



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(21) PI 0922523-4 A2**



**(22) Data do Depósito: 09/12/2009**

**(43) Data da Publicação Nacional: 28/07/2020**

**(54) Título:** "PROCESSO PARA PREPARAR CONTINUAMENTE COPOLIAMIDAS A PARTIR DE LACTAMAS E SAIS DE DIAMINAS E ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS".

**(51) Int. Cl.:** C08G 69/36; B01D 1/02.

**(30) Prioridade Unionista:** 12/12/2008 EP 08171542.7.

**(71) Depositante(es):** BASF SE.

**(72) Inventor(es):** CHRISTOPH PLACHETTA; REINHARD LANG; ACHIM GERSTLAUER; TOMAS SAUER; JENS BECKER.

**(86) Pedido PCT:** PCT EP2009066692 de 09/12/2009

**(87) Publicação PCT:** WO 2010/066769 de 17/06/2010

**(85) Data da Fase Nacional:** 10/06/2011

**(57) Resumo:** PROCESSO PARA PREPARAR CONTINUAMENTE COPOLIAMIDAS A PARTIR DE LACTAMAS E SAIS DE DIAMINAS E ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS Um processo para preparar continuamente copoliamidas partindo de lactamas e sais de diaminas e ácidos dicarboxílicos, em que as lactamas são passadas juntamente com os sais de diaminas e ácidos dicarboxílicos do topo em direção descendente através de um tubo vertical para polimerização a temperaturas para formação de poliamida, é caracterizado pelo fato de que a) uma solução aquosa de lactamas é misturada intensivamente com sais de diaminas e ácidos dicarboxílicos sob pressão elevada que pe maior do que a pressão de vapor da mistura que se forma em uma aparelhagem de mistura a uma temperatura de 80 até 300 °C, b) a mistura assim obtida é fornecida a um evaporador de tubo helicoidal aquecido em que se formam uma fase líquida e uma fase de vapor a uma temperatura de desde 140 até 300 °C, uma corrente de vapor e/ou de gás inerte opcionalmente sendo introduzida na mistura a montante do tubo helicoidal, c) a fase de vapor formada no estágio g) é removida da fase líquida e separada em uma coluna em vapor d'água e um componentes orgânicos que compreendem diaminas, ácidos dicarboxílicos e (...).

“PROCESSO PARA PREPARAR CONTINUAMENTE COPOLIAMIDAS A PARTIR DE LACTAMAS E SAIS DE DIAMINAS E ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS”

A patente DD 110 507 divulga um processo para preparar copoliamidas partindo de lactamas e sais de diaminas e ácidos dicarboxílicos, por exemplo, sal de AH, em que caprolactama, sal de AH e água são fornecidos a um tubo VK (tubo vertical para condensação) pelo topo e a copoliamida correspondente é retirada na seção inferior. O processo possui a desvantagem de que a diamina também é descarregada com os vapores que escapam pelo topo do tubo VK e é perdida. O processo também possui a desvantagem de que a água liberada com a solução de sal de AH fornecida impede consideravelmente um regime de temperatura precisa no topo do tubo VK.

Evitando estas desvantagens, a EP-A-0 393 546 descreve um processo contínuo para preparar copoliamidas partindo de caprolactama e sais de diaminas e ácidos dicarboxílicos, em que a caprolactama juntamente com os compostos que formam a poliamida constituídos de ácidos dicarboxílicos e diaminas é passada pelo topo em direção descendente através de um tubo vertical para polimerização a temperaturas de formação de poliamida sob pressão elevada com evaporação simultânea de água por meio de uma zona de condensação tubular preliminar. Isto forma uma fase de vapor e um pré-polímero a uma temperatura acima do ponto de fusão acima do ponto de fusão do pré-polímero. A fase de vapor é separada da massa fundida do pré-polímero e conduzida para uma coluna em que vapor d'água e uma solução aquosa de diamina são separadas e a solução aquosa que compreende as diaminas é reciclada para a polimerização. Subsequentemente, a mistura fundida de pré polímero é misturada com caprolactama fundida e a mistura de pré polímero e caprolactama é passada do topo em direção descendente através de um tubo vertical para polimerização, para assim obter uma copoliamida.

A desvantagem deste processo é que o pré polímero proveniente da zona preliminar de condensação já consiste em blocos de diaminas condensadas de baixo peso molecular e ácidos dicarboxílicos, que também permanecem ainda como blocos na polimerização subsequente com caprolactama. Não ocorre uma melhor distribuição desordenada dos componentes. Desse modo é necessário mais sal formado partindo de diaminas e ácidos dicarboxílicos para chegar ao ponto de fusão desejado do co-polímero. Além disso, os co-polímeros assim preparados têm uma maior tendência a se tornarem descorados.

É, portanto um objetivo da presente invenção fornecer um processo contínuo para preparar copoliamidas partindo de lactamas (especialmente de caprolactama) e sais de diaminas e ácidos dicarboxílicos, em que a distribuição desordenada das unidades de monômero é melhorada.

Este objetivo é atingido por um processo para preparar continuamente copoliamidas partindo de lactamas e sais de diaminas e ácidos dicarboxílicos, em que as lactamas juntamente com os sais de diaminas e ácidos dicarboxílicos são passados do topo na direção descendente através de um tubo vertical para polimerização às temperaturas de formação de poliamida, que compreende

a) a mistura intensiva de uma solução aquosa de lactamas com sais de diaminas e ácidos dicarboxílicos sob pressão elevada que é maior do que a pressão de vapor da mistura que surge em uma aparelhagem para mistura a uma temperatura de desde 80 até 300 °C,

b) alimentação da mistura assim obtida para um evaporador aquecido com tubo helicoidal em que se formam uma fase líquida e uma fase de vapor a uma temperatura de desde 140 até 300 °C, uma corrente de vapor d'água e/ou de gás inerte também sendo introduzida na mistura se apropriado a montante do tubo helicoidal,

c) remoção da fase de vapor formada no estágio b) da fase

líquida e separação da mesma em uma coluna em vapor d'água e em seus componentes orgânicos que compreendem diaminas, ácidos dicarboxílicos e lactamas e reciclagem dos componentes orgânicos para a polimerização

- d) passagem da fase líquida do tubo helicoidal do estágio b) 5  
misturada com os componentes orgânicos do estágio c) do topo em direção descendente através de um tubo vertical para polimerização às temperaturas de formação de poliamida para obter uma copoliamida.

O processo de acordo com a invenção possui a vantagem de que ela fornece copoliamidas cujas unidades de co-monômero são distribuídas 10  
significativamente mais aleatoriamente na cadeia do polímero do que é possível pelos processos conhecidos. Isto permite que a proporção de sais de diaminas e ácidos dicarboxílicos seja reduzida em comparação com os processos convencionais. Além disso, o novo processo tem a vantagem de que as copoliamidas assim preparadas são notáveis para as propriedades 15  
melhoradas do produto (por exemplo, cor menos intrínseca).

O uso de evaporadores de tubo helicoidal na preparação e no processamento dos polímeros é por si conhecido. A WO 2008/049786 descreve o uso de evaporadores de tubo helicoidal na preparação de poliamidas. Os evaporadores de tubo helicoidal são usados para concentrar 20  
soluções aquosas de extrato proveniente da extração de poliamidas baseadas em nylon-6.

A EP-B-1 113 848 refere-se um processo para concentrar as soluções de polímero de polímeros termoplásticos. Neste processo as soluções de polímero com um teor de polímero de desde 5 a 20 % em peso são 25  
concentradas em uma sequência de evaporadores de tubo em serpentina com trocadores de calor de feixe de tubos a jusante com um separador a jusante.

A EP-B-1 173 264 refere-se a um processo e a uma aparelhagem para concentrar soluções de polímero de polímeros termoplásticos. Uma solução de polímero com um teor de polímero de desde

5 até 20 % em peso é similarmente concentrada em uma sequência de evaporadores de tubo em serpentina com um separador a jusante e trocador de calor de feixe de tubos subsequente com um separador a jusante.

5 A EP-B-1 007 582 refere-se a processos para preparar pré polímeros de poliamida em que uma pré polimerização é realizada na presença de uma fase de vapor em escoamento.

De acordo com a invenção, os componentes lactama usados são de preferência aqueles que possuem de 6 a 12 elementos no anel, por exemplo, valerolactama, caprolactama, enantolactama, caprilactama ou  
10 laurilactama, de preferência caprolactama e misturas das mesmas.

De acordo com a invenção, os componentes copoliamida usados são sais de preferência de quantidades equimolares de diaminas e ácidos dicarboxílicos em solução aquosa. As diaminas preferidas têm a fórmula 1



em que  $\text{R}_1$  representa um radical alquilenos que possui de 4 a 16 átomos de carbono, especialmente de 4 a 8 átomos de carbono, que pode ter um radical cicloalquilenos ou um radical 1, 3- ou 1, 4-fenilenos. Os compostos adequados são, por exemplo, 1, 4-diaminobutano, hexametenodiamina, octametenodiamina, decametenodiamina ou 1, 3-  
20 fenilenodiamina ou 1, 4- fenilenodiamina. Um significado industrial em particular foi ganho pelas de fórmula 1 em que  $\text{R}_1$  representa um radical alquilenos de cadeia reta que possui de 4 a 8 átomos de carbono. Um significado industrial em particular foi ganho pela hexametenodiamina.

25 Os ácidos dicarboxílicos preferidos possuem a fórmula II



em que  $\text{R}_2$  representa um radical alquilenos que possui de 4 a 12 átomos de carbono, especialmente de 4 a 8 átomos de carbono e pode ter um radical cicloalquilenos ou é um radical 1, 3 ou 1, 4-fenilenos. Os ácidos

dicarboxílicos adequados são, por exemplo, ácido adípico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido subérico, ácido dodecanodióico ou ácido tereftálico ou ácido isoftálico. Particular preferência é dada a ácido adípico, ácido dodecanodióico, ácido tereftálico e ácido isoftálico. Um significado industrial em particular foi ganho por sais de ácido adípico/ hexametenodiamina, ácido tereftálico / hexametenodiamina e ácido isoftálico /hexametenodiamina, ácido sebácico/hexametenodiamina e ácido dodecanodióico /hexametenodiamina ou então misturas de dois ou mais destes sais.

No processo de acordo com a invenção é possível usar quantidades equimolares de diaminas e ácidos dicarboxílicos. Se desejado, também é possível trabalhar com um excesso de diaminas ou de ácidos dicarboxílicos. Frequentemente, é empregado um pequeno excesso de diaminas, pois estas são mais voláteis do que os ácidos dicarboxílicos e as perdas de diaminas podem ocorrer durante o processo. A separação da fase de vapor a jusante do tubo helicoidal e a reciclagem dos componentes orgânicos para a polimerização permitem, de acordo com a invenção, que as perdas de monômero sejam evitadas substancialmente. Isto é porque é dada preferência ao processamento em uma faixa aproximadamente estequiométrica de diaminas e ácidos dicarboxílicos. Desvios de aproximadamente 5 %, de preferência de aproximadamente 2,5 %, especialmente de aproximadamente 1 %, da estequiometria são possíveis de acordo com a invenção.

É dada de preferência ao uso de diaminas e de ácidos dicarboxílicos em quantidades equimolares. As soluções aquosas usadas geralmente possuem um teor de desde 30 até 70 % em peso, especialmente de 50 a 65 % em peso, dos sais mencionados. As soluções aquosas geralmente possuem um pH de 7,7 a 20 °C. Vantajosamente, os materiais de partida são soluções aquosas que possuem uma temperatura de desde 80 até 100 °C.

Vantajosamente, além dos sais de diaminas e de ácidos dicarboxílicos, é usada lactama, especialmente caprolactama. Também é

possível que seja usada uma solução aquosa de (capro) lactama, que compreende, por exemplo, desde 60 até 90 % em peso de (capro) lactama e foi obtida por extração da copoliamida obtida com água e concentração do extrato aquoso, de preferência com adição de desde 0,5 até 2 vezes a  
5 quantidade de lactama fresca, baseada em extrato de lactama. Uma solução adequada é obtida, por exemplo, pelo processo descrito na DE-A 25 01 348. A quantidade de sais de diaminas e ácidos dicarboxílicos é, baseada na quantidade total de monômero, de preferência desde 0,2 até 40 % em mol, mais preferivelmente desde 0,5 até 20 % em mol.

10 De acordo com a invenção, no estágio a), uma solução aquosa é misturada intensivamente com sais de diaminas e ácidos dicarboxílicos sob pressão elevada que seja maior do que a pressão de vapor da mistura que surge, em uma aparelhagem de mistura a uma temperatura de desde 80 até 300 °C, de preferência de 130 a 200 °C. É dada preferência ao uso de  
15 quantidades equimolares de diaminas e de ácidos dicarboxílicos. Entende-se por "pressão elevada" uma pressão que seja mais alta do que a pressão padrão e mais do que a pressão de vapor da mistura que surge. É dada preferência ao processamento dentro de uma faixa de pressão de desde 2,5 até 50 bar, de preferência de 5 a 20 bar. A aparelhagem para mistura pode ser  
20 selecionada de quaisquer aparelhagens para mistura adequadas, especialmente para líquidos. Estas aparelhagens são de preferência misturadores contínuos, especialmente misturadores estáticos. As peças internas do misturador podem ser selecionadas tal que ocorra uma mistura muito substancialmente homogênea dentro de um breve período de tempo na  
25 faixa da viscosidade das soluções de monômero.

Entende-se por mistura "intensiva" a mistura que leva a homogeneização substancial ou completa da mistura aquosa de monômero de partida.

De acordo com a invenção, uma solução aquosa de sais de

preferência de quantidades equimolares de diaminas e ácidos dicarboxílicos e lactam (s) é passada no estágio (b) sob pressão elevada com evaporação simultânea de água através de um evaporador com tubo helicoidal para formar uma fase de vapor e uma fase líquida. a solução aquosa de sais de quantidades equimolares de diaminas e ácidos dicarboxílicos e lactamas é pré misturada se apropriado em um misturador estático, de acordo com a composição de copolímero desejada, antes de esta ser introduzida no evaporador com tubo helicoidal. A temperatura no misturador estático de preferência precisaria estar entre 80 e 300 °C, de preferência de 130 a 200 °C.

Se apropriado, também é possível que o vapor d'água e/ou o gás inerte sejam introduzidos na mistura a montante do upstream tubo helicoidal. O gás inerte, por exemplo, é nitrogênio, dióxido de carbono ou argônio.

O evaporador com tubo helicoidal é de preferência um tubo com camisa em que um meio de aquecimento é conduzido dentro da camisa de aquecimento e serve para o controle da temperatura. Os tubos com camisa industriais que são usados de preferência de acordo com a invenção possuem um comprimento na faixa de desde 20 a 100 m, mais preferivelmente de 40 a 80 m, embora tendo um diâmetro interno de preferência de 10 a 150 mm, especialmente de 15 a 60 mm. O evaporador com tubo helicoidal provoca a evaporação de água na solução aquosa da invenção de sais de quantidades equimolares de diaminas e ácidos dicarboxílicos e lactamas, resultando em uma expansão em volume. Tipicamente, na região a jusante do evaporador com tubo helicoidal, há um fluxo de gás no cerne (vapor d'água), ao passo que está presente um filme na parede como uma fase líquida. Se necessário, na entrada ou no "topo" do tubo helicoidal, pode ser medido e introduzido um gás inerte, por exemplo, vapor d'água, N<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub> ou misturas gasosas que compreendam os mesmos, por exemplo, vapor d'água a 16 bar, para gerar ou para melhorar o fluxo no cerne. Isto pode ser necessário, por exemplo, quando



estiver presente água insuficiente na solução aquosa de sais de diaminas e quantidades equivalentes de ácido dicarboxílico e caprolactama, por exemplo, às concentrações totais dos componentes orgânicos acima de 98 %. O gás adicionado então serve como um gás carreador. No final do reator de tubo helicoidal, há tipicamente uma separação de fase entre a fase de vapor e a fase líquida. O fluxo no cerne do gás pode, por exemplo, baseado na área da seção transversal do tubo helicoidal, constituir uma proporção de área de desde 15 até 35 %, especialmente em torno de 25 %, enquanto que o filme da parede, isto é, a fase líquida, pode constituir de 65 a 85 %, especialmente em torno de 75 %, da área da seção transversal. No processo de acordo com a invenção, o evaporador com tubo helicoidal pode servir como uma válvula, pois uma alta pressão, por exemplo, de 5 a 20 bar, está presente na entrada do evaporador, ao passo que a pressão é aproximadamente atmosférica na saída do reator. A pressão é assim reduzida continuamente em todo o comprimento do tubo helicoidal. O evaporador com tubo helicoidal pode ser construído como descrito na WO 2008/049786.

Quando a mistura da reação passa através do evaporador com tubo helicoidal, uma temperatura de 140 a 300 °C, de preferência de 160 a 200 °C, vantajosamente de 175 a 195 °C, é estabelecida. Ao mesmo tempo, ocorre uma redução de pressão até de preferência em torno da pressão atmosférica (1 bar) e ocorre uma remoção de uma fase gasosa para obter a fase líquida. A descompressão da mistura da reação até em torno da pressão atmosférica é assim efetuada por passagem através do tubo helicoidal. A fase gasosa compreende predominantemente vapor d'água, que é separado dos constituintes orgânicos depois da passagem para fora do evaporador com tubo helicoidal. A fase de vapor pode ser removida, por exemplo, por meio de uma coluna, em cujo caso a coluna pode ser purgada com água.

A expressão "em torno da pressão atmosférica" descreve a pressão atmosférica (1 bar) com desvios de desde - 0,55 até + 1 bar,

especialmente  $\pm 0,55$  bar.

Para um modo de operação vantajoso do tubo helicoidal, os tempos de residência estão de preferência na faixa de 40 a 120 segundos. Quando forem empregados tempos de residência maiores do que de 3 a 10 minutos, o evaporador com tubo helicoidal é vantajosamente dotado de peças internas, tais como recheios aleatórios, anéis de Raschig ou Pall, especialmente anéis de malha de arame, para se conseguir uma grande área superficial.

De preferência, não ocorre reação química, de preferência, polimerização no evaporador com tubo helicoidal, porém apenas ocorre uma separação em vapor/ fase gasosa e fase líquida. É dada preferência á remoção de água da mistura na forma vaporosa.

A mistura bifásica de fase de vapor e fase líquida que sai do tubo helicoidal, que consiste em sais de quantidades equimolares de diaminas e ácidos dicarboxílicos e lactamas ou que compreendem os mesmos, é subsequentemente separada. A separação de modo geral se processa por si de acordo com a base das diferenças físicas em um recipiente. Vantajosamente, a mistura bifásica de fase de vapor e fase líquida é passada para o espaço de vapor no topo da zona de polimerização tubular do tubo vertical para polimerização (tubo VK) e a separação é realizada naquele local.

A fase vapor obtida é vantajosamente separada em uma coluna em vapor d'água, diamina, ácido dicarboxílico e caprolactama e todos os componentes orgânicos são reciclados para a polimerização, de preferência para o estágio d). A fase de vapor é vantajosamente separada em uma coluna com retificação. As colunas adequadas são, por exemplo, colunas com recheio aleatório, colunas com recheio estruturado ou bandeja com borbulhador, bandeja com válvula ou colunas com bandeja com peneira, com 5 a 15 pratos teóricos. A coluna é operada apropriadamente sob condições idênticas àquelas na separação de fase de vapor e fase líquida, por exemplo, de 0,55 a 2.5 bar

absoluto ou sob a pressão da zona de polimerização. Vantajosamente, de 0,51 a 0,55 litro de água por kg de vapor d'água é introduzido no topo da coluna, para melhorar o efeito da separação. O fluxo de saída da coluna obtido é uma fase líquida que compreende de ou que consiste em diaminas, ácidos dicarboxílicos e lactamas. O vapor d'água é obtido no topo da coluna.

Se, no modo de operação preferido, a separação for realizada no topo do tubo VK; a fase líquida que compreende de ou que consiste em diaminas, ácidos dicarboxílicos e lactamas é retornada para o topo do tubo VK.

A fase orgânica proveniente do tubo helicoidal, que compreende de ou que consiste em sais de diaminas e (aproximadamente) quantidades equivalentes de ácidos dicarboxílicos e lactamas e o refluxo da coluna de separação, são de preferência misturados por agitação no topo do tubo vertical para polimerização (tubo VK).

Subsequentemente, a mistura proveniente do topo do tubo VK é passada do topo em direção descendente através de um tubo vertical para polimerização (tubo VK) às temperaturas de formação de poliamida e é obtida uma copoliamida. Na terça parte superior do tubo de polimerização, geralmente é mantida uma temperatura de preferência de desde 250 até 285°C, especialmente de 255 até 275 °C. Em todo o tubo de polimerização, a temperatura da massa fundida é controlada de modo que seja obtida uma massa fundida de preferência a desde 240 a 260 °C na extremidade inferior. O tempo de residência no tubo de polimerização é de preferência de 8 a 24 horas. A copoliamida assim obtida de preferência tem uma viscosidade relativa de desde 2,0 até 3,0 e um teor de produtos que podem ser extraídos da água de desde 3,5 até 12 % em peso, especialmente de desde 5 até 11 % em peso. A massa fundida de copoliamida assim obtida é geralmente moldada em extrusados, solidificada e granulada ou granulada diretamente por meio de granulação debaixo d'água em uma corrente de água em escoamento.

Processos adequados são conhecidos dos peritos na técnica.

O grânulo assim obtido pode então ser extraído continuamente em contracorrente com água a uma temperatura de preferência de desde 80 até 120 °C. O extrato aquoso assim obtido é vantajosamente concentrado depois da adição de desde 0,55 até 2 vezes a quantidade de caprolactama nova, baseada em extrato de caprolactama. Um exemplo de um processo adequado está descrito na DE-A 25 01 348.

Em geral, a copoliâmida extraída é subsequentemente seca. Vantajosamente, isto envolve aquecimento da mesma usando gases inertes tal como nitrogênio ou vapor d'água super aquecido como um transportador de calor em contra corrente até a viscosidade desejada, por exemplo, a uma temperatura de desde 150 até 185 °C.

As copoliâmidas que podem ser obtidas pelo processo da invenção geralmente possuem de 60 a 99 % em peso, especialmente de 70 a 98 % em peso, de unidades de nylon-6 e são adequadas para a produção de peças moldadas por moldagem por injeção ou por extrusão e também, para a produção de filamentos, fibras e filmes.

A invenção é ilustrada em detalhe aqui a seguir com referência aos exemplos.

Exemplos:

Exemplo 1

Copoliâmidas compostas de unidades de nylon-6 e de nylon-6,6 são preparadas em uma sequência do processo que processa desde 62 % em peso de solução aquosa de sal de AH e caprolactama.

A solução aquosa de sal de AH é aquecida até 95 °C e misturada com a caprolactama, que foi aquecida separadamente até 200 °C, em um misturador estático. A mistura é conduzida a uma pressão de aproximadamente 9 bar e a uma temperatura de em torno de 180 °C através de uma válvula de controle de pressão em um evaporador com tubo

helicoidal. Ao mesmo tempo, vapor d'água é medido e introduzido na entrada do evaporador com tubo helicoidal. A pressão na entrada do evaporador de tubo helicoidal é de aproximadamente 5 bar. O vapor d'água é introduzido para fornecer energia à mistura de monômero e para insuflar a mistura através do tubo helicoidal a jusante. O evaporador com tubo helicoidal é um tubo com camisa no qual um meio de aquecimento é conduzido dentro da camisa de aquecimento e serve para o controle da temperatura. O comprimento está na faixa de 20 a 100 m e o diâmetro interno é de preferência de 15 a 60 mm. O tubo do evaporador está disposto na forma de um parafuso ou de uma hélice.

O evaporador com tubo helicoidal provoca a evaporação da água na mistura aquosa, resultando em uma expansão em volume. Ao mesmo tempo, a pressão é reduzida continuamente no evaporador com tubo helicoidal. Altas vazões estão presente no evaporador com tubo helicoidal, pois se forma uma grande quantidade de vapor d'água. A formação de uma grande quantidade de vapor d'água leva a tempos de residência muito curtos e à auto-limpeza do tubo helicoidal. A mistura que sai do evaporador com tubo helicoidal a uma temperatura de 195 °C em torno da pressão atmosférica é alimentada no topo de um tubo VK. No topo do tubo VK, a temperatura é de aproximadamente 258 °C. A fase de vapor é removida pelo topo do tubo VK por meio de uma coluna e descarregada depois da condensação. A mistura de monômero que resta passa através do tubo VK, que é aquecido em segmentos, a temperatura diminuindo desde a saída do tubo VK em estágios pelas temperaturas de 265 °C e aproximadamente 270 °C até aproximadamente 250 °C na saída do tubo VK. O tubo VK é operado no sistema de pressão hidrostática que é estabelecido. Na saída do tubo VK, é obtida uma massa fundida de nylon-6/6,6, que é alimentada por meio de uma bomba de descarga diretamente a uma granulação de extrusado ou granulação debaixo d'água com um estágio de extração subsequente e de novo secagem subsequente. A secagem é seguida de uma pós-condensação.

O tempo de residência no evaporador com tubo helicoidal está na faixa de minutos, ao passo que o tempo de residência no tubo VK é de aproximadamente 12 horas.

5 Não há reação no misturador estático e no tubo helicoidal. A reação para fornecer a poliamida não ocorre até dentro do tubo VK.

10 Em comparação com os evaporadores costumeiros tais como os evaporadores com feixe de tubos, o evaporador com tubo helicoidal permite uma mistura mais branda e a evaporação da água a baixa temperatura, tal que a carga térmica sobre a mistura de monômero seja reduzido.

15 Baseado nos monômeros totais, são usados 20 % em peso do sal AH ou menos. Uma vantagem do processo é obter, com uma menor proporção de nylon-6,6, o mesmo ponto de fusão que para a copoliamida preparada pelos processos costumeiros, como descrito, por exemplo, na EP-A-0 393 546 e ocorre menor amarelecimento. A diminuição no ponto de fusão no mesmo conteúdo de nylon-6,6 e a redução de amarelecimento são atribuídas a melhor distribuição aleatória das unidades de nylon-6,6 na copoliamida.

#### Exemplo 2

20 Em várias linhas de produção e de teste, foram preparados copolímeros de nylon-6/6,6 com diferentes viscosidades relativas. A pressão no tubo helicoidal era de 5 bar e a temperatura de 195 °C. O tempo de residência foi de aproximadamente um minuto. A polimerização tubo VK foi realizada a uma temperatura de desde 240 até 290 °C, uma pressão de 300 mbar e um  
25 tempo de residência de 12 horas. Para comparação, foram usados os parâmetros de operação descritos na EP-A-0 393 546. Os grupos terminais amino e os grupos terminais carboxila (AEG e CEG) foram determinados pelo método descrito na WO 95/01389, página 6 linha 35 até a página 7 linha 40,5. A viscosidade relativa (RV) foi determinada a uma temperatura de 25

°C e a uma concentração de 1 g de polímero por 100 ml em ácido sulfúrico a 96 % em peso.

A Tabela 1 a seguir apresenta as composições e as propriedades dos produtos. A comparação é de co-polímeros de nylon-6/6,6 com uma viscosidade relativa de  $RV = 3,3$  e  $RV = 4,0$ , que foram preparados pela tecnologia da invenção e pela tecnologia conhecida (ver EP 393 546). Para uma viscosidade relativa de  $RV = 3,3$ , o teor de nylon-6,6 foi ajustado de modo a dar origem a um ponto de fusão de 196 °C para ambas as tecnologias. Para uma viscosidade relativa de  $RV = 4,0$ , o teor de nylon-6,6 no caso da tecnologia conhecida foi ajustado de modo a resultar em um ponto de fusão de 192 °C. Para a tecnologia da invenção, o teor de nylon-6,6 foi ajustado de modo a resultar em um ponto de fusão de 189 °C. Para a tecnologia conhecida, isto pode ser conseguido somente por meio de teores de nylon-6,6 muito altos de > 20 % em peso.

Copolímero PA 6/6-6	Viscosidade e relativa [-]	Ponto de fusão [°C]	Teor de PA6.6 [% em peso]	AEG [mmol/kg]	Número alfa [-]	Tk <sub>max</sub> [°C]
Da invenção	3,3	196	13,5 - 14,5	45,0 - 47,0	4 - 7	121 - 122
Comparativo	3,3	196	17,0 - 18,0	-, 48	7 - 10	122
Da invenção	4,0	189	17,5 - 18,5	36,5 - 38,5	6 - 8	118
Comparativo	4,0	192	18,5 - 19,5	-, 40	8 - 10	118 - 128

Tabela 1: Sumário das propriedades dos copolímeros de nylon-6/6,6 preparados

A Tabela 1 demonstra que os co-polímeros de nylon-6/6,6 preparados pela tecnologia da invenção com uma viscosidade relativa de  $RV = 3,3$  requerem um teor de nylon-6,6 significativamente menor para se conseguir um ponto de fusão de 196 °C dentro da queda do ponto de fusão do nylon-6.

Para uma viscosidade de  $RV = 4,0$ , torna-se evidente que os co-polímeros de nylon-6/6,6 preparados pela tecnologia da invenção, a um teor comparável de nylon-6,6, possuem um ponto de fusão significativamente

menor de 189 °C em comparação com 192 °C.

A cor intrínseca (valores de alfa) par ambas as viscosidades consideradas apresenta valores menores e portanto vantagens adicionais para a tecnologia da invenção. As demais propriedades do produto dos co-polímeros, por exemplo, os grupos terminais amino ou a temperatura máxima do pico de cristalização (da análise com DSC), são comparáveis. Estas propriedades melhoradas do produto dos co-polímeros de nylon-6/6,6 levam a melhorias durante o processamento adicional, por exemplo, filmes mais transparentes na produção de filme.

Para melhor entender as propriedades melhoradas dos co-polímeros de nylon-6/6,6 preparados pela tecnologia da invenção, foram realizadas análises  $^{13}\text{C}$  RMN apresentadas na Tabela 2 a seguir.

Copolímero de nylon-6,6	CPL	Teor de nylon-6,6 [% em peso]	Ligação de CPL-CPL [% em mol]	Ligação de CPL-HMD [% em mol]	Ligação de ADA-CPL [% em mol]	Ligação de ADA-HMD [% em mol]
Da invenção	3,3	13,5 - 14,5	80,0	9,6	9,6	0,8
Comparativo	3,3	17,0 - 18,0	76,5	10,1	10,2	3,2
Da invenção	4,0	17,5 - 18,5	68,8	14,0	14,0	3,2
Comparativo	4,0	18,5 - 19,5	70,4	12,3	12,3	5,0

Tabela 2: Análises  $^{13}\text{C}$  RMN dos copolímeros de nylon-6/6,6 preparados

Nomenclatura: CPL = caprolactama

HMD = hexametenodiamina

ADA = ácido adípico

As análises  $^{13}\text{C}$  RMN apresentam a proporção de ligações químicas individuais na cadeia do polímero. De particular interesse é a ocorrência de ligações químicas diretas entre o ácido adípico (ADA) e a hexametenodiamina (HMD), que indica estruturas de bloco de nylon-6,6 existentes na cadeia do polímero.

A Tabela 2 demonstra que os co-polímeros de nylon-6/6,6 preparados pela tecnologia da invenção com uma viscosidade relativa de RV = 3,3 possuem um teor de estruturas de bloco de nylon-6,6 significativamente menor (0,8 % em mol comparado com 3,2 % em mol). Isto indica as



vantagens descritas acima do novo processo comparado com o processo descrito na EP 393 546.

5 Para uma viscosidade de  $RV = 4,0$ , torna-se evidente que os co-polímeros de nylon-6/6,6 preparados pela tecnologia da invenção, a 3,2 % em mol comparado com 5 % em mol, similarmente possuem um teor de estruturas de bloco de nylon-6,6 significativamente menor. As vantagens do processo de acordo com a invenção são assim independentes da viscosidade do polímero final.

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparar continuamente copoliamidas a partir de lactamas e sais de diaminas e ácidos dicarboxílicos, em que as lactamas juntamente com os sais de diaminas e ácidos dicarboxílicos são passadas do  
5 topo em direção descendente através de um tubo vertical para polimerização a temperaturas para formação de poliamida, caracterizado pelo fato de que compreende

a) a mistura intensiva de uma solução aquosa de lactamas com sais de diaminas e ácidos dicarboxílicos sob pressão elevada que é maior  
10 do que a pressão de vapor da mistura que surge em uma aparelhagem para mistura a uma temperatura de desde 80 até 300 °C,

b) a alimentação da mistura assim obtida a um evaporador de tubo helicoidal aquecido em que se formam uma fase líquida e uma fase de vapor a uma temperatura de desde 140 até 300 °C, uma corrente de vapor  
15 d'água e/ou de gás inerte também sendo introduzida na mistura se apropriado a montante do tubo helicoidal, e uma descompressão para cerca da pressão atmosférica é efetuada pela passagem através do tubo helicoidal,

c) remoção da fase de vapor formada no estágio b) da fase líquida e separação da mesma em uma coluna em vapor d'água e em  
20 componentes orgânicos que compreendem diaminas, ácidos dicarboxílicos e lactamas e reciclagem dos componentes orgânicos para a polimerização, no estágio d)

d) passagem da fase líquida proveniente do tubo helicoidal do estágio b) misturado com os componentes orgânicos do estágio c) pelo topo  
25 em direção descendente através de um tubo vertical de polimerização a temperaturas para formação de poliamida para obter uma copoliamida,

em que a fase de vapor que se forma partindo da mistura quando esta escoar através do tubo helicoidal é separada da fase líquida no topo do tubo vertical para polimerização e a fase de vapor do topo do tubo de

polimerização é separada em uma coluna e em vapor d'água e em uma fase orgânica que compreende diaminas, ácidos dicarboxílicos e lactamas e a fase orgânica é reciclada para o topo do tubo vertical para polimerização.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as soluções aquosas de quantidades equimolares de diaminas de fórmula I



em que  $\text{R}_1$  representa um radical alquilenos que possui de 4 a 16 átomos de carbono, que pode ter um radical cicloalquilenos ou um radical 1, 3- ou 1, 4-fenileno e são usados ácidos dicarboxílicos de fórmula II



em que  $\text{R}_2$  representa um radical alquilenos que possui de 4 a 12 átomos de carbono ou um radical 1, 3- ou 1, 4-fenileno.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que as lactamas usadas são aquelas que possuem de 6 a 12 elementos no anel.

4. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que a lactama usada é a caprolactama.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a lactama que foi obtida por extração da copoliamida com água e concentração subsequente do extrato aquoso com adição de lactama nova é adicionalmente usada no estágio a).

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que é mantida uma temperatura de 130 a 200°C no estágio (a).

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que é mantida uma pressão de 5 a 20 bar no estágio (a).

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1

a 7, caracterizado pelo fato de que a temperatura no evaporador com tubo helicoidal é de desde 160 até 300 °C.

5 9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que a quantidade de sais de diaminas e de ácidos dicarboxílicos, baseada na quantidade total de monômeros, é de desde 0,2 até 40 % em mol.

## RESUMO

“PROCESSO PARA PREPARAR CONTINUAMENTE COPOLIAMIDAS A PARTIR DE LACTAMAS E SAIS DE DIAMINAS E ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS”

5 Um processo para preparar continuamente copoliamidas partindo de lactamas e sais de diaminas e ácidos dicarboxílicos, em que as lactamas são passadas juntamente com os sais de diaminas e ácidos dicarboxílicos do topo em direção descendente através de um tubo vertical para polimerização a temperaturas para formação de poliamida, é

10 caracterizado pelo fato de que a) uma solução aquosa de lactamas é misturada intensivamente com sais de diaminas e ácidos dicarboxílicos sob pressão elevada que é maior do que a pressão de vapor da mistura que se forma em uma aparelhagem de mistura a uma temperatura de 80 até 300 °C, b) a mistura assim obtida é fornecida a um evaporador de tubo helicoidal aquecido

15 em que se formam uma fase líquida e uma fase de vapor a uma temperatura de desde 140 até 300 °C, uma corrente de vapor e/ou de gás inerte opcionalmente sendo introduzida na mistura a montante do tubo helicoidal, c) a fase de vapor formada no estágio g) é removida da fase líquida e separada em uma coluna em vapor d'água e em componentes orgânicos que

20 compreendem diaminas, ácidos dicarboxílicos e lactamas e os componentes orgânicos são reciclados para a polimerização d) a fase líquida proveniente do tubo helicoidal do estágio b), misturada com os componentes orgânicos do estágio c), é passada do topo em direção descendente através de um tubo vertical para polimerização a temperaturas de formação de poliamida para

25 obter uma co-poliamida.