

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 512 441**

51 Int. Cl.:

C08G 69/46

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.08.2011 PCT/EP2011/064932**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.03.2012 WO12031950**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2011 E 11749194 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **18.05.2022 EP 2614105**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de poliamida estable al procesamiento**

30 Prioridad:

10.09.2010 EP 10176093

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

08.09.2022

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GRÜTZNER, ROLF-EGBERT;
KEELAPANDAL RAMAMOORTHY, SHANKARA
NARAYANAN;
EL-TOUFALI, FAISSAL-ALI;
GERSTLAUER, ACHIM y
STAMMER, ACHIM**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 512 441 T5

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de poliamida estable al procesamiento

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de poliamidas con una mayor estabilidad al procesamiento.

- 5 Por el documento WO-A-02/4561 (documento US-B-6.268.468) es conocido un procedimiento para el tratamiento de una poliamida presente en el estado sólido en el que se trata la poliamida con un gas portador nitrógeno o argón inerte que contiene un ácido gaseoso o un anhídrido gaseoso o una amina.

- 10 Por el documento EP-A-1 333 049 es conocida la estabilización de poliamida 6 secada y desmonomerizada con lactonas seleccionadas o anhídridos de ácido en una etapa de procesamiento adicional pospuesta en la masa fundida.

Estos procedimientos todavía dejan mucho que desear.

Por tanto, la presente invención se basaba en el objetivo de eliminar las desventajas que se han mencionado anteriormente.

- 15 Por consiguiente, se halló un procedimiento nuevo y mejorado para la preparación de poliamidas estables al procesamiento de acuerdo con la reivindicación 1, que está caracterizado porque se trata la poliamida durante a condensación posterior en fase sólida con un gas, el gas inerte, agua y ácido o anhídrido o lactona o sus mezclas o amoníaco o amina o sus mezclas a una temperatura de 130 a 200 °C y una presión de 0,001 a 1 MPa (de 0,01 a 10 bar).

El procedimiento de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo del siguiente modo:

- 20 En la condensación posterior en fase sólida de poliamida se puede tratar un gas, el gas inerte, agua y

- a) ácido o anhídrido o lactona o sus mezclas o
- b) amoníaco o amina o sus mezclas

- 25 o sucesivamente con a) antes de b) o con b) antes de a) a temperaturas de 130 a 200 °C, preferentemente de 140 a 180 °C, de forma particularmente preferente de 150 a 175 °C y una presión de 0,001 a 1 MPa (de 0,01 a 10 bar), preferentemente de 0,01 a 0,5 MPa (de 0,1 a 5 bar), de forma particularmente preferente a presión normal (presión atmosférica). La duración del tratamiento puede variarse dentro de amplios límites y, por regla general, es de 1 a 100 horas, preferentemente de 2 a 60 horas, de forma particularmente preferente de 10 a 50 horas, en particular de 15 a 40 horas.

- 30 El gas empleado se puede obtener nebulizando una mezcla de los componentes a) o b) no volátiles en vapor de agua con agua y el gas inerte mediante ultrasonidos en el intervalo de 25 kHz a 3 MHz, preferentemente de 200 kHz a 3 MHz, de forma particularmente preferente de 400 kHz a 3 MHz o al calentar a una temperatura en el intervalo de 100 a 300 °C, preferentemente de 180 a 250 °C, de forma particularmente preferente de 200 a 240 °C, en particular de 210 a 230 °C y al nebulizar eventualmente mediante ultrasonidos.

- 35 El gas se puede alimentar por ejemplo directamente o con ayuda de una corriente portadora de gas inerte en distintos lugares al condensador posterior en fase sólida. En una forma de realización preferente se puede efectuar la introducción en el extremo superior del condensador posterior (aproximadamente 1/3 de longitud de recorrido por debajo de la punta del condensador). Una división de la corriente de gas en dos conducciones de entrada independientes o la dosificación completa del gas en el extremo inferior del condensador posterior en fase sólida asimismo son posibles. En una forma de realización particularmente preferente, con adición de la corriente de
- 40 aditivo/gas inerte en el extremo superior del condensador posterior y el paso asociado a esto del gas sobre la poliamida, preferentemente a través de la poliamida, por ejemplo se puede conseguir en corriente en paralelo. Los aditivos empleados se pueden disolver en agua antes de la introducción en el condensador posterior, encontrándose las concentraciones por regla general entre el 0,001 y el 10 % en peso, preferentemente del 0,01 al 5 % en peso, de forma particularmente preferente del 0,02 al 1 % en peso. A continuación, esta solución se puede mezclar con el gas
- 45 inerte y con el empleo de aditivos volátiles en vapor de agua se puede calentar a una temperatura en el intervalo de 100 a 300 °C, preferentemente de 180 a 250 °C, de forma particularmente preferente de 200 a 240 °C, en particular de 210 a 230 °C así como, eventualmente, alimentarse después al condensador posterior. En el caso de aditivos no volátiles en vapor de agua se puede preparar asimismo una solución acuosa, nebulizarse la misma a temperatura ambiente y procederse a continuación de forma análoga al caso de aditivos volátiles en vapor de agua.

- 50 Se puede añadir el agua

- a. a la mezcla de gas inerte y ácido o anhídrido o lactona o sus mezclas o amoníaco o amina o sus mezclas o
- b. al gas inerte o
- c. en forma de soluciones acuosas del ácido o del anhídrido o de la lactona o de sus mezclas o amoníaco acuoso o amina acuosa o sus mezclas.

En la condensación en fase sólida como parte de la preparación de poliamida (descrita a continuación en D), por regla general está presente granulado con un peso aparente de 500 a 900 kg/m³, preferentemente de 600 a 800 kg/m³, de forma particularmente preferente de 700 a 800 kg/m³ o un diámetro de 1 a 4 mm, preferentemente de 1,5 a 3 mm, de forma particularmente preferente de 2 a 2,5 mm.

5 La poliamida empleada para la condensación en fase sólida se puede preparar del siguiente modo:

A) polimerización en masa fundida (véase también R. Vieweg; A. Müller; Kunststoff-Handbuch volumen VI, Polyamide; C. Hanser Verlag 1966 pág. 190 y siguientes)

Se puede policondensar caprolactama líquida con cantidades reducidas de agua como iniciador de la reacción en un procedimiento de 1 o 2 pasos a temperaturas entre 240 °C y 270 °C sobre la masa fundida. Para esto sirve, por ejemplo, un tubo VK en cuyo extremo se puede enfriar y granular la masa fundida.

B) extracción con agua caliente (véase también R. Vieweg; A. Müller; Kunststoff-Handbuch volumen VI, Polyamide; C. Hanser Verlag 1966 pág. 193 + referencias)

Aquí se puede realizar la retirada del monómero residual y de los oligómeros de la poliamida mediante extracción con agua caliente, por ejemplo, a contracorriente. El granulado de poliamida extraído pero húmedo después se puede

C) secado (véase también R. Vieweg; A. Müller; Kunststoff-Handbuch volumen VI, Polyamide; C. Hanser Verlag 1966 pág. 194 + referencias)

Esta tercera etapa del proceso se puede realizar después de la extracción con agua caliente y comprende el secado del granulado extraído de aproximadamente el 10 % en peso de humedad residual hasta el 1 al 2 % en peso.

D) condensación posterior en fase sólida (referencias análogas)

El granulado extraído y secado previamente se puede recocer, con exclusión de oxígeno del aire, en un sistema cerrado en estado sólido. La exclusión del oxígeno del aire se realiza habitualmente mediante generación de una atmósfera de gas inerte. Este tratamiento da como producto final una poliamida lista para el procesamiento con un nivel adecuado de viscosidad y una humedad residual muy reducida.

El secado (C) y la condensación posterior en fase sólida (D) se pueden combinar también en una etapa, pudiéndose realizar, por ejemplo, en un tubo empleado para esto, el procedimiento de secado, por regla general, en el tercio superior, la condensación posterior, por regla general, en los dos tercios inferiores de la longitud disponible del tubo con exclusión de oxígeno del aire.

30 La adición de los aditivos descritos para conseguir la mayor estabilidad al procesamiento se realiza, de acuerdo con la invención, durante la condensación posterior en fase sólida D) o en el tubo combinado de secado/condensación posterior en la corriente portadora como gas o como mezcla nebulizada de vapor de agua/aditivo.

Las poliamidas son polímeros sintéticos de cadena larga con grupos amida (-CO-NH-) en la cadena principal del polímero. A los ejemplos de tales poliamidas pertenecen las homopoliamidas, obtenidas mediante la polimerización de lactamas o de ácidos dicarboxílicos y diaminas así como productos de copolimerización de mezclas de diaminas, ácidos dicarboxílicos y lactamas.

Como poliamidas son adecuadas, por ejemplo, poliamida 6, poliamida 66, poliamida 666, poliamida 69, poliamida 610, poliamida 6T, poliamida 6I/6T poliamida 612, poliamida 11, poliamida 12, poliamida 46, poliamida MXD6 y copolímeros o sus mezclas, preferentemente poliamida 6, poliamida 66 y poliamida 666, de forma particularmente preferente poliamida 6.

El gas caliente contiene, por regla general, un gas inerte y del 0,001 al 20 % en peso, preferentemente del 0,1 al 15 % en peso, de forma particularmente preferente del 1 al 10 % en peso de agua y del 0,001 al 10 % en peso, preferentemente del 0,01 al 5 % en peso, de forma particularmente preferente del 0,02 al 1 % en peso de ácido o anhídrido o lactona o sus mezclas o amoníaco o amina o sus mezclas en relación con la poliamida empleada.

45 Como gas inerte son adecuados todos los gases inertes en las condiciones de procesamiento, por ejemplo helio, neón, argón, criptón, nitrógeno, preferentemente nitrógeno o argón, de forma particularmente preferente nitrógeno.

Como ácidos son adecuados ácidos inorgánicos u orgánicos.

Como ácidos inorgánicos son adecuados oxiácidos del fósforo tales como, por ejemplo, ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido fosfínico así como fosfonatos, es decir, compuestos de organofósforo que contienen ácido fosfónico tales como ácido 2-aminoetilfosfónico (AEPN), ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico (HEDP), ácido amino-tris(metilenfosfónico) (ATMP), ácido etilendiamintetra(metilenfosfónico) (EDTMP), ácido tetrametilendiamin-tetra(metilenfosfónico) (TDTMP), ácido hexametilendiamin-tetra(metilenfosfónico) (HDTMP), ácido dietilentriaminpenta(metilenfosfónico) (DTPMP), ácido 2-carboxietil-fosfónico (CEPA), preferentemente ácido fosfórico, ácido fosfónico y ácido dietilentriamin-penta(metilenfosfónico) (DTPMP), de forma particularmente preferente ácido fosfórico.

Como ácidos orgánicos son adecuados ácidos monocarboxílicos alifáticos o aromáticos de cadena corta y larga así como ramificados de fórmula general R¹-COOH, en la que R¹ representa hidrógeno, alquilo C₁ a C₁₀,

preferentemente alquilo C₁ a C₈, de forma particularmente preferente alquilo C₁ a C₄ tal como metilo, etilo, *n*-propilo, *iso*-propilo, *n*-butilo, *iso*-butilo, *sec*-butilo o *terc*-butilo, en particular etilo o *n*-propilo y fenilo, tal como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido benzoico, ácido pivalico, preferentemente ácido acético y ácido propiónico, de forma particularmente preferente ácido propiónico.

- 5 Como anhídridos son adecuados anhídridos con forma de cadena de fórmula general R¹-C=O-O-O=C-R², en la que R¹ y R² son iguales o distintos y representan alquilo C₁ a C₁₀, preferentemente alquilo C₁ a C₈, de forma particularmente preferente alquilo C₁ a C₄ tal como metilo, etilo, *n*-propilo, *iso*-propilo, *n*-butilo, *iso*-butilo, *sec*-butilo o *terc*-butilo, en particular metilo o etilo así como anhídridos con forma de anillo de fórmula general -R³-C=O-O-O=C-, en la que -R³- representa un alquilenos con 2 a 6 átomos de C, preferentemente de 2 a 4 átomos de C, de forma particularmente preferente de 2 a 3 átomos de C, alquilenos con 2 a 6 átomos de C, preferentemente 2 a 4 átomos de C, de forma particularmente preferente 2 átomos de C, alquilenos con 2 a 6 átomos de C, preferentemente 2 a 4 átomos de C, de forma particularmente preferente 2 átomos de C, tal como anhídrido acético, anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido glutárico, anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido ftálico, preferentemente anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido glutárico, anhídrido de ácido maleico, de forma particularmente preferente anhídrido de ácido succínico y anhídrido de ácido glutárico.

- Como lactonas son adecuadas γ -, δ - y ϵ -lactonas tales como butirolactona, valerolactona, caprolactona, preferentemente butirolactona, caprolactona, de forma particularmente preferente caprolactona. Como aminas son adecuadas aminas primarias R¹-NH₂, aminas secundarias R¹R²-NH, aminas terciarias R¹R²R³-N y aminas cuaternarias R¹R²R³R⁴-N⁺(X⁻), en las que R¹, R², R³, R⁴ representan, independientemente entre sí, alquilo C₁ a C₂₀, preferentemente alquilo C₁ a C₈, de forma particularmente preferente alquilo C₁ a C₄ tal como metilo, etilo, *n*-propilo e isopropilo, cicloalquilo C₃ a C₂₀, preferentemente cicloalquilo C₃ a C₈ tal como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclooctilo, de forma particularmente preferente ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclooctilo, arilo tal como fenilo, 1-naftilo y 2-naftilo, alquilarilo de C₇ a C₂₀, preferentemente alquilfenilo de C₇ a C₁₂ tal como bencilo y feniletilo, alquilarilalquilo de C₈ a C₂₀, preferentemente alquilfenilalquilo de C₇ a C₁₆ tal como 2-metilbencilo y 2-metil-feniletilo, X representa halógeno tal como flúor, cloro, bromo o yodo, preferentemente cloro o bromo, de forma particularmente preferente cloro, de forma particularmente preferente alquilfenilalquilo de C₇ a C₁₂ tal como 2-metilbencilo, aminas C₁ a C₂₀, preferentemente aminas C₁ a C₈ tales como metilamina, dimetilamina, etilamina, *n*-propilamina, 2-propilamina, *n*-butilamina, *prim*-butilamina, *sec*-butilamina, *terc*-butilamina, *n*-pentilamina, 2-pentilamina, 3-pentilamina, *n*-hexilamina, 2-hexilamina, 3-hexilamina, *n*-heptilamina, 2-heptilamina, 3-heptilamina, 4-heptilamina, *n*-octilamina, 2-octilamina, 3-octilamina, ciclopropilamina, ciclobutilamina, ciclopentilamina, ciclohexilamina, cicloheptilamina, ciclooctilamina, 1,1,3,3-tetrametilbutilamina, *N*-etilmetilamina, dimetilamina, dietilamina, di-*n*-propilamina, di-*iso*-propilamina, di-*n*-butilamina, di-*sec*-butilamina, di-*n*-pentilamina, *N*-metilpropilamina, *N*-etilpropilamina, de forma particularmente preferente metilamina, dimetilamina y ciclohexilamina, diaminas C₂ a C₂₀, preferentemente diaminas C₂ a C₈ tales como 1,2-diaminopropano, 1,3-diaminopropano, 1,2-diaminobutano, 1,3-diaminobutano y 1,4-diaminobutano, de forma particularmente preferente diaminas C₂ a C₆.

Se prefiere en particular amoniaco.

Mediante el empleo de ácido o anhídrido o lactona o sus mezclas se puede conseguir una reducción de los grupos terminales amino.

- 40 Mediante el empleo de amoniaco o amina o sus mezclas se puede conseguir una reducción de los grupos terminales carboxilo.

Una poliamida preparada de este modo de alta viscosidad, por regla general resulta particularmente estable al procesamiento durante la extrusión en masa fundida a través de toberas de ranura ancha o anulares para dar láminas planas o sopladas así como a través de toberas anulares de menor diámetro para dar monofilamentos.

- 45 Por regla general se reducen, en el procesamiento de acuerdo con la invención de poliamidas que disponen de una proporción no equimolar de los grupos terminales existentes (grupos terminales amino y carboxilo), el índice de remonomerización durante la extrusión o durante la fusión, la reducción asociada a esto de la viscosidad, en particular de calidades de poliamida de alta viscosidad así como el contenido de monómeros regenerados en el artículo terminado tal como láminas, monofilamentos, fibras o alfombras.

- 50 La reducción del número de grupos terminales amino resulta, además, ventajosa para fibras teñidas en masa líquida, reduciéndose claramente la vulnerabilidad a manchas, por ejemplo, de alfombras producidas a partir de esto.

El procedimiento de acuerdo con la invención para el tratamiento de las poliamidas durante la condensación posterior en fase sólida, por regla general, apenas tiene o no tiene efectos negativos sobre el tiempo necesario de permanencia de los granulados en el paso de condensación posterior. Por regla general se observa, por el contrario, sorprendentemente incluso una aceleración.

- 55 A partir de la poliamida producida de acuerdo con la invención se pueden producir los más diversos artículos. A los ejemplos no limitantes de tales artículos pertenecen láminas, monofilamentos, fibras, hilos, productos textiles planos y similares.

Las láminas para envases flexibles de poliamidas tales como poliamida 6 y poliamida 666 se pueden producir mediante extrusión en masa fundida como láminas planas (a través de tobera de ranura ancha) y como láminas de soplado (a través de toberas anulares), actuando, dependiendo del tamaño de la instalación y del rendimiento, elevadas fuerzas de cizalla sobre la masa fundida de poliamida. Esta, a causa de las elevadas viscosidades empleadas de forma preferente (RV 3,3 - 5,0), es esencialmente más sensible frente al retroceso del equilibrio entre el monómero y el polímero así como la degradación térmica. En ambos casos se produce la formación del monómero épsilon-aminocaprolactama que escapa al entorno en forma de gas o precipita como incrustaciones en las partes enfriadas de la instalación. A pesar de sistemas de aspiración altamente desarrollados, en particular en instalaciones de lámina plana, se producen incrustaciones en toberas o rodillos de enfriamiento que, después de un tiempo en servicio definido, causan impurezas en la lámina producida y conducen a paradas de limpieza. Estas paradas de limpieza interrumpen la fabricación de la lámina y conducen a un rendimiento insatisfactorio en el producto final.

La degradación térmica de poliamidas de alta viscosidad, además, conduce a una reducción de las longitudes promedio de cadena, lo que se puede comprobar mediante la viscosidad relativa con técnica de medición. Este proceso se intensifica en caso de condiciones más agresivas de procesamiento tales como, por ejemplo, mayores temperaturas de procesamiento y, por tanto, limita el rendimiento de instalaciones para la producción, por ejemplo, de láminas.

En caso del empleo de poliamidas producidas de acuerdo con la invención se puede reducir la degradación térmica hasta cadenas de polímero acortadas o viscosidades menores, reducirse la reformación de monómero así como, asociado a esto, reducirse la cantidad de las paradas de limpieza y mejorarse, por tanto, el rendimiento.

Estable al procesamiento significa, en el contexto de la presente invención, un comportamiento esencialmente más robusto durante el procesamiento en masa fundida hasta dar, por ejemplo, láminas, monofilamentos, fibras u otros productos, que se caracteriza por una degradación reducida de la viscosidad así como una menor reformación y liberación del monómero caprolactama, incluso en condiciones más agresivas de procesamiento.

Parte experimental/ejemplos

Ejemplo 1

(Influencia de la humedad de nitrógeno sobre la policondensación en fase sólida sin aditivos)

El reactor de policondensación en fase sólida estaba compuesto de un recipiente de acero cilíndrico de doble pared con una longitud de 1000 mm y un diámetro interno de 100 mm y una camisa con termostato. El tubo estaba asentado sobre un cono que estaba unido a un tubo refrigerado con agua. El tubo refrigerante condujo el granulado hasta directamente por encima del husillo de un transportador de husillo de descarga. Sobre el reactor estaba dispuesta una compuerta con dos válvulas de bola, a través de la cual se introdujo el granulado.

El reactor estaba equipado con distintos suministros de gas. El suministro de gas principal se suministró al tubo abajo (en el cono). Al suministro de gas pertenecían un aparato de medición de paso para el volumen de gas así como tres cambiadores de calor que calentaban el gas suministrado a la temperatura deseada. Delante de los cambiadores de calor se suministró a la corriente de gas las sustancias adicionales (agua y agente de cierre) a través de bombas de HPLC, que introdujeron las cantidades deseadas. El gas suministrado se distribuyó en el granulado a través de un tubo perforado.

Como granulado de polímero se empleó un granulado de PA 6 ya extraído con el índice de viscosidad 152 ml/g.

El reactor se cargó hasta el nivel de carga necesario y se marcó la cantidad (6 kg). La alimentación de gas (nitrógeno con distintas concentraciones de agua) se inició. Después de alcanzar la temperatura de reacción se añadieron 350 g de granulado y se descargaron con un ritmo de dos horas para conseguir un tiempo de permanencia promedio de 27 h en el tubo. Después de un tiempo de funcionamiento de 4 días se extrajeron y analizaron las muestras.

La Tabla 1 muestra los índices de viscosidad después de 27 h de condensación posterior en fase sólida a 165 °C y 173 °C con tratamiento con nitrógeno con distinta humedad.

Tabla 1

Temperatura	Humedad	Nitrógeno (abajo)	Nitrógeno (centro)	Índice de viscosidad
[°C]	[%]	[Nm ³ /h]	[Nm ³ /h]	[ml/g]
-	-	-	-	152

(continuación)

Temperatura	Humedad	Nitrógeno (abajo)	Nitrógeno (centro)	Índice de viscosidad
[°C]	[%]	[Nm ³ /h]	[Nm ³ /h]	[ml/g]
165	0	0,19	0,38	232
165	1,3	0,19	0,38	230
165	6,2	0,19	0,38	220
173	0	0,19	0,38	255
173	6,2	0,19	0,38	246

Ejemplo 2

Modificación en fase gas durante la etapa D) condensación posterior en fase sólida con distintos ácidos y derivados de ácidos (forma de proceder discontinua: proceso intermitente, mezclas de agua/aditivo)

6250 g de granulado de poliamida se pre-secaron a lo largo de 9 h a 140 °C y se cargaron en el reactor, se calentaron a 173 °C y se enjuagaron con 2000 l/h de nitrógeno. Después de alcanzar la temperatura se añadió mediante mezcla a la corriente de nitrógeno (300 N l/h) una corriente de vapor que contenía del 1 al 10 % en peso de ácido, anhídrido de ácido, lactona o amina (caudal 13,5 g/h). Para la generación de esta corriente de vapor se añadió mediante dosificación (84 g/h) una solución del 1 al 10 % en peso de ácido, anhídrido de ácido, lactona o amina con una bomba de HPLC a través de un cambiador de calor. El ensayo transcurrió durante 30 h, descargándose una muestra de 1 kg cada 10 h. Antes de cada toma de muestras se descargaron, para garantizar la homogeneidad de la muestra, 500 g de material.

Los resultados para una serie de distintos ácidos, anhídridos de ácido, lactonas y aminas están resumidos en la Tabla 2:

Tabla 2

Aditivo	Aditivo (% en peso)**	IV (ml/g)	d(IV) (ml/g)	Monómero (%)	Δ % Monómero
Sin	0	202	-	0,165	-
Ácido fórmico	5	179	-11,39 %	0,13	-21,20 %
Ácido propiónico	5	203	0,5 %	0,15	-9,10 %
Ácido fosfórico	1	206	2,0 %	0,14	-15,50 %
Dietiléster de ácido fosfórico	5	203	0,5 %	0,15	-9,10 %
DTPMP *	1	200	-1,0 %	0,17	3,00 %
DTPMP *	2	184	-8,9 %	0,16	-3,03 %
Caprolactona	5	189	-6,43 %	0,14	-9,10 %
* = ácido dietilentriamin-penta(metilenfosfónico) (DTPMP), ** = porcentaje en peso de los aditivos empleados en una solución acuosa					

Ejemplo 3

Modificación en fase gas con distintos ácidos y derivados de ácidos (forma de proceder continua, mezclas de agua/aditivo)

Los aditivos empleados se disolvieron en agua. Las concentraciones empleadas de las soluciones acuosas se encuentran en la columna 2 de las Tablas 3 y 4. Antes de la adición a un condensador posterior en fase sólida continuo (altura: 1 metro; diámetro: 0,1 metros; paso de granulado: 0,15 kg/h) se mezclaron las soluciones acuosas con el 4 % en volumen de gas portador nitrógeno. Esta mezcla de aditivo/agua/N₂ se suministró a la corriente caliente de nitrógeno (220 °C) y, dependiendo de la disposición del ensayo, se dosificó en distintos lugares de adición. Toda la cantidad de nitrógeno (0,366 N m³/h a 20 °C y 0,35 MPa (3,5 bar)) se dosificó en el 15 % (0,0549 N

m³/h) después de aproximadamente 1/3 de la longitud del procedimiento desde el extremo superior de la cabeza de tubo a la condensación posterior en fase sólida así como en el 85 % (0,23113 N m³/h) en el extremo del tubo. El paso del nitrógeno cargado con aditivos ascendió a 0,554 N m³/kg PA 6 a 170 °C y 0,1 MPa (1 bar) de presión normal, la cantidad de agua aportada, a 15,566 g/h. En caso de aditivos de ensayo indicados con “-M” (columna 1, Tablas 3 y 4) se dosificó solución de aditivo/agua en el punto superior de adición (1/3 de la longitud del procedimiento, tal como se ha descrito).

Los ensayos se llevaron a cabo de forma continua a 167 °C en el condensador posterior en fase sólida, manteniéndose constante el tiempo de permanencia del granulado con 34 h. Se pueden obtener diferencias en los índices de viscosidad (IV) resultantes así como los contenidos de monómeros de la Tabla 3. En los ensayos se observaron concentraciones de aditivos de 100 ppm de aditivo/kg de PA 6 a 10.000 ppm/kg de PA 6, habiendo resultado particularmente adecuado el intervalo entre 100 ppm de aditivo/kg de PA 6 y 2000 ppm/kg de PA 6.

Los resultados de una serie de distintos ácidos, anhídridos de ácido, lactonas y aminas están resumidos en la Tabla 3

Tabla 3

Aditivo	Aditivo (% en peso)	IV (ml/g)	d(IV) (ml/g)	Monómero (%)	Δ % Monómero
Sin (B36)	0	215	-	0,35	-
Ácido fórmico	2	216	0,47 %	0,14	-60,00 %
Ácido fórmico	5	176	-18,14 %	0,13	-62,86 %
Ácido fórmico - M*	2	221	2,79 %	0,25	-28,57 %
Ácido propiónico	5	226,7	5,44 %	0,16	-54,29 %
Ácido propiónico - M*	5	236	9,77 %	0,18	-48,57 %
DTPMP	0,5	224,3	4,33 %	0,18	-48,57 %
DTPMP	1	206,7	-3,86 %	0,2	-42,86 %
DTPMP - M*	1	241	12,09 %	0,15	-57,14 %
Propilamina	5	235,3	9,44 %	0,21	-40,00 %
* = lugar de adición en el “centro”, significa aproximadamente 1/3 de longitud de procedimiento por debajo de la cabeza del tubo de condensación posterior en fase sólida					

Ejemplo 4

Modificación en fase gas con distintos ácidos y derivados de ácidos (forma de proceder continua, nebulización con ultrasonidos de soluciones acuosas de aditivos no volátiles)

Para los ensayos de nebulización se empleó un nebulizador por ultrasonidos Megasonic Sonosys de la empresa Sonosys Ultraschallsysteme GmbH, Neuenburg, Alemania. Las mezclas de aditivo/agua se prepararon de forma análoga al Ejemplo 3. La nebulización se realizó en el intervalo de 400 kHz a 3 MHz a temperatura ambiente. La mezcla nebulizada se enriqueció asimismo con el 4 % en volumen de nitrógeno y se alimentó al circuito de nitrógeno caliente (220 °C) en la posición M descrita en el Ejemplo 3.

La estructura de ensayo del condensador posterior en fase sólida continuo así como todos los parámetros de funcionamiento empleados se corresponden con los mencionados en el Ejemplo 3.

Los resultados de una serie de distintos ácidos, anhídridos de ácido, lactonas y aminas están resumidos en la Tabla 4

Tabla 4

Aditivo	Aditivo (% en peso)	IV (ml/g)	d(IV) (ml/g)	Monómero (%)	Δ % Monómero
Sin	0	215	-	0,35	-
0,1 % de H ₃ PO ₄ *-M	1**	296,4	42 %	0,14	-60 %
0,1 % de ácido propiónico-M	1	234,7	12 %	0,17	-51 %
0,2 % de ácido propiónico-M	2	243,8	17 %	0,15	-57 %
0,025 % de DTPMP-M	0,25	254,5	22 %	0,15	-57 %
0,00625 % de DTPMP-M	0,125	237	13 %	0,23	-34 %
* = 0,1 % de H ₃ PO ₄ = concentración de aditivo / kg de PA 6					
** = concentración de la solución acuosa empleada					

Ejemplo 5

Estabilidad al procesamiento de la poliamida modificada en los Ejemplos 3 y 4 durante la extrusión hasta dar láminas planas

En una instalación de láminas planas (Barmag 90 mm extrusora de un husillo, 25D longitud de procedimiento + tobera de ranura ancha, 40 kg/h de rendimiento) se prepararon láminas monocapa de 50 μm de PA 6 (temperatura de masa fundida 280 °C, tiempo de permanencia de masa fundida 8 min). La masa fundida plastificada se llevó a un rodillo de enfriamiento refrigerado (20 °C) y se enrollaron las láminas. En muestras de las láminas producidas se estableció mediante HPLC la composición del extracto, en particular el contenido absoluto de caprolactama.

En las Tablas 5 y 6 están resumidos los resultados.

La Tabla 5 contiene, para esto, los índices de viscosidad (IV) así como la proporción de monómero residual medida (%) incluyendo las respectivas diferencias de la modificación en fase gas en el procedimiento continuo, la Tabla 6 las mismas informaciones para el procedimiento de nebulización en el procedimiento continuo.

Tabla 5

Aditivo	Aditivo (% en peso)	IV (ml/g)	d(IV) (ml/g)	Monómero (%)	Δ % Monómero
Sin (B36)	0	217	-	0,41	-
Ácido fórmico	2	214	-3	0,23	-43,90 %
Ácido fórmico	5	165	-52	0,16	-60,98 %
Ácido fórmico - M	2	210	-7	0,36	-12,20 %
Ácido propiónico	5	223	6	0,32	-21,95 %
Ácido propiónico - M	5	213		0,33	-19,51 %
DTPMP	0,5	226	9	0,33	-19,51 %
DTPMP	1	195	-22	0,36	-12,20 %
DTPMP - M	1	233	16	0,25	-39,02 %
Propilamina	5	221	4	0,30	-26,83 %

Tabla 6

Aditivo	Aditivo (% en peso)	IV (ml/g)	d(IV) (ml/g)	Monómero (%)	Δ % Monómero
Sin	0	209	-	0,42	-
0,1 % de H ₃ PO ₄	1	279	33 %	0,27	-36 %
0,1 % de ácido propiónico	1	230	10 %	0,24	-43 %
0,2 % de ácido propiónico	2	232	11 %	0,23	-45 %
0,025 % de DTPMP	0,25	231	11 %	0,25	-40 %
0,00625 % de DTPMP	0,0625	227	9 %	0,29	-31 %

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de poliamidas estables al procesamiento, **caracterizado porque** se trata la poliamida durante la condensación posterior en fase sólida con un gas, el gas inerte y agua y
 - 5 a) ácido o anhídrido o lactona o sus mezclas o
 - b) amoníaco o amina o sus mezclas

a una temperatura de 130 a 200 °C y una presión de 0,001 a 1 MPa (de 0,01 a 10 bar), nebulizándose el gas empleado que contiene una mezcla de los componentes a) o b) no volátiles en vapor de agua con agua y el gas inerte mediante ultrasonidos en el intervalo de 25 kHz a 3 MHz o calentándose una mezcla de los componentes a) o b) no volátiles en vapor de agua con agua y el gas inerte a una temperatura en el
- 10 a una temperatura de 100 a 300 °C.
2. Procedimiento para la preparación de poliamida estable al procesamiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** se emplea del 0,001 al 10 % en peso de ácido o anhídrido o lactona o sus mezclas o amoníaco o amina o sus mezclas en relación con la poliamida.
3. Procedimiento para la preparación de poliamida estable al procesamiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** se añade el agua
 - 15 a. a la mezcla de gas inerte y ácido o anhídrido o lactona o sus mezclas o amoníaco o amina o sus mezclas o
 - b. al gas inerte o
 - c. en forma de ácido acuoso o anhídrido o lactona o sus mezclas o amoníaco acuoso o amina o sus mezclas.
4. Procedimiento para la preparación de poliamida estable al procesamiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** se calienta un ácido o anhídrido o lactona o sus mezclas o amoníaco o amina o sus mezclas, volátil en vapor de agua, directamente con la mezcla de gas inerte/agua y se conducen al condensador posterior.
5. Procedimiento para la preparación de poliamida estable al procesamiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** se distribuye un ácido o anhídrido o lactona o sus mezclas o amina o sus mezclas, no volátil en vapor de agua, con ayuda de un nebulizador de ultrasonidos en el intervalo de 25 kHz a 3 MHz como gotas finas en agua y esta mezcla se conduce al gas inerte así como, a continuación, al condensador posterior en fase sólida.
6. Procedimiento para la preparación de poliamida estable al procesamiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el gas contiene del 0,001 al 20 % en peso de agua.
7. Procedimiento para la preparación de poliamida estable al procesamiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** como gas inerte se emplea nitrógeno o argón.
8. Procedimiento para la preparación de poliamida estable al procesamiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** como ácido se emplea ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico o sus mezclas.
9. Procedimiento para la preparación de poliamida estable al procesamiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** como ácido se emplea ácido fosfórico o mezclas de ácido fosfórico y ácido fórmico o ácido propiónico.
10. Procedimiento para la preparación de poliamida estable al procesamiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** como ácido se emplea ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico) (DTPMP) o mezclas de DTPMP con ácido fosfórico y/o ácido fórmico así como ácido propiónico.
11. Procedimiento para la preparación de poliamida estable al procesamiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** como anhídrido se emplea anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido glutárico, anhídrido de ácido maleico o anhídrido de ácido ftálico.
12. Procedimiento para la preparación de poliamida estable al procesamiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** como lactona se emplea butirolactona, valerolactona y caprolactona.
13. Uso de las poliamidas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12 para pellas y granulados que contienen o que están compuestos por poliamida para la producción de láminas, monofilamentos o fibras.