

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 724 707**

51 Int. Cl.:

C08G 69/26 (2006.01)
C08G 69/28 (2006.01)
C08G 69/30 (2006.01)
C08G 69/36 (2006.01)
C08G 69/46 (2006.01)
B29C 47/76 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.08.2009 PCT/EP2009/060532**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.02.2010 WO10018220**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.08.2009 E 09781836 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.02.2019 EP 2315794**

54 Título: **Procedimiento en lote para la fabricación de poliamidas**

30 Prioridad:

14.08.2008 EP 08162409

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

13.09.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DESBOIS, PHILIPPE;
EL-TOUFALI, FAISSAL-ALI;
GALL, MICHAEL y
WOLLNY, ANDREAS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 724 707 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 en lote para la fabricación de poliamidas

La invención se refiere a un procedimiento en lote para la fabricación de poliamidas, en una secuencia de reactor de recipiente con agitación y extrusor.

5 La fabricación de poliamidas mediante reacción en reactor de recipientes con agitación con subsiguiente extrusor es en principio conocida. El documento US 4,963,646 describe la fabricación de (co)poliamidas amorfas mediante policondensación de dos prepolímeros con excesos de grupos terminales mutuamente complementarios, en el producto fundido y subsiguiente reacción de ambos prepolímeros en un extrusor.

10 El documento EP-A-0 410 649 se refiere a la reacción de monómeros para la fabricación de prepolímeros, que exhiben una deficiencia de diamina, y subsiguiente otra reacción en un extrusor, por adición de diaminas.

15 El documento EP-A-0 693 515 se refiere a procedimientos para la fabricación de condensados previos de poliamidas o copoliamidas parcialmente aromáticas, parcialmente cristalinas o amorfas, que pueden ser procesados en modo termoplástico mediante formación de sal de diaminas y ácidos dicarboxílicos, reacción en un autoclave bajo ajuste controlado de presión parcial de vapor de agua, en el que tienen que cumplirse intervalos específicos de temperatura y presión, dependiendo de la concentración de amida. Puede ejecutarse una reacción subsiguiente en un extrusor.

El documento EP-A-1 225 191 se refiere a la fabricación de poliamidas mediante policondensación en fundido, en el que primero reaccionan diaminas y ácidos dicarboxílicos en un reactor de lote, al cual sigue un tanque de retención de producto fundido y un segundo aparato de polimerización continua.

20 El documento DE-A-10 2004 029 935 se refiere a un procedimiento para la fabricación continua de copoliamidas con puntos de fusión mayores a aproximadamente 265°C, mediante reacción primero en una cascada de recipientes con agitación, en modo de operación continua, y subsiguiente reacción en un extrusor.

25 El documento DE-A-43 37 353 se refiere a un procedimiento para la síntesis de poliamidas mediante policondensación en un reactor cerrado, en el cual primero se funde el componente de ácido dicarboxílicos y entonces se añade la totalidad de la diamina. El compuesto de diamina contiene al respecto por lo menos 60 % molar de m-xililendiamina. Después del aumento de la temperatura y ocurrencia de la reacción, se reduce la presión en el reactor y se obtiene la poliamida formada.

30 Al respecto, al menos una parte de la reducción de presión puede ser ejecutada bajo la presión atmosférica, para obtener poliamidas con masa molecular más alta. La parte de la reducción de presión la presión atmosférica puede ser ejecutada en un reactor adicional separado, que está previsto para este propósito. Una vez ha terminado la fase de policondensación bajo presión, es posible dejar caer la presión hasta la presión atmosférica (etapa 3). Puede alcanzarse una elevación aún más clara de la masa molecular, reduciendo la presión de la mezcla de reacción hasta una presión bajo la presión atmosférica. Para este procedimiento están a disposición varias opciones de operación: puede ser ejecutada en el reactor de policondensación o en un reactor adicional de reducción de presión
35 separado. Este reactor adicional puede ser por ejemplo un evaporador de película, un reactor continuo de caracol o similares.

40 El documento DE-A-27 15 860 se refiere a un procedimiento para la fabricación de poliamidas. Al respecto, en un reactor reaccionan monómeros especiales de partida, en presencia de hipofosfito de manganeso. Después de la reacción se reduce gradualmente la presión en el reactor hasta presión atmosférica, de modo que se evita una formación de espuma en la masa de reacción. Para ello es necesario por ejemplo un periodo de tiempo de 10 a 60 minutos, preferiblemente 20 a 40 minutos. Dado el caso, en este instante se ejecuta una purga con nitrógeno, para eliminar las trazas de hidrógeno y eliminar la formación de espuma del policondensado. El producto así fabricado puede ser entonces aislado, por ejemplo mediante extrusión, en lo cual puede usarse un intervalo de tiempo amplio de 0 a 30 minutos, preferiblemente 2 a 15 minutos. Se menciona además que para la reacción pueden usarse autoclaves corrientes, así mismo sin embargo reactor/extrusor con dispositivos para la eliminación de componentes volátiles. Por ejemplo el condensado previo puede ser condensado adicionalmente en un sistema continuo o discontinuo de condensación, que posee una zona de extrusión dotada con una ventilación. Puede forzarse el condensado previo calentado, bajo presión en un extrusor calentado. De acuerdo con el ejemplo 1, la reacción
45 ocurre en un autoclave de acero inoxidable, en el cual después de reducción de la presión hasta presión atmosférica, el producto es extrudido a través de una abertura en el fondo del reactor. Al respecto, se realiza la extrusión del condensado previo, en un baño de agua para enfriamiento rápido, en el que es extraído hasta formar cuerdas. De acuerdo con el ejemplo 4 se fabrica un condensado previo, como se describe en el ejemplo 1. El condensado previo así obtenido es fundido bajo una atmósfera inerte, y el producto fundido es alimentado a un reactor continuo con un dispositivo para la eliminación de componentes volátiles (reactor de acero inoxidable de
50

Baker-Perkins Poly-Con®-100) a una presión de 13 Pa, una temperatura de 279 °C, un tiempo de residencia de 12,1 minutos y una velocidad de agitación de 21 µm. Con ello, se descarga del primer reactor la mezcla de reacción, primero después de ventilar a presión atmosférica, con un extrusor a un baño de granulación, después de lo cual el granulado es fundido nuevamente y transferido a un extrusor de desgasificación.

- 5 El documento DE-A-195 14 145 describe la fabricación de poliamidas en extrusores, en la que diaminas/sales de ácidos dicarboxílicos reaccionan primero en un extrusor de doble huso con giro en sentido contrario y después en uno de giro en el mismo sentido.

El documento JP 2004 204027 divulga un procedimiento para la fabricación continua de poliamidas, en el que en un reactor se añade continuamente diamina a ácido dicarboxílico, mientras se calienta la mezcla de monómero.

- 10 Con tales procedimientos de fabricación continua, el ajuste de la estequiometría deseada es muy difícil, puesto que es escasamente posible una dosificación correspondientemente fina de la corriente de diamina o de ácido dicarboxílico.

La dosificación separada de otras poliamidas o monómeros de partida en un extrusor es técnicamente laboriosa, y es difícil el control de la ejecución de la reacción como también del producto.

- 15 Es objetivo de la presente invención el suministro de un procedimiento para la fabricación de poliamidas, que permita de manera flexible la fabricación de poliamidas y copoliamidas con puntos de fusión de 110 a 350°C, en el que se eviten las deposiciones o ensuciamiento de las paredes del reactor. Además, los productos secundarios deberían formarse en cantidades tan bajas como sea posible. El procedimiento no debería ser técnicamente complejo y debería permitir el ajuste de una estequiometría exacta en poliamidas. Además, debería ser posible evitar la incorporación de agua adicional en el sistema de reacción, la cual tiene que luego ser eliminada de nuevo. Además, debería ser posible la fabricación de poliamidas a bajas temperaturas y presiones.

Los objetivos son logrados de acuerdo con la invención mediante un procedimiento en lote para la fabricación de poliamidas a base de ácidos dicarboxílicos y diaminas mediante

- 25 1) dosificación de la cantidad total de monómeros de ácidos dicarboxílicos C₄-C₂₀ terminales alifáticos lineales, diaminas C₄-C₂₀ alifáticas terminales y dado el caso lactamas en la estequiometría deseada en un reactor de recipiente cerrado con agitación,

- 30 2) calentamiento de la mezcla de monómeros en el reactor de recipiente con agitación agitado, ajustando una presión determinada hasta una temperatura de reacción deseada, para la fabricación de un prepolímero, en la que la reacción en la etapa 2) ocurre a una temperatura en el intervalo de 70 a 350°C y una presión máxima en el intervalo de 3 a 100 bar y la reacción termina en el reactor de recipiente con agitación después de un rendimiento en el intervalo de 50 a 97 %, referido a los grupos amino y carboxilo, en el cual el número de viscosidad del prepolímero está en el intervalo de 3 a 200 ml/g, determinado mediante viscosimetría en solución, en la que se disuelven las muestras de poliamida en ácido sulfúrico 96 ±0,1 %, para preparar una solución de polímero al 0,5 % en peso y en el que se determinaron el tiempo de ciclo del solvente y de la solución de polímero a 25 ± 0,05 °C de baño de temperatura, en un viscosímetro Ubbelohde,

- 35 5) transformación de la mezcla de reacción de la etapa 2), en el estado fundido en un extrusor de desgasificación para el aumento adicional de peso molecular, con descarga de vapor de agua y sin adición de monómeros adicionales formadores de poliamida o poliamidas, a una temperatura en el intervalo de 120 a 370 °C y una presión en el intervalo de 0,01 a 20 bar, en la que la mezcla de reacción de la etapa 2) es conducida directamente al extrusor de desgasificación en la etapa 5)

y se operan de manera alternante dos o más reactores de recipiente con agitación conectados de modo paralelo, cuyos productos de reacción son alimentados de manera alternante al extrusor de desgasificación.

El prepolímero es un material con baja viscosidad y elevado contenido de grupos terminales, en comparación con el producto final.

- 45 El procedimiento de acuerdo con la invención exhibe por lo menos dos etapas de operación, de las cuales una es ejecutada de manera discontinua en un reactor de recipiente con agitación, mientras la segunda etapa es ejecutada inmediatamente a continuación del reactor de recipiente con agitación, en un extrusor de desgasificación.

- 50 A diferencia de los procedimientos conocidos, se dosifican todos los monómeros de partida en la estequiometría deseada ya en el reactor de recipiente con agitación, en el que no es necesaria una adición de agua. Tampoco es necesaria una etapa previa de formación de sal.

En el reactor de recipiente con agitación se obtiene un prepolímero con baja viscosidad, mediante lo cual se evita la

formación de deposiciones o un ensuciamiento en las paredes del reactor.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, en el reactor de recipiente con agitación se calienta primero bajo una presión determinada, por ejemplo autógena. Después de alcanzar la temperatura final deseada, se ajusta por ejemplo una presión constante (de equilibrio). Puede reducirse la presión de la mezcla de reacción, después de
5 alcanzar la temperatura deseada, así como la presión deseada o de la permanencia constante de la presión, directamente mediante un extrusor de desgasificación, y procesarse nuevamente. De acuerdo con otra forma de realización de la invención, puede hacerse reaccionar la mezcla de reacción a la temperatura objetivo y a presión constante, por otro tiempo, antes de reducir la presión del extrusor de desgasificación.

Por lenta reducción de la presión en el reactor de recipiente con agitación puede aumentarse el peso molecular del prepolímero presente en el equilibrio. Después de la reducción de la presión, puede mantenerse la temperatura,
10 disminuirse o también aumentarse. La disminución de la presión conduce a una elevación de la viscosidad del producto fundido en la mezcla de reacción, y la magnitud de la disminución de la presión determina la viscosidad final del producto fundido deseada. En la práctica, la presión es elegida preferiblemente de modo que es posible una descarga completa del prepolímero del reactor de recipiente con agitación. Por ejemplo finalmente se eleva
15 nuevamente la presión, para hacer posible una descarga completa del prepolímeros del reactor de recipiente con agitación. De modo alternativo, la descarga puede ocurrir mediante un elemento promotor.

Al respecto, se hace la reacción en la etapa 2) a una temperatura en el intervalo de 70 a 350°C, de modo particular preferiblemente 120 a 320°C. Al respecto, la presión máxima está en el intervalo de 3 a 100 bar, de modo particular
20 preferiblemente 5 a 50 bar. La temperatura en el reactor de recipiente con agitación aumenta de manera continua hasta la temperatura objetivo. Una vez alcanzada la temperatura objetivo puede mantenerse a esta temperatura la mezcla de reacción preferiblemente por un espacio de tiempo de 5 minutos a 48 horas. Previamente puede disminuirse total o parcialmente la presión autógena que se ajusta por sí misma.

Las etapas 1) y 2) son ejecutadas en el reactor de recipiente con agitación idéntico, de modo que al (primer) reactor de recipiente con agitación sigue inmediatamente el extrusor de eliminación de gases de la etapa 5.

El tiempo total de residencia en el reactor de recipiente con agitación es preferiblemente 10 minutos a 48 horas, de modo particular preferiblemente 0,5 a 12 horas. Al respecto, preferiblemente se calienta hasta la temperatura máxima deseada, en un intervalo de tiempo de 2 minutos a 32 horas, de modo particular preferiblemente 0,3 a 10
25 horas.

Mediante la reacción de ácidos dicarboxílicos C₄-C₂₀ terminales alifáticos lineales y diaminas C₄-C₂₀ terminales alifáticas lineales surge en la etapa 2), agua o vapor de agua. Al respecto, es posible la formación de poliamidas o prepolímeros a bajas temperaturas, y la viscosidad del producto de reacción permanece muy baja, de modo que
30 puede evitarse la formación de deposiciones. Al respecto, el número de viscosidad del prepolímero está en el intervalo de 3 a 200 ml/g, determinada mediante viscosimetría en solución. Las muestras de poliamida fueron disueltas en ácido sulfúrico al 96 ± 0,1 %, para preparar una solución de polímero al 0,5 % en peso. El tiempo de ciclo del solvente y la solución de polímero fueron determinados a una temperatura de baño de agua de 25 ± 0,05°C en un viscosímetro Ubbelohde. La reacción en el reactor de recipiente con agitación es determinada después de una transformación en el intervalo de 50 a 97 %, de modo particular preferiblemente aproximadamente 80 %, referida a los grupos amino y carboxilo. Se alcanza un estado de equilibrio cuando ha reaccionado
35 aproximadamente 50-97 % de los grupos funcionales terminales, es decir grupos carboxilo y amino, hasta formación de uniones amido. Al respecto, surge una cantidad correspondiente de agua. Esta mezcla de poliamida con bajo peso molecular y agua es descargada a través del extrusor de desgasificación, el cual es preferiblemente autolimpiante, para eliminar el agua surgida en el equilibrio y elevar el peso molecular hasta el valor deseado.
40

Otra ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención radica en que la policondensación puede ocurrir partiendo de los monómeros a granel sin adición de agua o formación previa de sales de monómero. Mediante esta
45 etapa se ahorra la energía, que de otro modo sería necesaria para la evaporación del agua añadida (para procedimientos conocidos, típicamente en el intervalo de 20 a 60 % de adición de agua).

En el procedimiento de acuerdo con la invención, se fabrican las poliamidas partiendo de ácidos dicarboxílicos C₄-C₂₀ terminales, alifáticos, lineales y diaminas C₄-C₂₀ terminales alifáticas lineales y preferiblemente sin formación (previa) de sales de monómero. Dado el caso pueden usarse lactamas como otros monómeros formadores de
50 poliamida.

Las diaminas C₄-C₂₀ terminales alifáticas lineales adecuadas y ácidos dicarboxílicos C₄-C₂₀ terminales alifáticos lineales adecuados, son conocidos por los expertos. Son ejemplos de ácidos dicarboxílicos C₄-C₂₀ alifáticos, terminales lineales, el ácido adípico y ácido sebácico. Preferiblemente el ácido dicarboxílico C₄-C₂₀ terminal, alifático, lineal es un ácido dicarboxílico C₄-C₈.

Como diaminas se usan así mismo diaminas C₄₋₂₀ terminales, alifáticas lineales, preferiblemente diaminas C₄₋₈. Un representante típico es hexametildiamina.

Como otros monómeros formadores de poliamida pueden mencionarse lactamas como caprolactama.

5 Las poliamidas termoplásticas parcialmente cristalinas con un grado de cristalinidad de por lo menos 20 %, preparadas mediante el procedimiento descrito, están constituidas por

a) un ácido dicarboxílico alifático con 4 - 18 átomos de C, en particular ácido adípico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico, ácido tetradecanodioico y ácido octadecanodioico o una mezcla de estos y

10 b) una diamina alifática con 4 - 16 átomos de C, en particular butanodiamina, hexametildiamina, octanodiamina y decanodiamina o una mezcla de estas. En particular se prefiere una poliamida de hexametildiamina y ácido adípico o una poliamida de hexametildiamina y ácido sebácico, ácido dodecanodioico o ácido tetradecanodioico o de mezclas de los mencionados ácidos dicarboxílicos.

Las masas de poliamida para moldeo termoplásticas, transparentes, amorfas o microcristalinas con una temperatura vítrea mayor a 50 °C, ventajosamente mayor a 90 °C, preparadas mediante el procedimiento descrito, están constituidas por

15 a) un ácido dicarboxílico elegido de entre ácidos dicarboxílicos alifáticos con 6 - 16 átomos de C, en particular ácido adípico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico y ácido tetradecanodioico o mezclas de estos y

b) una diamina alifática con 6 a 12 átomos de C.

Las masas de poliamida para moldeo anteriores, fabricadas de acuerdo con el procedimiento descrito, pueden contener adicionalmente

20 a) 0 a 50 % en peso un material de relleno en forma de fibras o partículas,

b) 0 a 30 % en peso de un polimerizado cauchoelástico o modificador para dar resistencia al impacto y/o

c) 0 a 60 % en peso de otros aditivos y agentes auxiliares para el procesamiento, en particular estabilizantes frente al calor, agentes ignífugos, desmoldantes o aditivos que mejoran las propiedades de fricción dinámica y/o la conductividad térmica y/o eléctrica de las masas de poliamida para moldeo de acuerdo con las reivindicaciones.

25 Las masas de poliamida para moldeo y preparaciones de poliamida fabricadas según el procedimiento de acuerdo con la invención pueden ser usadas como

a) fibras, láminas y artículos moldeados, en particular como componentes técnicos de moldeo por inyección o para el moldeo por inserción de incrustaciones metálicas,

30 b) y como componentes de mezcla para mezclas de polímero con otros polímeros, en particular con otras poliamidas, en particular con PA6 o PA6.6, al respecto de modo particular con una fracción en peso entre 1 y 50 % en peso, particularmente 10 - 40 % en peso, de las poliamidas anteriores.

c) En particular es imaginable un uso de la solución de la correspondiente poliamida, en particular en agua, alcoholes o mezclas de alcohol y agua, para por ejemplo lacas de respaldo, recubrimientos o coberturas.

35 Los ácidos dicarboxílicos C₄-C₂₀ terminales alifáticos lineales, diaminas C₄-C₂₀ terminales alifáticas lineales y dado el caso lactamas son dosificadas en la estequiometría deseada en la etapa 1) en un reactor cerrado de recipiente con agitación. Al respecto, típicamente se pesa uno de los monómeros ya en el reactor de recipiente con agitación, y se añade el otro monómero hasta alcanzar la estequiometría deseada. En un procedimiento típico de producción se pesan los monómeros de diamina en un tanque de alimentación revestido. Los monómeros de ácido dicarboxílicos y otros componentes como caprolactama son pesados directamente en el reactor de recipiente con agitación. Después de la adición de las diaminas y homogenización de los reactivos mediante calentamiento a 40 temperaturas suaves, bajo agitación, puede tomarse por ejemplo una muestra para la titulación, para hacer posible la determinación de la concentración de grupos terminales y la determinación de la estequiometría. Después de ajustar la estequiometría deseada, se calienta la mezcla de reacción hasta la temperatura deseada y se mantiene bajo agitación a esta temperatura, hasta que se alcanza un equilibrio. La presión de reacción aumenta con el 45 tiempo de reacción, puesto que surge agua en la policondensación. En el equilibrio, la presión alcanza un valor constante. El valor final de la presión depende de la composición de la mezcla de reacción y de la temperatura. Una vez alcanzado el equilibrio, el prepolímero puede ser descargado mediante el extrusor de desgasificación. El reactor de recipiente con agitación es mantenido cerrado preferiblemente por la totalidad del tiempo de reacción y descarga.

- En el procedimiento de acuerdo con el estado de la técnica, típicamente se alcanza un balance de los grupos terminales mediante preparación de una solución de sal de los monómeros, en la que se alcanza el balance mediante el ajuste de un valor de pH determinado previamente. La dosificación continua de los monómeros directamente al reactor conduce a fluctuaciones de grupos terminales debido a la exactitud de medición, que típicamente es mayor al intervalo de tolerancia. Por regla general no es posible la dosificación exacta de dos o más sistemas de bomba. Por el contrario, para la fabricación de la mezcla de monómeros en modo de lote, puede determinarse la estequiometría mediante determinación de grupos terminales amino y carboxílico mediante titulación ácido/base.
- Con ello, el procedimiento de lote de acuerdo con la invención para la fabricación de poliamidas tiene como ventaja que la composición de producto puede ser ajustada de manera muy específica. Además, el procedimiento de acuerdo con la invención exhibe una elevada flexibilidad, puesto que el producto puede ser cambiado rápidamente. Mediante la fabricación de acuerdo con la invención en por lo menos dos etapas puede mantenerse baja la viscosidad de producto fundido del reactor de recipiente con agitación, y sin embargo al final del procedimiento pueden obtenerse poliamidas con elevado peso molecular.
- En la etapa 5) ocurre la otra transformación de la mezcla de reacción de la etapa 2) en el estado fundido, en un extrusor de desgasificación. Al respecto, aumenta adicionalmente el peso molecular, y se descarga vapor de agua. De acuerdo con la invención no ocurre ninguna adición de monómeros adicionales formadores de poliamida (por ejemplo ácidos dicarboxílicos, diaminas u otros monómeros) o poliamidas en el extrusor. Una incorporación de monómeros ocurre sólo en el reactor de recipiente con agitación, y en la totalidad del procedimiento no se dosifican poliamidas. Mediante ello el procedimiento de acuerdo con la invención se diferencia claramente del procedimiento del estado de la técnica.
- La reacción en el extrusor de desgasificación es ejecutada a una temperatura en el intervalo de 120 a 370°C. Al respecto, se trabaja a una presión en el intervalo de 0,01 a 20 bar.
- La poliamida o copoliamida obtenidas finalmente exhiben preferiblemente un punto de fusión en el intervalo de 110 a 350°C, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 130 a 330°C.
- En la etapa 5) puede usarse cualquier extrusor de desgasificación adecuado, que haga posible una descarga de vapor de agua y monómeros dado el caso volátiles, por ejemplo diaminas. Al respecto, preferiblemente pueden usarse extrusores de un huso o de dos husos. Los extrusores adecuados son aclarados en más detalle en el estado de la técnica mencionado al comienzo.
- Al respecto, la mezcla de reacción de la etapa 2) es conducida directamente al extrusor de desgasificación en la etapa 5).
- Preferiblemente al reactor de recipiente con agitación no se dosifican agua adicional, y antes de la reacción en el reactor de recipiente con agitación no se pasa a través de ninguna etapa separada para la formación de sales de monómero.
- En el extrusor de desgasificación pueden descargarse, aparte de vapor de agua, también monómeros que no reaccionaron, por ejemplo diaminas, que pueden ser conducidas de nuevo al proceso. Al respecto, puede estar conectada en el intermedio una etapa de destilación.
- Se operan de manera alterna dos o más reactores de recipiente con agitación conectados en paralelo (en modo de oscilación), cuyos productos de reacción son conducidos de manera alterna al extrusor de desgasificación. Mediante ello el extrusor de desgasificación (excepto los tiempos de cambio) puede ser alimentado de modo casi continuo con prepolímeros de poliamida. Mientras de un reactor de recipiente con agitación se descarga en el extrusor, pueden suministrarse nuevos monómeros al otro reactor de recipiente con agitación y calentarse para la reacción. Dependiendo de la capacidad y tiempo de residencia pueden ajustarse las dimensiones y número de reactores de recipiente con agitación.
- Al extrusor de desgasificación pueden conectarse otras etapas conocidas de procesamiento. Por ejemplo, la poliamida descargada del extrusor puede ser retirada como cuerda, enfriada en un baño de agua y granulada hasta dar pellas cilíndricas. Por ello, al extrusor pueden conectarse un retiro de cuerda, enfriamiento y granulación.
- El procedimiento de acuerdo con la invención permite en particular la fabricación de poliamidas y copoliamidas amorfas y semicristalinas, sin formación de deposiciones en las paredes del reactor de recipiente con agitación, en lo cual además se forman sólo muy pequeñas cantidades de productos secundarios. Los productos finales pueden exhibir una muy elevada viscosidad en estado fundido. Es posible la fabricación de diferentes poliamidas, por ejemplo de PA 6I, basadas en hexametildiamina y ácido isoftálico, PA 66, basada en hexametildiamina y ácido adípico o PA 610, basada en hexametildiamina y ácido sebácico.

Mediante los siguientes ejemplos se explica en más detalle la invención.

Ejemplos

Ejemplo 1: fabricación de una copoliamida, consistente en la siguiente composición:

Componente	Peso
Hexametildiamina (HMD)	7,75 kg
Diciclohexilmetildiamina (Dicican)	10,54 kg
Ácido adípico	17,22 kg
Caprolactama	15,15 kg

5 Policondensación:

Se pesaron HMD y dicican en el recipiente de alimentación y se purgó con nitrógeno para dar condiciones inertes. Se aumentó la temperatura hasta 75° bajo agitación, para fundir estos componentes. Se pesaron ácido adípico y caprolactama directamente en el reactor de tanque y se ajustaron condiciones inertes, antes de añadir allí los componentes de diamina. Después de ello se aumentó la temperatura del reactor de tanque a 220°C. En el reactor reaccionaron estos componentes conjuntamente bajo separación del agua como producto secundario condensado. La presión de reacción aumentó con el tiempo y alcanzó 16 bar después de 2 h. Puesto que la presión era constante, se calentó la mezcla de reacción por otras dos horas a la misma temperatura, antes de iniciar la descarga mediante un extrusor de doble huso ZDSK-30 con una rata de alimentación entre 1 y 3 kg/h.

10

El producto que sale de la boquilla del extrusor fue retirado como una cuerda, enfriado en un baño de agua y granulado hasta pellas cilíndricas. Se analizó la viscosidad del producto mediante viscosimetría en solución y el valor fue designado como número de viscosidad. Se disolvieron las muestras de poliamida en ácido sulfúrico al 96 ± 0,1 %, para suministrar una solución de polímero al 0,5 en peso. El tiempo de ciclo del solvente y de la solución de polímero fue determinado a temperatura de baño de agua de 25 ± 0,05°C en un viscosímetro Ubbelohde.

15

Hallazgos:

Número de muestra	Rata de alimentación en el extrusor	Número de viscosidad
1	1 kg/h	77 ml/g
2	1,5 kg/h	66 ml/g
3	2 kg/h	62 ml/g
4	3 kg/h	51 ml/g

20

El ejemplo 1, que contiene hexametildiamina/dicican/ácido adípico/caprolactama en una relación de peso de 1 / 1,36 / 2,22 / 1,95, fue reproducido con una relación de monómeros diferente:

Ejemplo 1a: 1 / 1,36 / 2,22 / 1

Ejemplo 1b: 2 / 1,36 / 4,44 / 1,95

25 Los hallazgos fueron como sigue:

ES 2 724 707 T3

Número de muestra	Rata de alimentación en el extrusor	Número de viscosidad
1a : 1	1 kg/h	62 ml/g
1a : 2	1,5 kg/h	55 ml/g
1a : 3	2 kg/h	51 ml/g
1a : 4	3 kg/h	47 ml/g
1b : 1	1 kg/h	82 ml/g
1b : 2	1,5 kg/h	73 ml/g
1b : 3	2 kg/h	68 ml/g
1b : 4	3 kg/h	56 ml/g

Ejemplo 2: preparación de una copoliamida, partiendo de la siguiente composición:

Componente	Peso
Hexametilendiamina (HMD)	7,75 kg
Diciclohexilmetildiamina (Dicican)	10,54 kg
Ácido adípico	17,22 kg
Caprolactama	15,15 kg

Policondensación:

- 5 Se pesaron HMD y dicican en el recipiente de alimentación y se purgó con nitrógeno para dar condiciones inertes. Se aumentó la temperatura hasta 75° bajo agitación, para fundir estos componentes. Se pesaron ácido adípico y caprolactama directamente en el reactor de tanque y se ajustaron condiciones inertes, antes de añadir allí los componentes de diamina. Después de ello se aumentó la temperatura del reactor de tanque a 220°C. En el reactor reaccionaron estos componentes conjuntamente bajo separación del agua como producto secundario condensado.
- 10 La presión de reacción aumentó con el tiempo y alcanzó 16 bar después de 2 h. Después de ello se calentó la mezcla de reacción a una temperatura exterior de 280 °C a una presión de 18 bar. Mientras la presión era constante, se calentó la mezcla de reacción por otras dos horas a la misma temperatura exterior, antes de reducir la presión hasta 1 bar. Se calentó nuevamente la mezcla de reacción por una hora a la misma temperatura exterior y 1 bar.
- 15 Al final se entregó el prepolímero resultante por medio de un extrusor de doble huso ZDSK-30 con una rata de alimentación entre 10 y 30 kg/h.

- 20 El producto que salía de la boquilla del extrusor fue retirado como una cuerda, se enfrió en un baño de agua y se granuló hasta pellas cilíndricas. Se analizó la viscosidad del producto mediante viscosimetría en solución y el valor fue considerado como número de viscosidad. Se disolvieron las muestras de poliamida en ácido sulfúrico al 96 ± 0,1 %, para preparar una solución de polímero al 0,5 % en peso. Se determinaron el tiempo de ciclo del solvente y de la solución de polímero, a temperatura de baño de agua de 25 ± 0,05°C en un viscosímetro Ubbelohde.

Hallazgos:

Número de muestra	Rata de alimentación en el extrusor	Número de viscosidad
1	10 kg/h	134 ml/g
2	20 kg/h	123 ml/g
3	30 kg/h	108 ml/g

Ejemplo 3: preparación de una copoliamida, consistente en la siguiente composición:

Componente	Peso
Hexametildiamina (HMD)	7,75 kg
Diciclohexilmetildiamina (Dicican)	10,54 kg
Ácido adípico	17,22 kg
Caprolactama	15,15 kg

Policondensación:

- 5 Se disolvieron HMD, dicican, ácido adípico y caprolactama al 20 % en peso en agua a 95 °C. Después de ajustar la estequiometría se calentó el reactor de tanque con una temperatura exterior de 280°C hasta alcanzar una presión total de 18 bar. Una vez la presión era constante, se calentó la mezcla de reacción por otras dos horas a la misma temperatura exterior, antes de reducir la presión hasta 1 bar. Se calentó nuevamente la mezcla de reacción por una hora a la misma temperatura exterior y 1 bar.
- 10 Al final se entregó el prepolímero resultante por medio de un extrusor de doble huso ZDSK-30 con una rata de alimentación de 25 kg/h.

El producto que salía de la boquilla del extrusor fue retirado como una cuerda, se enfrió en un baño de agua y se granuló hasta pellas cilíndricas. Se analizó la viscosidad del producto mediante viscosimetría en solución y el valor fue considerado como número de viscosidad. Se disolvieron las muestras de poliamida en ácido sulfúrico al 96 ± 0,1 %, para preparar una solución de polímero al 0,5 % en peso. Se determinaron el tiempo de ciclo del solvente y de la solución de polímero, a temperatura de baño de agua de 25 ± 0,05°C en un viscosímetro Ubbelohde.

15

Hallazgos:

Número de muestra	Rata de alimentación en el extrusor	Número de viscosidad
1	25 kg/h	124 ml/g

Ejemplo 4: preparación de poliamida de la siguiente composición:

Componente	Peso
HMD	36,378 kg
Ácido sebácico	63,315 kg

20

Policondensación:

Se pesó HMD en el recipiente de alimentación y se purgó con nitrógeno para dar condiciones inertes. Se aumentó la temperatura hasta 75° bajo agitación, para fundirla. Se pesó ácido sebácico directamente en el reactor de tanque y con nitrógeno se ajustaron condiciones inertes, antes de añadir la HMD al reactor. Después de ello se aumentó la temperatura del reactor de tanque a 220°C. La diamina y el diácido reaccionaron conjuntamente con separación de agua como producto secundario condensado. La presión de reacción aumentó con el tiempo y alcanzó 17,5 bar después de 2,5 h. Una vez la presión fue constante, se calentó la mezcla de reacción por otras dos horas a la misma temperatura, antes de comenzar con la entrega por medio de un extrusor de doble huso ZDSK-30 con una rata de alimentación entre 1 y 3 kg/h.

El producto que salía de la boquilla del extrusor fue retirado como una cuerda, se enfrió en un baño de agua y se granuló hasta pellas cilíndricas. Se analizó la viscosidad del producto mediante viscosimetría en solución, como se describió anteriormente.

Resultados:

Muestra	Rata de alimentación en el extrusor	Número de viscosidad
1	2,2 kg/h	71 ml/g

Ejemplo 5: Poliamida a base de caprolactama, hexametildiamina, ácido adípico y dicican.

En este procedimiento se disolvieron los monómeros en agua a 90 °C. Se añadió agua a un tanque agitado, el cual sirvió como tanque de alimentación para el siguiente reactor de tanque agitado. Después de ello se añadieron los monómeros líquidos (hexametildiamina y dicican), seguido por la adición de los monómeros sólidos. Después de calentamiento a 90 °C y mezcla, se obtuvo una solución acuosa de monómeros con la siguiente composición:

Componente	Peso
Agua	20 kg
Caprolactama	24,2 kg
Ácido adípico	11,8 kg
Dicican	17 kg
Sal de AH	26,7 kg

Después de la homogenización de los monómeros se tomó una muestra, para ejecutar una determinación de pH. Siguió una corrección del valor de pH mediante adición de pequeñas cantidades del monómero faltante. Después de la medición y corrección del pH se transfirió la solución de monómero a un reactor de tanque agitado de 150 l de contenido. Se calentó el reactor con una temperatura de chaqueta de 280 °C a una presión interna de 18 bar/abs. La presión fue mantenida constante mediante una válvula de regulación de presión, hasta que se eliminó la mayoría del agua del reactor. Lentamente se dejó bajar entonces la presión del reactor hasta presión normal en un periodo de 60 minutos. Cuando se alcanzó la presión normal, se purgó el reactor con una corriente de nitrógeno de 300 l/h por 30 minutos. A continuación se cerró el reactor y se agitó por otros 30 minutos. Después de ello se comprimieron 16 bar/abs de nitrógeno en el reactor, para descargar el producto del reactor.

El prepolímero fabricado en el reactor de tanque agitado fue descargado a través de un extrusor de doble huso con corrotación, con desgasificación. Se moduló la rata de descarga mediante una bomba, que se encontraba directamente encima del extrusor. Se realizó condensación posterior del prepolímero en el extrusor, hasta que se alcanzó el peso molecular deseado con desgasificación del agua de reacción. La temperatura en el extrusor fue 220 °C y el número de rotación fue 200 revoluciones por minuto. La rata de descarga fue 25 kg/h.

Las cuerdas de polímero que salieron del extrusor fueron enfriadas en un baño de agua y granuladas.

Se obtuvieron las siguientes propiedades:

Número de viscosidad:	125 ml/g
Grupos carboxilo terminales:	64 mmol/kg
Grupos amino terminales:	65 mmol/kg.

Ejemplo 6: fabricación de poliamida 6, 10

5 En este procedimiento se disolvieron los monómeros en agua a 90 °C. Se añadió agua a un tanque agitado, el cual sirvió como tanque de alimentación para el siguiente reactor de tanque agitado. Después se añadió hexametildiamina, seguido por la adición de ácido sebácico. Después de mezclar la mezcla y calentar hasta 90 °C se obtuvo una solución acuosa de la sal de monómero de la siguiente composición:

Componente	Cantidad
Agua	35 kg
Hexametildiamina	42,1 kg
Ácido sebácico	23,8 kg

Después de la homogenización de los monómeros se tomó una muestra, para ejecutar una determinación del valor de pH. Ocurrió una corrección de pH mediante adición de pequeñas cantidades del monómero faltante.

10 Después de la medición de pH y corrección, se añadió la solución de monómero a un reactor de tanque agitado con capacidad de 150 litros.

15 El reactor fue calentado a una temperatura de chaqueta de 290 °C, para alcanzar una presión interior de 18 bar/abs. Se mantuvo la presión constante mediante una válvula de regulación de la presión, hasta que se eliminó la mayor parte del agua. Se dejó bajar entonces lentamente la presión hasta presión normal dentro de un período de 80 minutos. Una vez se alcanzó la presión normal, se cerró el reactor y con 16 bar/abs., se suministró nitrógeno y se agitó por otros 60 minutos.

20 Después de ello se condujo el prepolímero obtenido del reactor de tanque agitado directamente a un extrusor de doble huso de desgasificación con giro en el mismo sentido. La rata de descarga fue controlada mediante una bomba, que estaba dispuesta directamente sobre el extrusor. Se condensó adicionalmente el prepolímero en el extrusor hasta un peso molecular deseado, con desgasificación del agua de reacción. La temperatura en el extrusor era de 230 °C y el número de rotación fue 180 revoluciones por minuto. La rata de descarga fue de 20 kg/h. Las cuerdas de polímero del extrusor fueron enfriadas en un baño de agua y granuladas.

Se obtuvieron las siguientes propiedades:

Número de viscosidad:	147 ml/g
Grupos carboxilo terminales:	66 mmol/kg
Grupos amino terminales:	53 mmol/kg

25 Ejemplo 7: Fabricación de poliamida 6,10

El procesamiento de los monómeros ocurrió como se describe en el ejemplo 6, con la composición de allí. El resto de fabricación siguió el procedimiento de acuerdo con el ejemplo 6, sin embargo, en un periodo de 80 minutos se redujo la presión en el reactor de tanque agitado hasta 3 bar/abs. Después de ello se cerró el reactor y se alimentó con 17 bar/abs. de nitrógeno y se agitó por otros 60 minutos.

30 En el siguiente extrusor, el número de rotación fue de 240 revoluciones por minuto con una rata de descarga de 32 kg/h.

La poliamida obtenida exhibió las siguientes propiedades:

Número de viscosidad:	112 ml/g
Grupos carboxilo terminales:	85 mmol/kg
Grupos amino terminales:	70 mmol/kg

Ejemplo 8: fabricación de poliamida 6,10

5 La fabricación de los monómeros de partida ocurrió como se describe en el ejemplo 6. También el resto de la fabricación ocurrió como se describe en el ejemplo 6, en el que sin embargo en un periodo de 80 minutos se redujo la presión en el reactor de tanque agitado lentamente hasta 1,3 bar/abs. Después de ello se cerró el reactor y se alimentó con 17 bar/abs. de nitrógeno y se agitó por otros 60 minutos. En el siguiente extrusor, el número de rotación fue de 240 revoluciones por minuto a una rata de descarga de 30 kg/h.

La poliamida obtenida exhibió las siguientes propiedades:

10	Número de viscosidad:	129 ml/g
	Grupos carboxilo terminales:	70 mmol/kg
	Grupos amino terminales:	54 mmol/kg.

Ejemplo 9: Fabricación de poliamida 6,10

15 La preparación de monómero y fabricación ocurrieron como se describe en el ejemplo 6. La presión fue reducida hasta presión normal como se describe en el ejemplo 6 en un periodo de 80 minutos. Después de alcanzarse la presión normal, se purgó el reactor con una corriente de nitrógeno de 300 l/h por 15 minutos. Después de ello se cerró el reactor y se alimentó con 17 bar/abs. de nitrógeno para eliminar el producto del reactor. El resto de la fabricación ocurrió como se describe en el ejemplo 6, en el que la rata de descarga del extrusor fue de 14 kg/h.

La poliamida obtenida exhibió las siguientes propiedades:

Número de viscosidad:	171 ml/g
Grupos carboxilo terminales:	54 mmol/kg
Grupos amino terminales:	42 mmol/kg.

Ejemplo 10: fabricación de poliamida 6,6

20 En este procedimiento se añadieron 85 kg de sal de AH y 15 kg de agua a un reactor de tanque agitado con capacidad para 150 litros. A continuación se calentó el reactor a una temperatura de chaqueta de 300 °C, para obtener una presión interior de 15,5 bar/abs. Se mantuvo constante la presión mediante una válvula de regulación de presión, hasta que se eliminó la mayor parte del agua del reactor. Entonces se redujo lentamente la presión hasta presión normal en un periodo de una hora. Una vez se alcanzó la presión normal, se purgó el reactor con una corriente de nitrógeno de 300 l/h por 15 minutos. A continuación se cerró el reactor y se alimentó con 16 bar/abs. de nitrógeno, para descargar el producto del reactor.

25

La reacción en el extrusor ocurrió como se operó en el ejemplo 6, en el que la temperatura fue de 270 °C, el número de revoluciones fue 240 revoluciones por minuto y la rata de descarga fue 30 kg/h.

La poliamida obtenida exhibió las siguientes propiedades:

30	Número de viscosidad:	157 ml/g
	Grupos carboxilo terminales:	46 mmol/kg
	Grupos amino terminales:	72 mmol/kg.

Ejemplo 11: poliamida a base de hexametildiamina, ácido tereftálico, ácido isoftálico y meta-xililendiamina

35 En este procedimiento se disolvieron los monómeros en agua a 95 °C. Se añadió agua a un tanque agitado, el cual sirvió como tanque de alimentación para el siguiente reactor de tanque agitado. Después se añadieron los monómeros líquidos (hexametildiamina y meta-xililendiamina), seguido por los monómeros ácidos. Después de calentar a 95 °C y mezclarse obtuvo una solución acuosa de los monómeros con la siguiente composición:

ES 2 724 707 T3

Componente	Cantidad
Agua	66 kg
Ácido isoftálico	11,12 kg
Ácido tereftálico	20,54 kg
Hexametilendiamina	21,11 kg
Meta-xililendiamina	1,21 kg

- El resto de la fabricación siguió como se describe en el ejemplo 6. El reactor fue calentado a una temperatura de chaqueta de 280 °C, para alcanzar una presión interna de 25 bar/abs. Se mantuvo constante la presión mediante una válvula de regulación de presión, hasta que se eliminó la mayor parte del agua del reactor. El prepolímero obtenido fue entonces conducido del reactor de tanque agitado al extrusor de doble tornillo de desgasificación con giro en el mismo sentido. Se reguló la rata de descarga mediante una válvula de descarga directamente sobre el extrusor. Se calentó esta válvula a una temperatura de 340 °C. Se condensó adicionalmente el prepolímero en el extrusor hasta el peso molecular deseado, bajo desgasificación de agua. La temperatura en el extrusor era de 320 °C y el número de rotación fue 160 revoluciones por minuto. La rata de descarga fue de 30 kg/h.
- 5
- 10 Las cuerdas descargadas del extrusor fueron enfriadas en un baño de agua y granuladas. Se obtuvieron las siguientes propiedades:
- Número de viscosidad de 113 ml/g a un desempeño de 5 kg/h, 91 ml/g a 10 kg/h, 78 ml/g a 15 kg/h, 65 ml/g a 20 kg/h, 55 ml/g a 30 kg/h.

15

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento en lote para la fabricación de poliamidas a base de ácidos dicarboxílicos y diaminas mediante

- 5 1) dosificación de la cantidad total de monómeros de ácidos dicarboxílicos C₄-C₂₀ terminales alifáticos lineales, diaminas C₄-C₂₀ terminales alifáticas y dado el caso lactamas en la estequiometría deseada en un reactor de recipiente cerrado con agitación,
- 10 2) calentamiento de la mezcla de monómeros en el reactor de recipiente con agitación agitado, ajustando una presión determinada hasta una temperatura de reacción deseada, para la fabricación de un prepolímero, en la que la reacción en la etapa 2) ocurre a una temperatura en el intervalo de 70 a 350°C y una presión máxima en el intervalo de 3 a 100 bar y la reacción termina en el reactor de recipiente con agitación después de un rendimiento en el intervalo de 50 a 97 %, referido a los grupos amino y carboxilo, en el cual el número de viscosidad del prepolímero está en el intervalo de 3 a 200 ml/g, determinado mediante viscosimetría en solución, en la que se disolvieron las muestras de poliamida en ácido sulfúrico 96 ±0,1 %, para preparar una solución de polímero al 0,5 % en peso y en el que se determinaron el tiempo de ciclo del solvente y de la solución de polímero a 25 ± 0,05 °C de baño de temperatura, en un viscosímetro Ubbelohde,
- 15 5) transformación de la mezcla de reacción de la etapa 2), en el estado fundido en un extrusor de desgasificación para el aumento adicional de peso molecular, con descarga de vapor de agua y sin adición de monómeros adicionales formadores de poliamida o poliamidas, a una temperatura en el intervalo de 120 a 370 °C y una presión en el intervalo de 0,01 a 20 bar, en la que la mezcla de reacción de la etapa 2) es conducida directamente al extrusor de desgasificación en la etapa 5)
- 20 y se operan de manera alternante dos o más reactores de recipiente con agitación conectados de modo paralelo, cuyos productos de reacción son alimentados de manera alternante al extrusor de desgasificación.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque en el reactor de recipiente con agitación no se dosifica agua adicional.
- 25 3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque antes de la reacción en el reactor de recipiente con agitación no transcurren etapas separadas para la formación de sales de monómero.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en el extrusor de desgasificación, aparte de vapor de agua, se descargan monómeros que no reaccionaron, que son enviados de vuelta al procedimiento.
- 30 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el punto de fusión de las poliamidas o copoliamidas obtenidas es de 110 a 350°C.