros (M1), diaminas adecuadas, pueden usarse α,ω -diaminas con cuatro a diez átomos de carbono, como tetrametilendiamina, pentametilendiamina, hexametilendiamina, heptametilendiamina, octametilendiamina, nonametilendiamina y decametilendiamina. De modo particular se prefiere hexametilendiamina.

Entre las sales adecuadas como monómeros (M1) de los ácidos dicarboxílicos y diaminas mencionados se prefiere

en particular la sal de ácido adípico y hexametilendiamina, denominada sal AH.

En otra realización especial, el procedimiento de acuerdo con la invención sirve para la fabricación de copolímeros de poliamida. Los copolímeros de poliamida contienen, aparte de elementos base de poliamida otros elementos base, que no están unidos mutuamente por enlaces amido (=monómeros M2). La fracción de monómeros M2 incorporados en los copolímeros de poliamida es preferiblemente máximo 40 % en peso, de modo particular preferiblemente máximo 20 % en peso, en particular máximo 10 % en peso, referida al peso total del elemento estructural del copolímero de poliamida.

Preferiblemente para la fabricación de copolímeros de poliamida en la etapa a) se suministra la mezcla de monómeros que contiene

- 10 - al menos una lactama o nitrilo de ácido aminocarboxílico y/u oligómero de ellos,
- dado el caso al menos un monómero (M1) que puede formar copolímero con ellos, y
- al menos un monómero (M2) que puede formar copolímero con ellos.

Los monómeros (M2) preferidos son lactonas. Las lactonas preferidas son por ejemplo ϵ -caprolactona y/o γ -butirolactona.

- 15 En la fabricación de las poliamidas pueden usarse uno o varios reguladores de cadena, por ejemplo aminas o diaminas alifáticas, como triacetoniadamina o ácidos mono o dicarboxílicos, como ácido propiónico y ácido acético, o ácidos carboxílicos aromáticos, como ácido benzoico o ácido tereftálico.

Para el caso de una polimerización aniónica activada de lactama, una de las dos composiciones fluidas de atomización contiene al menos un activador y el otro al menos un catalizador.

- 20 Los catalizadores adecuados para el uso en el procedimiento de acuerdo con la invención son catalizadores corrientes, como se usan comúnmente para la polimerización aniónica. Entre ellos se cuentan en especial compuestos que hacen posible la formación de aniones de lactama. Los aniones de lactama de por sí pueden actuar así mismo como catalizador. Tales catalizadores son conocidos por ejemplo de Polyamide, Kunststoffhandbuch, Vol. 3/4, 1998, editorial Carl Hanser, p. 52.

- 25 El catalizador es elegido preferiblemente de entre caprolactamato de sodio, caprolactamato de potasio, bromuro de caprolactamato de magnesio, cloruro de caprolactamato de magnesio, bis-caprolactamato de magnesio, hidruro de sodio, sodio, hidróxido de sodio, metanolato de sodio, etanolato de sodio, propanolato de sodio, butanolato de sodio, hidruro de potasio, potasio, hidróxido de potasio, metanolato de potasio, etanolato de potasio, propanolato de potasio, butanolato de potasio y sus mezclas.

- 30 De modo particular preferiblemente se usa un catalizador que es elegido de entre hidruro de sodio, sodio y caprolactamato de sodio. En particular, como catalizador se usa caprolactamato de sodio. En una forma especial de realización se usa una solución de caprolactamato de sodio en caprolactama. Una mezcla así es obtenible comercialmente bajo la denominación Brüggolen® C10 la compañía BrüggemannChemical, L. Brüggemann Kommanditgesellschaft, Alemania y contiene 17 a 19 % en peso de caprolactamato de sodio en caprolactama.
- 35 Como catalizador son adecuados así mismo en particular bromuro de caprolactamato de magnesio, por ejemplo Brüggolen® C1 de la compañía BrüggemannChemical, Alemania.

La relación molar de lactama a catalizador puede variar en amplios límites, por regla general es de 1:1 a 10000:1, preferiblemente 5:1 a 1000:1, de modo particular preferiblemente 1:1 a 500:1.

- 40 La composición de lactama que puede formar polímeros de acuerdo con la invención contiene preferiblemente por lo menos un activador.

Los activadores adecuados para la polimerización aniónica son lactamas sustituidas en N por radicales electrofílicos (por ejemplo una acilactama).

- 45 Como activadores son adecuados también precursores para aquellas lactamas activadas sustituidas en N, que junto con la lactama forman in situ una lactama activada. El número de cadenas crecientes depende de la cantidad de activador. Como activadores son adecuados en general isocianatos, anhídridos de ácido y halogenuros de ácido o sus productos de reacción con el monómero de lactama.

- 50 Como activadores son adecuados diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y aromáticos. Son diisocianatos alifáticos adecuados por ejemplo tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, octametilendiisocianato, decametilendiisocianato, undecametilendiisocianato y dodecacetilendiisocianato. Son diisocianatos alifáticos adecuados por ejemplo 4,4'-metilbis(ciclohexil)diisocianato, isoforondiisocianato y 1,4-diisocianatociclohexano.

Son diisocianatos aromáticos adecuados por ejemplo toluildiisocianato, 4,4'-difenilmetanodiisocianato, xililendiisocianato y tetrametilxililendiisocianato.

Además pueden usarse poliisocianatos, que se preparan a partir de los diisocianatos mencionados anteriormente o sus mezclas, mediante unión por medio de estructuras uretano, alofanato, urea, biuret, uretdiona, amida, isocianurato, carbodiimida, uretonimina, oxadiazintriona o iminooxadiazindiona. Entre ellos se cuenta por ejemplo el isocianurato de hexametilendiisocianato. Este es obtenible comercialmente bajo la denominación Basonat HI 100 de la compañía BASF SE, Alemania.

Como activadores son adecuados además halogenuros de diácido alifáticos, como cloruro de ácido butilendioico, bromuro de ácido butilendioico, cloruro de ácido hexametilendioico, bromuro de ácido hexametilendioico, cloruro de ácido octametilendioico, bromuro de ácido octametilendioico, cloruro de ácido decametilendioico, bromuro de ácido decametilendioico, cloruro de ácido dodecametilendioico, bromuro de ácido dodecametilendioico, 4,4'-metilénbis(cloruro de ácido ciclohexiloico), 4,4'-metilénbis(ciclohexiloico), cloruro de ácido isoforondioico, bromuro de ácido isoforondioico; como también halogenuros de ácido dioico, como cloruro de ácido toluilmetilendioico, bromuro de ácido toluilmetilendioico, cloruro de ácido 4,4'-metilénbis(fenil)ioico, bromuro de ácido 4,4'-metilénbis(fenil)ioico. Pueden usarse también mezclas de los mencionados compuestos, como activadores.

En particular se prefiere una composición de lactama que puede formar polímeros, en la que como activador se usa por lo menos un compuesto elegido de entre el grupo consistente en diisocianatos alifáticos, diisocianatos aromáticos, poliisocianatos, halogenuros de diácidos alifáticos y halogenuros de diácidos aromáticos.

En una forma preferida de realización se usa como activador por lo menos un compuesto que es elegido de entre hexametilendiisocianato, hexametilén-1,6-dicarbamoilcaprolactama (es decir 1,6-hexametilendiisocianato bloqueado con caprolactama), isoforondiisocianato, bromuro de ácido hexametilendioico, cloruro de ácido hexametilendioico y sus mezclas. De modo particular, como activador se usa preferiblemente hexametilén-1,6-dicarbamoilcaprolactama. Esta es obtenible comercialmente bajo la denominación Brüggolen® C20 de la compañía BrüggemannChemical, Alemania.

La relación molar de lactama a activador puede variar en amplios límites y es por regla general 1:1 a 10000:1, preferiblemente 5:1 a 2000:1, de modo particular preferiblemente 20:1 a 1000:1.

Etapa b)

En la etapa b) del procedimiento de acuerdo con la invención, una de las dos composiciones fluidas de atomización es atomizada a través de la primera o segunda boquilla de atomización para obtener un primer chorro de atomización y la otra composición fluida de atomización es atomizada a través de la otra boquilla de atomización, para obtener un segundo chorro de atomización.

En el marco de la presente invención se entiende por atomización, la desintegración de la composición fluida de atomización en gotitas de máxima finura como aerosol (neblina) en un gas, como por ejemplo aire, gas inerte, combinaciones de ellos. El aerosol que surge se denomina también chorro de atomización. Este puede consistir en gotas, que exhiben todas el mismo diámetro y forman un chorro de atomización monodisperso o contienen gotas de diferente tamaño y forman un chorro de atomización polidisperso.

Etapa c)

En la etapa c) del procedimiento de acuerdo con la invención hace colisión el primer chorro de atomización con el segundo chorro de atomización, en el que la una y la otra composición fluida de atomización reaccionan mutuamente hasta dar un producto de reacción poliamida y entre el arreglo de boquillas de atomización se forma un abanico de atomización de colisión orientado de modo vertical en el campo gravitacional.

En el marco de la presente invención se entiende por reacción hasta dar un producto de reacción de poliamida, preferiblemente una polimerización iónica de ϵ -caprolactama.

En el marco de la presente invención se entiende por abanico de atomización de colisión la expansión en forma de abanico, de un aerosol después de la colisión de haces de atomización. En particular el abanico de atomización de colisión dispuesto verticalmente en el campo gravitacional, después de la colisión del primero con el segundo chorro de atomización, de la zona de colisión, exhibe un área base en la que la forma geométrica del área base es elegida de entre una línea, un óvalo, un rectángulo estrecho, un arco, un arco circular, un cono y combinaciones de ellos.

Etapa d)

En la etapa d) del procedimiento de acuerdo con la invención se descarga el producto de reacción poliamida

obtenido en la etapa c).

En el marco de la presente invención se entiende por descarga toda posibilidad conocida en el estado de la técnica para descargar el producto en partículas. Por ejemplo ésta puede ser una descarga con tornillo, una descarga con ciclón, una descarga con lecho fluido, combinaciones de ellos.

5 Etapa e)

En la etapa e) del procedimiento de acuerdo con la invención ocurre dado el caso la purificación adicional del producto de reacción poliamida descargado en la etapa d).

En el marco de la presente invención se entiende por purificación adicional en particular un lavado del producto poliamida descargado. El lavado puede ocurrir con agua y/o acetona.

10 Etapa f)

En la etapa f) del procedimiento de acuerdo con la invención ocurre dado el caso el secado del producto de reacción poliamida descargado en la etapa d) y/o purificado adicionalmente en la etapa e).

15 El secado de poliamidas es conocido en principio por los expertos. Por ejemplo, el producto de reacción poliamida descargado en la etapa d) y/o purificado adicionalmente en la etapa e) puede ser secado poniéndolo en contacto con aire seco o un gas inerte seco o una mezcla de ellos. Preferiblemente para el secado se usa un gas inerte, por ejemplo nitrógeno. El producto de reacción poliamida descargado en la etapa d) y/o purificado adicionalmente en la etapa e) puede ser secado también poniéndolo en contacto con vapor de agua sobrecalentado o una mezcla de él con un gas diferente de él, preferiblemente un gas inerte. Para el secado pueden usarse los secadores corrientes, por ejemplo de contracorriente, flujo cruzado, placa, caída, paleta, goteo, cono, eje, lecho fluido, etc. Una
20 realización adecuada es el secado discontinuo en el secador de pala o secador de cono, bajo vacío. Otra realización adecuada es el secado continuo en denominados tubos de secado, que son atravesados con un gas inerte bajo las condiciones de secado. En una realización especial, para el secado se usa al menos un secador de eje. Preferiblemente el secador de eje es atravesado por un gas caliente, inerte bajo las condiciones de polimerización adicional. Un gas inerte preferido es nitrógeno.

25 Preferiblemente, en el procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación de poliamidas con un arreglo de boquillas de atomización desde la etapa b), la cámara es atravesada con un gas inerte.

Preferiblemente en el procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación de poliamidas con un arreglo de boquillas de atomización, la composición fluida de atomización es una composición acuosa de atomización.

30 Preferiblemente en el procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación de poliamidas con un arreglo de boquillas de atomización, las composiciones fluidas de atomización suministradas en la etapa a) exhiben una viscosidad en el intervalo de 1 a 2000 mPa·s, preferiblemente en el intervalo de 1 a 300 mPa·s, de modo muy particular preferiblemente en el intervalo de 1 a 30 mPa·s.

35 Preferiblemente, en el procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación de poliamidas con un arreglo de boquillas de atomización, la atomización de las composiciones fluidas de atomización y obtención del primero y segundo chorro de atomización en la etapa b) ocurren a una presión en el intervalo de 2 a 200 bar, preferiblemente en el intervalo de 5 a 100 bar, de modo particular preferiblemente en un intervalo de 10 a 50 bar.

En el marco de la presente invención se entiende por la presión, la presión relativa entre la entrada y la salida de una boquilla de atomización.

40 Preferiblemente en el procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación de poliamidas con un arreglo de boquillas de atomización, el abanico F de atomización de colisión formado en la etapa c) es una cortina de atomización plana, en forma de abanico con un ángulo de apertura en el intervalo de 5° a 170°, preferiblemente en el intervalo de 15° a 150°, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 30° a 120°.

45 Preferiblemente en el procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación de poliamidas con un arreglo de boquillas de atomización, el abanico F de atomización de colisión formado en la etapa c) exhibe un área base, en la cual la forma del área base es elegida de entre una línea, un óvalo, un rectángulo estrecho, un arco, un arco circular, un cono y combinaciones de ellos.

Preferiblemente en el procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación de poliamidas, el producto de reacción poliamida obtenido en la etapa c) exhibe tamaños de partícula en un intervalo de 2 a 500 µm, preferiblemente en el intervalo de 10 a 200 µm, de modo particular preferiblemente en un intervalo de 20 a 100 µm.

50 Preferiblemente en el procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación de poliamidas, el producto de

ES 2 701 816 T3

reacción poliamida descargado en la etapa d) exhibe un contenido de monómero residual en el intervalo de 0 a 5 %, preferiblemente inferior a 3 %, de modo muy particular preferiblemente inferior a 1 %.

5 Preferiblemente en el procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación de poliamidas, el producto de reacción poliamida descargado en la etapa d) exhibe un contenido total de residuos extraíbles en el intervalo de 0,1 a 5 %, preferiblemente inferior a 4 %, de modo muy particular preferiblemente inferior a 2 %.

Preferiblemente en el procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación de poliamidas, la purificación adicional es ejecutada en la etapa e) con solventes elegidos de entre un grupo de agua, acetona, alcoholes, combinaciones de ellos.

10 Preferiblemente en el procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación de poliamidas, el secado es ejecutado en la etapa f) a una temperatura en el intervalo de 50 a 200 °C, preferiblemente en el intervalo de 80 a 150 °C, de modo muy particular preferiblemente en el intervalo de 100 a 120 °C.

Preferiblemente en el procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación de poliamidas, el producto de reacción poliamida obtenido exhibe un promedio aritmético de peso molecular M_n en el intervalo de 5000 a 50000 g/mol.

15 Preferiblemente en el procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación de poliamidas, la poliamida obtenida exhibe una polidispersidad PD de máximo 4,5.

Preferiblemente el producto de reacción poliamida, fabricado con el arreglo de boquillas de atomización, es usado para la fabricación de granulados, láminas, fibras, artículos moldeados o estructuras tridimensionales.

20 Preferiblemente el producto de reacción poliamida obtenible mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, es usado para la fabricación de granulados, láminas, fibras, artículos moldeados o estructuras tridimensionales.

El procedimiento de acuerdo con la invención conduce a poliamidas con propiedades particularmente ventajosas. Una medida adecuada para las propiedades de polímero alcanzadas es el número de viscosidad.

Descripción de figuras y ejemplos

25 La invención es ilustrada en más detalle a continuación, mediante las figuras 1 a 5 y los ejemplos A a E.

30 La Fig. 1 muestra de manera esquemática una forma de realización con un arreglo de boquillas de atomización para la ejecución del procedimiento de acuerdo con la invención, la Fig. 2 muestra de manera esquemática una vista superior con vista oblicua relacionada, de una forma de realización del arreglo de boquillas con diferentes posibilidades de orientación de las boquillas de atomización en virtud de haces de atomización y su área de sección transversal del chorro de atomización, para la ejecución del procedimiento de acuerdo con la invención,

la Fig. 3 muestra de manera esquemática una vista con vista oblicua relacionada, de una forma de realización del arreglo de boquillas con diferentes posibilidades de orientación de las boquillas de atomización en virtud de haces de atomización y su área de sección transversal del chorro de atomización para la ejecución del procedimiento de acuerdo con la invención,

35 la Fig. 4 muestra de manera esquemática una forma de realización de una disposición del arreglo de boquillas para la ejecución del procedimiento de acuerdo con la invención,

la Fig. 5 muestra las distribuciones de tamaño de partículas de los productos obtenidos de los ejemplos A a E.

En las figuras 1 a 4 se usan los signos de referencia siguientes:

A1 primer eje de extensión longitudinal del chorro de atomización

40 A2 segundo eje de extensión longitudinal del chorro de atomización

B1 recipiente 1

B2 recipiente 2

D1 primera boquilla de atomización

D2 segunda boquilla de atomización

45 E1 primer plano de atomización

E2 segundo plano de atomización

F abanico de atomización de colisión

F1 primer abanico de atomización de colisión

F2 segundo abanico de atomización de colisión

5 F3 tercero abanico de atomización de colisión

F4 cuarto abanico de atomización de colisión

G área base

K cámara

P partícula de polímero

10 U intersección

Q1 primera área de sección transversal del chorro de atomización

Q2 segunda área de sección transversal del chorro de atomización

S1 primer chorro de atomización

S2 segundo chorro de atomización

15 T cantidad parcial

α ángulo de corte de haz de atomización

β ángulo horizontal de abanico de atomización de colisión

γ ángulo vertical de deflexión

20 En la figura 1 se muestra una forma de realización con un arreglo de boquillas de atomización para la ejecución del procedimiento de acuerdo con la invención.

En una cámara K se disponen en la parte superior una primera boquilla D1 de atomización con un primer chorro S1 de atomización y una segunda boquilla D2 de atomización con un segundo chorro S2 de atomización, de modo opuesto, de forma que el primer chorro S1 de atomización con el segundo chorro S2 de atomización hacen colisión, de manera que se forma un abanico F de atomización de colisión con un área base G. El abanico F de atomización de colisión está dispuesto en ángulo β horizontal de abanico de atomización de colisión. Con la colisión de los haces S1 y S2 de atomización se da la posibilidad de una polimerización. Una vez ocurrida la polimerización pueden descargarse de la cámara K las partículas P de polímero, por el fondo. La cámara K puede ser atravesada en la dirección del eje de extensión del abanico F de atomización de colisión con gas inerte, en particular nitrógeno. Con la alineación de la primera boquilla D1 de atomización con el primer chorro S1 de atomización y la segunda boquilla D2 de atomización con el segundo chorro S2 de atomización para la colisión de los dos haces S1, S2 de atomización, se forma entre los dos haces S1, S2 de atomización un ángulo α de corte de chorro de atomización. El suministro del uno, por ejemplo primer chorro S1 de atomización, puede ser asegurado desde un primer recipiente B1 mediante la primera boquilla D1 de atomización. En el presente ejemplo, el primer recipiente contiene, aparte de un componente capaz de formar polímero, también un catalizador. El suministro del otro, por ejemplo segundo chorro S2 de atomización, puede ser asegurado desde un segundo recipiente B2, que contiene un activador, mediante la segunda boquilla D2 de atomización.

En la figura 2 se muestran de manera esquemática en una vista superior, diferentes posibilidades de orientación de las boquillas D1, D2 de atomización, formando los planos E1, E2 verticales de atomización mediante los haces S1, S2 de atomización, sus áreas Q1, Q2 de sección transversal del chorro de atomización y ejes A1, A2 de extensión longitudinal del chorro de atomización, para la ejecución del procedimiento de acuerdo con la invención.

La figura 2 I) muestra el primer chorro S1 de atomización con la primera área Q1 de sección transversal del chorro de atomización y el segundo chorro S2 de atomización con la segunda área Q2 de sección transversal del chorro de atomización, en la que el primero con el segundo chorro de atomización no colisionan y con ello no se forma un corte o cantidad parcial. No se forma un abanico de atomización de colisión. Los planos E1, E2 verticales de atomización están dispuestos de forma mutuamente paralela.

La figura 2 II) muestra el primer chorro S1 de atomización con la primera área Q1 de sección transversal del chorro de atomización y el segundo chorro S2 de atomización con la segunda área Q2 de sección transversal del chorro de atomización, en los que el primero con el segundo chorro de atomización colisionan en una zona de borde de haces S1, S2 de atomización y con ello forman una intersección U de la primera área Q1 de sección transversal del chorro de atomización con la segunda área Q2 de sección transversal del chorro de atomización. Por la colisión del primer chorro S1 de atomización con el segundo chorro S2 de atomización se forma un plano de corte y el abanico F vertical de atomización de colisión. El arreglo horizontal del abanico F de atomización de colisión es influido por ejemplo por el tamaño y posición de la intersección U, velocidad del haz, intensidad, impulso, concentración, densidad, tensión superficial de la composición para atomización, y fracción de partículas no disueltas de los haces S1, S2 de atomización y puede ser indicado como ángulo β horizontal de abanico de atomización de colisión. El ángulo β horizontal de abanico de atomización de colisión entre el primero y/o el segundo plano E1, E2 vertical de atomización y el abanico F de atomización de colisión dispuesto de manera vertical puede estar en el intervalo de 0° a 89° y 180° a 269° o en el intervalo de 91° a 180° y 271° a 360°. Los planos E1, E2 verticales de atomización están dispuestos de manera mutuamente paralela.

La figura 2 III) muestra de manera esquemática la colisión del primer chorro S1 de atomización con el segundo chorro S2 de atomización, en la que la primera área Q1 de sección transversal del chorro de atomización es igual a la segunda área Q2 de sección transversal del chorro de atomización e igual a la intersección U. El abanico F de atomización de colisión formado por la colisión exhibe para áreas Q1, Q2 de sección transversal del chorro de atomización, del mismo tamaño que se superponen, un ángulo β de abanico de atomización de colisión de 90°. Los planos E1, E2 de atomización verticales están dispuestos mutuamente en línea recta.

En la figura 3 se muestra de manera esquemática una vista superior de diferentes posibilidades de orientación de las boquillas D1, D2 de atomización, que forman los planos E1, E2 verticales de atomización en virtud de los haces S1, S2 de atomización, sus áreas Q1, Q2 de sección transversal del chorro de atomización y ejes A1, A2 de extensión longitudinal del chorro de atomización, para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención, en el que uno de los haces de atomización, actualmente el segundo chorro S2 de atomización, tiene un área Q2 de sección transversal del chorro de atomización más pequeña comparada con el área Q1 de sección transversal del chorro de atomización.

La figura 3 I) muestra el primer chorro S1 de atomización con la primera área Q1 de sección transversal del chorro de atomización y el segundo chorro S2 de atomización con la segunda área Q2 de sección transversal del chorro de atomización, más pequeña, en la que el primero con el segundo chorro de atomización no colisionan y con ello no se forma una cantidad de corte o parcial. No se forma un abanico de atomización de colisión. Los planos E1, E2 de atomización verticales están dispuestos de manera mutuamente paralela. La disposición horizontal del abanico F de atomización de colisión es influenciada por ejemplo por el tamaño y posición de la intersección U, velocidad del haz, intensidad, impulso, concentración, densidad, tensión superficial de la composición de atomización y fracción de partículas no disueltas de los haces S1, S2 de atomización y puede ser indicada como ángulo β horizontal de abanico de atomización de colisión entre el primero y/o el segundo plano E1, E2 vertical de atomización y el abanico F de atomización de colisión dispuesto de modo vertical puede estar en el intervalo de 0° a 89° y 180° a 269° o en el intervalo de 91° a 180° y 271° a 360°. Los planos E1, E2 verticales de atomización están dispuestos de manera mutuamente paralela.

La figura 3 III) muestra de manera esquemática la colisión del primer chorro S1 de atomización con el segundo chorro S2 de atomización, en la que la segunda área Q2 de sección transversal del chorro de atomización es una cantidad parcial T de la primera área Q1 de sección transversal del chorro de atomización. El abanico F de atomización de colisión formado exhibe, para planos E1, E2 de atomización verticales dispuestos de manera mutuamente rectilínea, un ángulo β de abanico de atomización de colisión de 90°. El abanico F de atomización de colisión formado por la colisión puede exhibir una forma cónica. La forma del abanico F de atomización de colisión es influenciada por ejemplo por el tamaño y posición de la cantidad parcial T, velocidad del haz, intensidad, impulso, concentración, densidad, tensión superficial de la composición de atomización y fracción de partículas no disueltas de los haces S1, S2 de atomización. Dependiendo de los parámetros anteriormente mencionados, después de la colisión del primer chorro S1 con el segundo chorro S2 de atomización desde un punto de colisión partiendo del abanico de atomización de colisión formado en el campo gravitacional, puede desviarse también en un ángulo vertical de desviación, el cual puede estar dispuesto entre una línea vertical imaginaria a través del centro de la zona de colisión y el abanico F de atomización de colisión en el intervalo de 1° a 80°.

La figura 4 muestra esquemáticamente una forma de realización de un arreglo de boquillas para la ejecución del procedimiento de acuerdo con la invención. A modo de ejemplo, se instalan cuatro arreglos de boquillas de la figura 1 consecutivamente en serie. La formación que ahorra espacio de los abanicos F1 a F4 individuales de atomización de colisión hace posible una sencilla ampliación modular del arreglo de boquillas de acuerdo con la invención y el aumento en las capacidades de producción.

La figura 5 muestra las distribuciones de tamaño de partícula de los productos obtenidos de los ejemplos A a E. La determinación de la distribución de tamaño de partícula ocurrió de acuerdo con el procedimiento de difracción láser con un Mastersizer 2000 de la compañía Malvern Instruments. El tamaño de partícula fue indicado como diámetro de la esfera del mismo volumen. En la figura 5 se representan las cantidades de volumen en % mediante el tamaño de partícula en μm . Como se reconoce a partir de las curvas individuales de distribución, los tamaños de partícula de los productos A a E obtenidos están también después de diferentes tiempos de residencia, todos en un intervalo similar. La superficie específica estuvo en un intervalo de 0,09 a 0,15 m^2/g . El diámetro de Sauter $D[3,2]$ (o ponderado de acuerdo a la superficie) estuvo en un intervalo de 56 a 65 μm . El valor promedio de DeBroucker- $D[4,3]$ (o ponderado de acuerdo al volumen) estuvo en un intervalo de 80 a 100 μm . Los valores Dv_{10} estuvieron en un intervalo de 34 a 45 μm . Los valores Dv_{50} estuvieron en un intervalo de 73 a 86 μm . Los valores Dv_{90} estuvieron en un intervalo de 140 a 157 μm .

Ejemplo A:

En el arreglo de boquillas de atomización para la colisión de haces de atomización se dispusieron de manera opuesta dos boquillas de atomización. En las boquillas de atomización se instaló en cada caso una abertura de 200 μm y se fijó previamente un filtro de 90 μm . Ambas boquillas de atomización fueron dispuestas sobre una cabeza de atomización. Entre las boquillas de atomización ubicadas manera opuesta se ajustó un ángulo de 60°. Se purgó con nitrógeno el espacio intermedio entre las boquillas, para evitar el ensuciamiento. Las boquillas fueron cargadas con una presión absoluta en el intervalo de 30 a 40 bar. La receta para la fabricación de Polyamid 6 comprendía el monómero caprolactama con 93,84 % en peso, el activador Brüggolen® C20 de la compañía BrüggemannChemical con 4,08 % en peso y el catalizador Brüggolen® C10 de la compañía BrüggemannChemical con 2,08 % en peso, referidos al peso total de la receta. El Brüggolen® C20 comprendía un diisocianato bloqueado en caprolactama con un contenido de NCO de aproximadamente 17 % en peso, referido al peso total del Brüggolen® C20. El Brüggolen® C10 comprendía 17 a 19 % en peso de caprolactamato de Na en caprolactama, referido al peso total del Brüggolen® C10. La primera boquilla fue cargada con una composición fluida de atomización, que comprendía caprolactama y activador. La segunda boquilla fue cargada con una composición fluida de atomización, que comprendía caprolactama, catalizador y un colorante, para la mejor detección visual del chorro de atomización. Las boquillas de atomización, el tanque de almacenamiento y las tuberías fueron calentadas antes de la atomización, a una temperatura superior a 90 °C. Las partículas obtenidas después de la colisión de los haces de atomización tenían un promedio de tamaño de partícula en el intervalo de 70 a 80 μm . Pudieron alcanzarse tamaños absolutos de partícula en un intervalo de 1 a 200 μm . El ensayo fue ejecutado en una atmósfera de gas inerte, con nitrógeno. En la distribución de tamaño de partícula representada en la figura 5, el tiempo de residencia fue de 45 min.

La Polyamid 6 fabricada como se describió previamente exhibe un promedio aritmético de peso molecular M_n en el intervalo de 21400 a 27000 g/mol y una polidispersidad PD en el intervalo de 3,3 a 4,5.

Ejemplos B a E:

Los Ejemplos B a E fueron ejecutados con los mismos parámetros técnicos de procedimiento y químicos, como se indica para el Ejemplo A, en los que en los Ejemplos A y C se fabricó polvo PA6 aniónico. Los Ejemplos A a E se diferencian respecto a los tiempos de residencia. Los tiempos de residencia de los ejemplos individuales fueron como sigue:

Ejemplo A: 45 min

Ejemplo B: 1h 20min

Ejemplo C: 2h 20min

Ejemplo D: 3h 20min

Ejemplo E: 4h 20min

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de poliamidas con un arreglo de boquillas de atomización para la colisión de haces de atomización, que comprende las siguientes etapas:

5 a) suministro de una primera composición fluida de atomización y una segunda composición fluida de atomización, teniendo como condición que

- la primera y/o segunda composición fluida de atomización contiene al menos un componente capaz de formar poliamida, elegido de entre: lactamas, ácidos aminocarboxílicos, amidas de ácidos aminocarboxílicos, nitrilos de ácidos aminocarboxílicos, diaminas, ácidos carboxílicos, sales de ácidos dicarboxílicos/sales de diamina, dinitrilos y mezclas de ellos,

10 - para el caso de una polimerización aniónica activada de lactama, sólo una de las dos composiciones fluidas de atomización contiene al menos un activador y sólo la otra contiene al menos un catalizador,

b) atomización de una de las dos composiciones fluidas de atomización a través de la primera o segunda boquilla de atomización (D1, D2) para obtener un primer chorro (S1, S2) de atomización y atomización de la otra composición fluida de atomización a través de la otra boquilla (D1, D2) de atomización, para obtener un segundo chorro (S1, S2) de atomización,

c) colisión del primer chorro (S1) de atomización con el segundo chorro (S2) de atomización, en el que la una y la otra composición fluida de atomización forman mutuamente una mezcla capaz de formar poliamida, la cual reaccionan hasta una poliamida, y entre el arreglo de boquillas de atomización se forma un abanico (F) de atomización de colisión orientado de manera vertical en el campo gravitacional,

20 d) descarga de la poliamida obtenida en la etapa c),

e) dado el caso purificación adicional de la poliamida descargada en la etapa d),

f) dado el caso secado de la en la poliamida descargada en la etapa d) y/o purificada adicionalmente en la etapa e), en el que el arreglo de boquillas de atomización comprende

25 por lo menos una primera boquilla (D1) de atomización, que forma un primer chorro (S1) de atomización con una primera área (Q1) de sección transversal del chorro de atomización y un primer eje (A1) de extensión longitudinal del chorro de atomización, en el que el primer eje (A1) de extensión longitudinal del chorro de atomización está orientado en un primer plano (E1) vertical en el campo gravitacional, y

30 una segunda boquilla (D2) de atomización, que forma un segundo chorro (S2) de atomización con una segunda área (Q2) de sección transversal del chorro de atomización y un segundo eje (A2) de extensión longitudinal del chorro de atomización, en el que el segundo eje (A2) de extensión longitudinal del chorro de atomización está orientado en un segundo plano (E2) vertical en el campo gravitacional,

35 en el que la primera (D1) boquilla de atomización y la segunda boquilla (D2) de atomización exhiben una dirección de atomización orientada al campo gravitacional y están dispuestas de modo contrario mutuamente de modo que los haces de atomización (S1, S2) formados colisionan en una zona de colisión en la dirección de atomización orientada al campo gravitacional,

en el que el ángulo (α) incluido entre el primer eje (A1) de extensión longitudinal del chorro de atomización y el segundo eje (A2) de extensión longitudinal del chorro de atomización está en el intervalo de 5° a 170° ,

40 y en la colisión la primera boquilla (D1) de atomización y la segunda boquilla (D2) de atomización están dispuestas de modo que la primera área (Q1) de sección transversal del chorro de atomización del primer chorro (S1) de atomización con la segunda área (Q2) de sección transversal del chorro de atomización del segundo chorro (S2) de atomización, forman una intersección (U), y

en el que la primera y/o segunda boquilla de atomización exhiben un diámetro de canal de boquilla en un intervalo de 25 a 500 μm , y

45 la primera y/o segunda área (Q1, Q2) de sección transversal del chorro de atomización está en un intervalo de 490 a 197000 μm^2 .

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que al menos la etapa b) ocurre en presencia de un gas inerte.

3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, en el que la primera y/o la segunda composición

fluida de atomización contiene al menos una lactama, elegida de entre ϵ -caprolactama, 2-piperidona (δ -valerolactama), 2-pirrolidona (γ -butirolactama), caprillactama, enantolactama, laurillactama y mezclas de ellas.

- 5 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la primera o la segunda composición fluida de atomización contiene al menos un activador, que es elegido de entre diisocianatos, poliisocianatos, halogenuros de diácido y mezclas de ellos.
- 5 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que la primera o la segunda composición fluida de atomización contiene al menos un catalizador que es elegido de entre metales alcalinos o alcalinotérreos, en particular de sodio, magnesio, hidruros y productos de reacción de ellos, en particular con lactamas.
- 10 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que las composiciones fluidas de atomización suministradas en la etapa a) exhiben una viscosidad en el intervalo de 1 a 2000 mPa·s, preferiblemente en el intervalo de 1 a 300 mPa·s, de modo muy particular preferiblemente en el intervalo de 2 a 10 mPa·s.
- 15 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que la atomización de las composiciones fluidas de atomización y obtención del primero y segundo chorros (S1, S2) de atomización en la etapa b) ocurre a una presión en el intervalo de 2 a 200 bar, preferiblemente en el intervalo de 5 a 100 bar, de modo particular preferiblemente en un intervalo de 10 a 50 bar.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que la poliamida obtenida en la etapa c) y descargada en la etapa d) exhibe tamaños de partícula en un intervalo de 2 a 500 μm , preferiblemente en el intervalo de 10 a 200 μm , de modo particular preferiblemente en el intervalo de 20 a 100 μm .
- 20 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que la primera y/o segunda área (Q1, Q2) de sección transversal del chorro de atomización está en un intervalo de 1960 a 50000 μm^2 .
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que se usan por lo menos dos arreglos de boquillas de atomización dispuestos consecutivamente, como se define en una de las reivindicaciones precedentes.
- 25 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que la preparación de poliamidas es una polimerización aniónica de lactama.

Fig. 1:

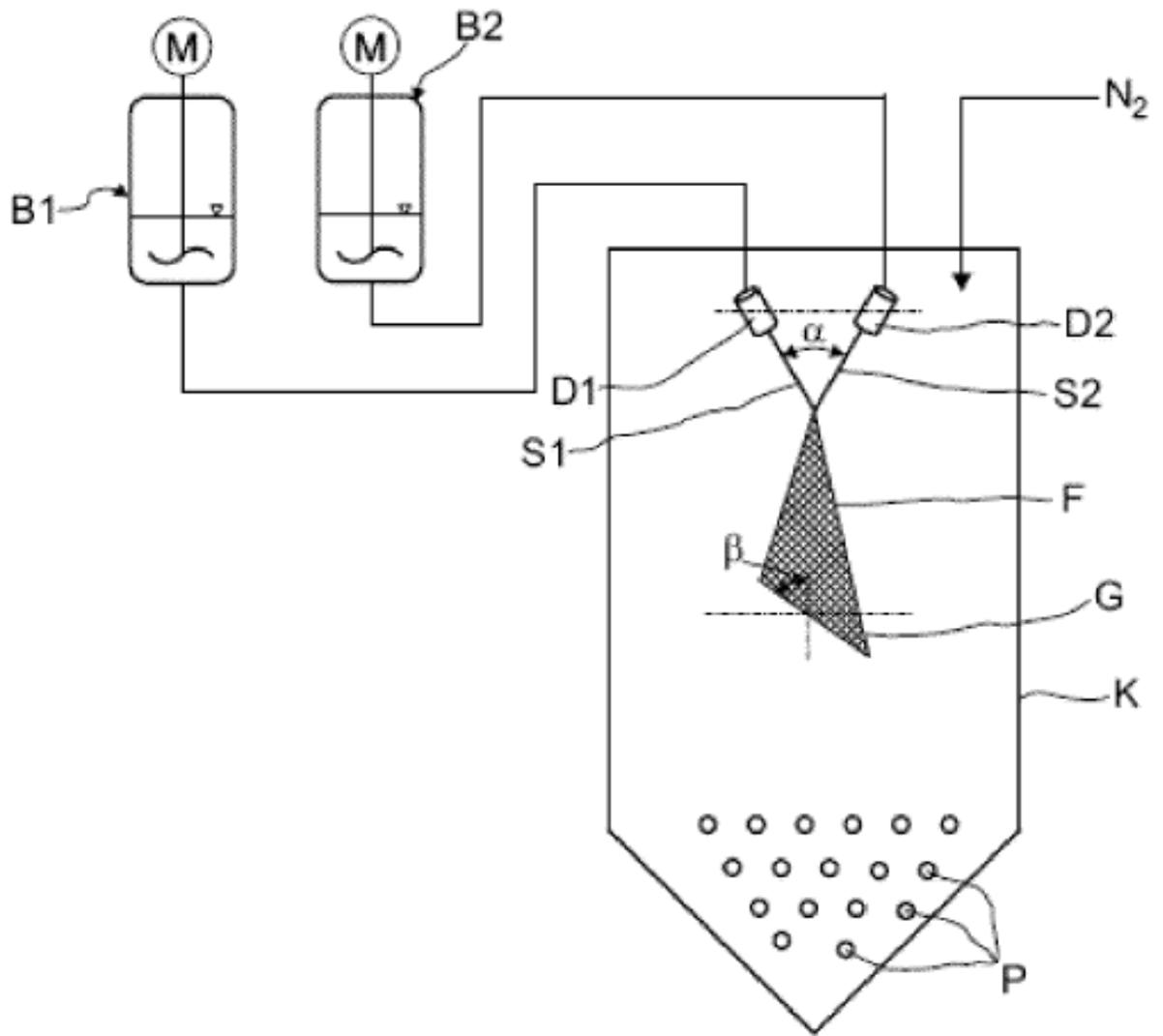


Fig. 2:

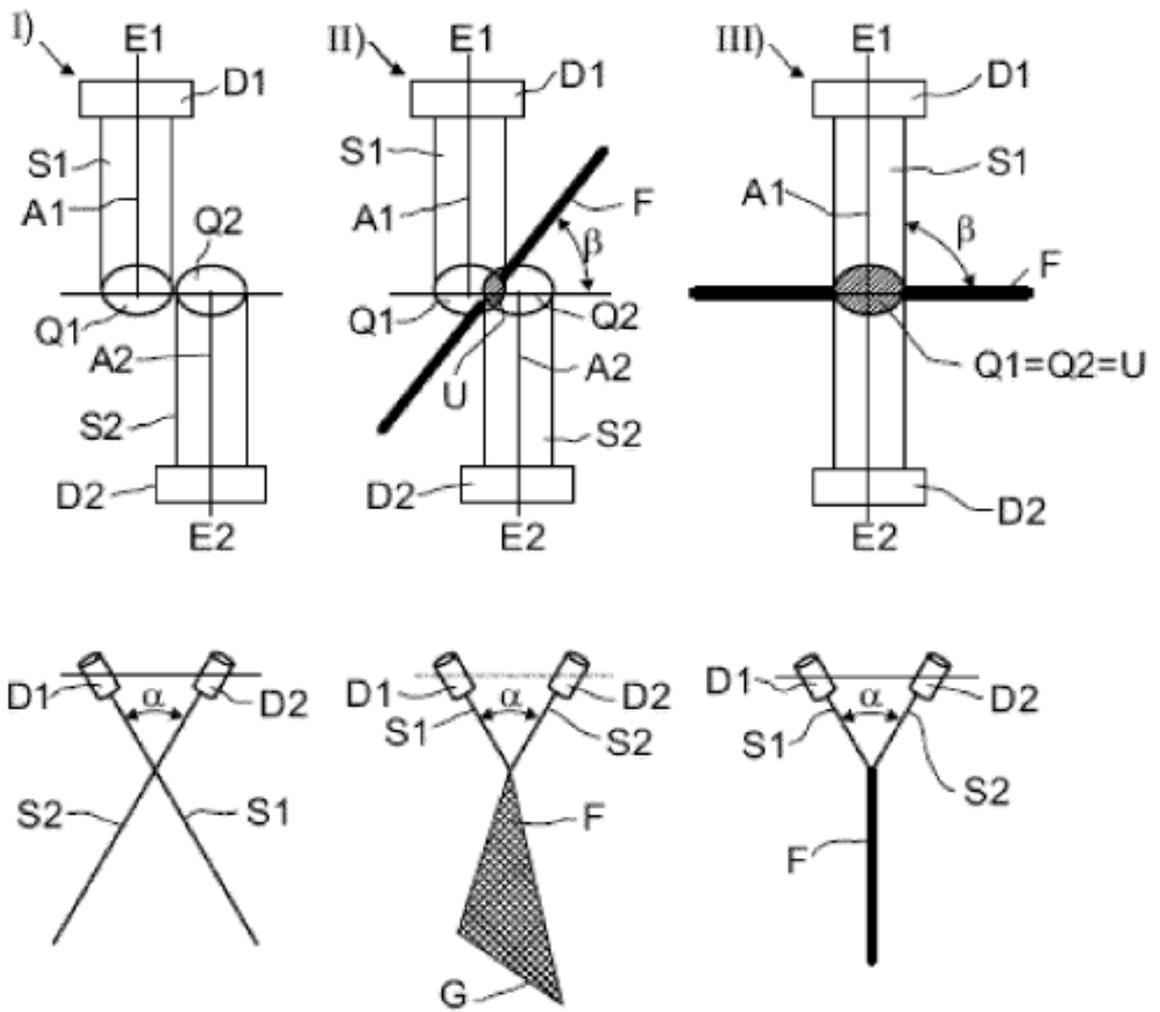


Fig. 3:

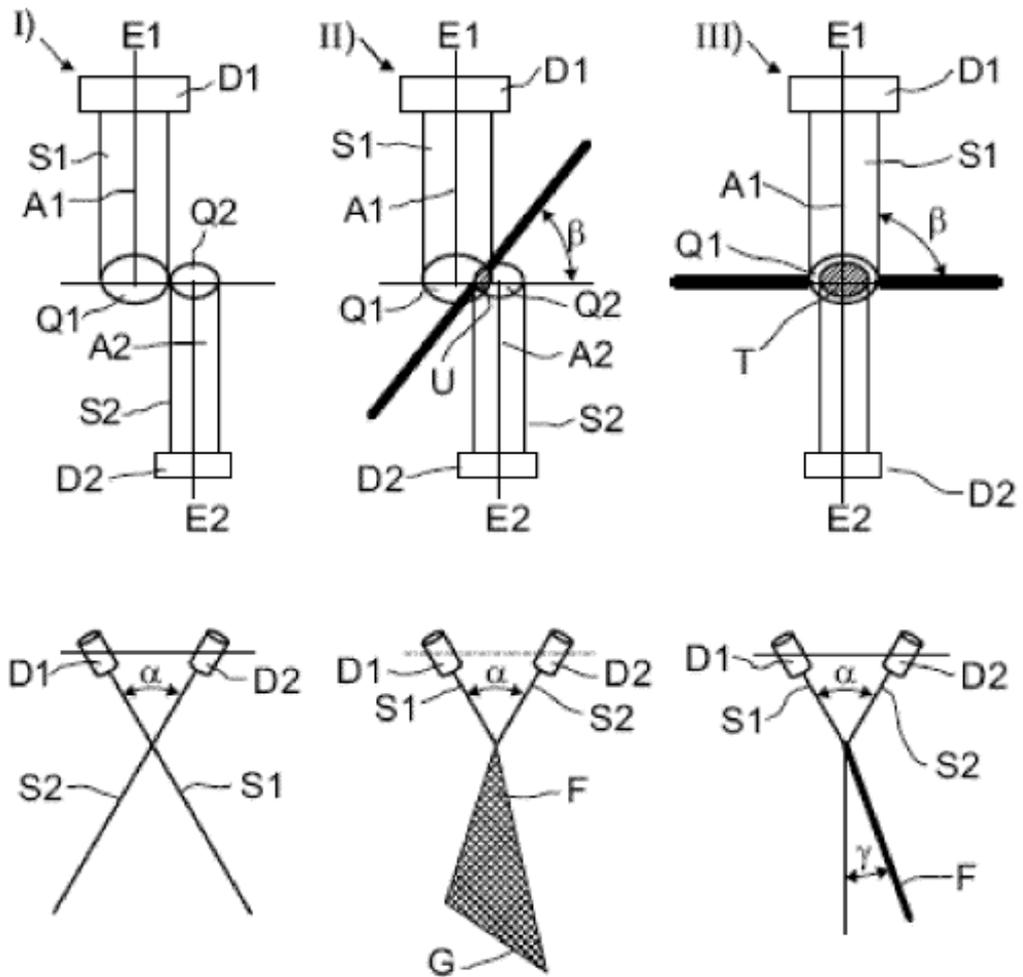


Fig. 4:

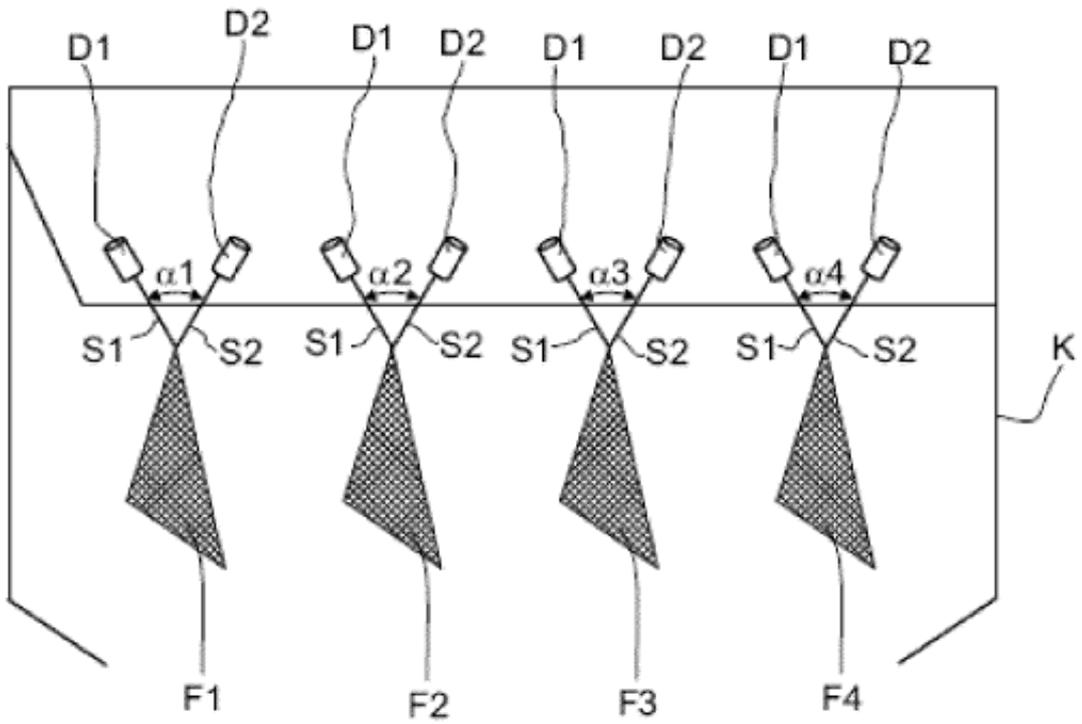


Fig. 5:

