(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 337 042**

(51) Int. Cl.:
C08K 3/22 (2006.01)
B01F 7/00 (2006.01)
B01F 7/16 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **03758019 .8**
(96) Fecha de presentación : **18.10.2003**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1560877**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **10.08.2005**

(54) Título: **Procedimiento para la obtención de una poliamida pigmentada con dióxido de titanio.**

(30) Prioridad: **24.10.2002 DE 102 49 797**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.04.2010

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.04.2010

(73) Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

(72) Inventor/es: **Plachetta, Christoph;**
Heckmann, Manfred;
Hünger, Hans-Harald y
Weiss, Robert

(74) Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la obtención de una poliamida pigmentada con dióxido de titanio.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de una poliamida que contiene pigmentos de dióxido de titanio, a poliamidas obtenibles según tal procedimiento, y al empleo de tales poliamidas como mezcla básica para la coloración o mateado de polímeros.

El empleo de dióxido de titanio para el mateado o coloración de poliamidas es conocido generalmente.

En este caso, en general es deseable que el dióxido de titanio se presente en forma lo más fina posible y dispersa uniformemente, y que las poliamidas obtenidas mediante coloración o mateado con dióxido de titanio presenten en la elaboración subsiguiente, a modo de ejemplo mediante hilatura, una abrasividad lo más reducida posible, provocada especialmente por los pigmentos de dióxido de titanio.

Para la introducción de pigmentos de dióxido de titanio en la poliamida se conocen diversas técnicas.

De este modo, Fourné, Synthetische Fasern, editorial Carl Hanser, Munich-Viena, 1995, páginas 620-630, capítulo 6.8 y 6.8.1., describe la adición de dióxido de titanio al comienzo de la polimerización, o la adición de una mezcla básica, es decir, una poliamida con contenido en dióxido de titanio elevado, a la corriente principal, esencialmente exenta de dióxido de titanio, con el fin de mateado de poliamidas.

Por la PE-A-70 452 es conocido el mezclado de dióxido de titanio en caprolactama con subsiguiente amasado con agua, suspensión de la pasta obtenida con agua, sedimentación de las partículas de dióxido de titanio groseras, y decantación de la fracción sedimentada.

Estos procedimientos para la obtención de polímeros pigmentados con dióxido de titanio aún no son satisfactorios, y es deseable una mejora adicional.

La presente invención tomaba como base la tarea de poner a disposición un procedimiento que posibilitara la obtención de poliamidas pigmentadas con dióxido de titanio con propiedades mejoradas de modo sencillo técnicamente y económico.

Por consiguiente, se encontró un procedimiento para la obtención de una poliamida que contiene pigmentos de dióxido de titanio, caracterizado porque se dispersa pigmentos de dióxido de titanio en una mezcla de partida que contiene agua y caprolactama por medio de un dispositivo,

presentando el dispositivo

una cámara de dispersión,

un rotor discoidal dispuesto en esta cámara de dispersión,

un estator provisto de orificios radiales, dispuesto en combinación con el rotor en la zona de dispersión de la cámara de dispersión,

en cada lado del rotor una entrada de substancia, preferentemente con una sección de canal axial en cada caso, de modo que la confluencia de ambas corrientes de substancia está dispuesta en la zona marginal externa del disco rotor, y

una descarga de producto en el borde externo de la zona de dispersión de la cámara de dispersión,

alimentándose los pigmentos de dióxido de titanio a través de una de las citadas entradas de substancia y la mezcla de partida, que contiene agua y caprolactama, a través de la otra entrada de substancias de la cámara de dispersión citada, y obteniéndose una mezcla de productos que contiene agua, caprolactama, y el pigmento de dióxido de titanio empleado, a través de la descarga de producto, y

polimerizándose la mezcla de productos para dar una poliamida que contiene pigmentos de dióxido de titanio.

Además se encontraron poliamidas obtenibles según este procedimiento, y el empleo de tales poliamidas como mezcla básica para el mateado o coloración de un polímero.

El procedimiento según la invención se refiere a la obtención de una poliamida.

Se entiende por poliamidas homopolímeros, copolímeros, mezclas e injertos de poliamidas sintéticas de cadena larga, que presentan como componente esencial grupos amida recurrente en la cadena principal de polímero. Son ejemplos de tales poliamidas Nylon 6 (policaprolactama), Nylon 6,6 (polihexametilenadipamida), Nylon 4,6 (politetrametilenadipamida), Nylon 6,10 (polihexametilensecabamida), Nylon 7 (polienantolactama), Nylon 11 (poliundeca-

nolactama), Nylon 12 (polidodecanolactama). Estas poliamidas, como es sabido, reciben el nombre genérico Nylon. También se entiende por poliamidas las denominadas aramidas (poliamidas aromáticas), como poli-metafenilen-isoftalamida (NOMEX® Faser, US-A-3 287 324) o poli-parafenilen-tereftalamida (KEVLAR® Faser, US-A-3 671 542).

La obtención de poliamidas se puede efectuar en principio según dos procedimientos.

En la polimerización a partir de ácidos dicarboxílicos y diaminas, como también en la polimerización de aminoácidos o sus derivados, como nitrilos de ácido aminocarboxílico, amidas de ácido aminocarboxílico, aminocarboxilatos o sales de ácido aminocarboxílico, los grupos amino y carboxilo terminales de los monómeros de partida u oligómeros de partida reaccionan entre sí bajo formación de un grupo amida y agua. El agua se puede eliminar a continuación de la masa de polímero. En el caso de una polimerización de amidas de ácido carboxílico, los grupos amino y amida terminales de los monómeros u oligómeros de partida reaccionan entre sí bajo formación de un grupo amida y amoniaco. El amoniaco se puede eliminar a continuación de la masa de polímero. Esta reacción de polimerización se denomina habitualmente policondensación.

La polimerización a partir de lactamas como monómeros de partida u oligómeros de partida se denomina habitualmente poliadición.

Tales poliamidas se pueden obtener según procedimientos conocidos en sí, como se describen, a modo de ejemplo, en la DE-A-14 95 198, DE-A-25 58 480, EP-A-129 196 o en: Polymerization Processes, Interscience, New York, 1977, páginas 424-467, en especial páginas 444-446, a partir de monómeros seleccionados entre el grupo constituido por lactamas, ácidos omega-aminocarboxílicos, nitrilos de ácido omega-aminocarboxílico, amidas de ácido omega-aminocarboxílico, sales de ácido omega-aminocarboxílico, omega-aminocarboxilatos, mezclas equimolares de diaminas y ácidos dicarboxílicos, sales de ácido dicarboxílico/diamina, dinitrilos y diaminas, o mezclas de tales monómeros.

Como monómeros entran en consideración monómeros u oligómeros de una lactama arilalifática, o preferentemente alifática, con 2 a 20 átomos de carbono, preferentemente con 2 a 18 átomos de carbono, como enantolactama, undecanolactama, dodecanolactama o caprolactama,

monómeros u oligómeros de ácidos aminocarboxílicos con 2 a 20 átomos de carbono, preferentemente 3 a 18 átomos de carbono, como ácido 6-aminocaprónico, ácido 11-aminoundecanoico, así como sus dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros, así como sus sales, como sales alcalinas, a modo de ejemplo sales de litio, sodio, potasio,

nitrilos de ácido aminocarboxílico con 2 a 20, preferentemente 3 a 18 átomos de carbono, como 6-aminocapronitrilo, nitrilo de ácido 11-aminoundecanoico,

monómeros u oligómeros de amidas de aminoácido con 2 a 20 átomos de carbono, como amida de ácido 6-aminocaprónico, amida de ácido 11-aminoundecanoico, así como sus dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros,

ésteres, preferentemente ésteres de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, como metil-, etil-, n-propil-, i-propil-, n-butil-, i-butil-, s-butiléster de ácidos aminocarboxílicos con 2 a 20 átomos de carbono, preferentemente 3 a 18 átomos de carbono, como 6-aminocapronato, a modo de ejemplo 6-aminocapronato de metilo, 11-aminoundecanoato, a modo de ejemplo 11-aminoundecanoato de metilo,

monómeros u oligómeros de una alquildiamina con 2 a 20, preferentemente 2 a 12 átomos de carbono, como tetrametilendiamina, o preferentemente hexametilendiamina,

con un ácido dicarboxílico con 2 a 20 átomos de carbono, preferentemente 2 a 14 átomos de carbono, o sus mono- o dinitrilos, como ácido sebácico, diácido dodecanoico, ácido adípico, dinitrilo de ácido sebácico, dinitrilo de ácido decanoico, o adipodinitrilo,

así como sus dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros,

monómeros u oligómeros de una alquildiamina con 2 a 20 átomos de carbono, preferentemente 2 a 12 átomos de carbono, como tetrametilendiamina, o preferentemente hexametilendiamina,

con un ácido dicarboxílico aromático con 8 a 20 átomos de carbono, preferentemente 8 a 12 átomos de carbono, o sus derivados, a modo de ejemplo cloruros, como ácido 2,6-naftalindicarboxílico, preferentemente ácido isoftálico o ácido tereftálico,

así como sus dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros,

monómeros u oligómeros de una alquildiamina con 2 a 20 átomos de carbono, preferentemente 2 a 12 átomos de carbono, como tetrametilendiamina, o preferentemente hexametilendiamina,

con un ácido dicarboxílico arilalifático con 9 a 20 átomos de carbono, preferentemente 9 a 18 átomos de carbono, o sus derivados, a modo de ejemplo cloruros, como ácido o-, m- o p-fenilendiacético,

así como sus dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros,

monómeros u oligómeros de una diamina aromática con 6 a 20 átomos de carbono, preferentemente 6 a 10 átomos de carbono, como m- o p-fenilendiamina,

con un ácido dicarboxílico alifático con 2 a 20 átomos de carbono, preferentemente 2 a 14 átomos de carbono, o sus mono- o dinitrilos, como ácido sebácico, diácido dodecanoico, ácido adípico, dinitrilo de ácido sebácico, dinitrilo de ácido decanoico, o adipodinitrilo,

así como sus dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros,

monómeros u oligómeros de una diamina aromática con 6 a 20 átomos de carbono, preferentemente 6 a 10 átomos de carbono, como m- o p-fenilendiamina,

con un ácido dicarboxílico aromático con 8 a 20 átomos de carbono, preferentemente 8 a 12 átomos de carbono, o sus derivados, a modo de ejemplo cloruros, como ácido 2,6-naftalindicarboxílico, preferentemente ácido isoftálico o ácido tereftálico,

así como sus dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros,

monómeros u oligómeros de una diamina aromática con 6 a 20 átomos de carbono, preferentemente 6 a 10 átomos de carbono, como m- o p-fenilendiamina,

con un ácido dicarboxílico arilalifático con 9 a 20 átomos de carbono, preferentemente 9 a 18 átomos de carbono, o sus derivados, a modo de ejemplo cloruros, como ácido o-, m- o p-fenilendiacético,

así como sus dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros,

monómeros u oligómeros de una diamina arilalifática con 7 a 20 átomos de carbono, preferentemente 8 a 18 átomos de carbono, como m- o p-xililendiamina,

con un ácido dicarboxílico alifático con 2 a 20 átomos de carbono, preferentemente 2 a 14 átomos de carbono, o sus mono- o dinitrilos, como ácido sebácico, diácido dodecanoico, ácido adípico, dinitrilo de ácido sebácico, dinitrilo de ácido decanoico o adipodinitrilo,

así como sus dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros,

monómeros u oligómeros de una diamina arilalifática con 7 a 20 átomos de carbono, preferentemente 8 a 18 átomos de carbono, como m- o p-xililendiamina,

con un ácido dicarboxílico aromático con 6 a 20 átomos de carbono, preferentemente 6 a 10 átomos de carbono, o sus derivados, a modo de ejemplo cloruros, como ácido 2,6-naftalindicarboxílico, preferentemente ácido isoftálico o ácido tereftálico,

así como sus dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros,

monómeros u oligómeros de una diamina arilalifática con 7 a 20 átomos de carbono, preferentemente 8 a 18 átomos de carbono, como m- o p-xililendiamina,

ácido dicarboxílico arilalifático con 9 a 20 átomos de carbono, preferentemente 9 a 18 átomos de carbono, o sus derivados, a modo de ejemplo cloruros, como ácido o-, m- o p-fenilendiacético,

así como sus dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros,

así como homopolímeros, copolímeros, mezclas e injertos de tales monómeros de partida u oligómeros de partida.

En una forma de ejecución preferente se emplea como lactama caprolactama, como diamina tetrametilendiamina, hexametilendiamina o sus mezclas, y como ácido dicarboxílico ácido adípico, ácido sebácico, diácido dodecanoico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, o sus mezclas. Como lactama es especialmente preferente caprolactama, como diamina hexametilendiamina, y como ácido dicarboxílico ácido adípico o ácido tereftálico, o sus mezclas.

En este caso son especialmente preferentes aquellos monómeros de partida u oligómeros de partida que conducen en la polimerización a las poliamidas Nylon 6, Nylon 6,6, Nylon 4,6, Nylon 6,10, Nylon 6,12, Nylon 7, Nylon 11, Nylon 12, o las aramidas poli-metafenilen-isoftalamida, o poli-parafenilen-tereftalamida, en especial a Nylon 6 o Nylon 66.

En una forma de ejecución preferente, en la obtención de las poliamidas se puede emplear uno o varios reguladores de cadenas. Como reguladores de cadenas entran en consideración ventajosamente compuestos que presentan uno o varios, como dos, tres o cuatro, en el caso de sistemas en forma de fibras preferentemente dos grupos amino reactivos en la formación de poliamida, o uno o varios, como dos, tres o cuatro, en el caso de sistemas en forma de fibras, preferentemente dos grupos carboxilo reactivos en la formación de poliamida.

En el primer caso se obtienen poliamidas en las que los monómeros empleados para la obtención de la poliamida presentan un número de grupos amina empleados para la formación de la cadena de polímero, o sus equivalentes, más elevado que los grupos ácido carboxílico empleados para la formación de la cadena de polímero, o sus equivalentes.

En el segundo caso se obtienen poliamidas en las que los monómeros empleados para la obtención de la poliamida presentan un número de grupos ácido carboxílico empleados para la formación de la cadena de polímero, o sus equivalentes, más elevado que los grupos ácido amina empleados para la formación de la cadena de polímero, o sus equivalentes.

Como reguladores de cadena se pueden emplear ventajosamente ácidos monocarboxílicos, como ácidos alcanocarboxílicos, a modo de ejemplo ácido acético, ácido propiónico, como ácido benceno- o naftalinmonocarboxílico, a modo de ejemplo ácido benzoico, ácidos dicarboxílicos, como ácido alcanodicarboxílico con 4 a 10 átomos de carbono, a modo de ejemplo ácido adípico, ácido acelaico, ácido sebácico, diácido dodecanoico, ácidos cicloalcanodicarboxílicos con 5 a 8 átomos de carbono, a modo de ejemplo ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico, ácido benceno- o naftalindicarboxílico, a modo de ejemplo ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido naftalina-2,6-dicarboxílico, alquilaminas con 2 a 20 átomos de carbono, preferentemente 2 a 12 átomos de carbono, como ciclohexilamina, monoaminas aromáticas con 6 a 20 átomos de carbono, preferentemente 6 a 10 átomos de carbono, como anilina, o monoaminas arilalifáticas con 7 a 20 átomos de carbono, preferentemente 8 a 18 átomos de carbono, como bencilamina, diaminas, como alcanodiaminas con 4 a 10 átomos de carbono, a modo de ejemplo hexametilendiamina.

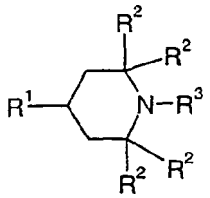
Los reguladores de cadenas pueden no estar substituidos o estar substituidos, a modo de ejemplo por grupos alifáticos, preferentemente grupos alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, como metilo, etilo, i-propilo, n-propilo, n-butilo, i-butilo, s-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etil-hexilo, OH, =O, alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono, COOH, carbalcoxi con 2 a 6 átomos de carbono, aciloxi con 1 a 10 átomos de carbono o alquilamino con 1 a 8 átomos de carbono, ácidos sulfónicos o sus sales, como sales alcalinas o alcalinotérreas, ciano, o halógenos, como flúor, cloro, bromo. Son ejemplos de reguladores de cadenas substituidos ácido sulfoisoftálico, sus sales alcalinas o alcalinotérreas, como sales de litio, sodio o potasio, sulfoisoftalato, a modo de ejemplo con alcanoles con 1 a 16 átomos de carbono, o mono- o diamidas de ácido sulfoisoftálico, en especial con monómeros apropiados para la formación de poliamidas, que portan al menso un grupo amina, como hexametilendiamina, o ácido 6-aminocaprónico.

Ventajosamente se puede emplear un regulador de cadenas en cantidades de al menos un 0,01% en moles, preferentemente al menos un 0,05% en moles, en especial al menos un 0,2% en moles, referido a 1 mol de grupos amida de ácido de poliamida.

Ventajosamente se puede emplear un regulador de cadenas en cantidades de un máximo de un 1,0% en moles, preferentemente un máximo de un 0,6% en moles, en especial un máximo de un 0,5% en moles, referido a 1 mol de grupos amida de ácido de poliamida.

La poliamida puede contener ventajosamente un derivado de piperidina con impedimento estérico unido a la cadena de polímero mediante enlace químico. En este caso, la poliamida puede contener como derivado de piperidina con impedimento estérico también mezclas de tales derivado de piperidina con impedimento estérico.

Como derivados de piperidina con impedimento estérico entran en consideración preferentemente aquellos de la fórmula



representando

R^1 un grupo funcional que es apto para la formación de amida frente a la cadena de polímero de la poliamida,

preferentemente un grupo $-(NH)R^5$, representando R^5 hidrógeno o alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, o un grupo carboxilo, o un derivado de carboxilo, o un grupo $-(CH_2)_x(NH)R^5$, representando X 1 a 6, y R^5 hidrógeno o alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, o un grupo $-(CH_2)_yCOOH$, representando Y 1 a 6, o un derivado de ácido $-(CH_2)_yCOOH$, representando Y 1 a 6,

en especial un grupo $-NH_2$,

R^2 un grupo alquilo, preferentemente un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, como metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, s-butilo, t-butilo, en especial un grupo metilo,

R^3 hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, u O-R^4, representando R^4 hidrógeno o alquilo con 1 a 7 átomos de carbono, representando R^3 en especial hidrógeno.

En tales compuestos, habitualmente los grupos amino terciarios, en especial secundarios, de los sistemas cíclicos de piperidina no reaccionan debido al impedimento estérico.

Como derivado de piperidina con impedimento estérico es especialmente preferente 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

Ventajosamente se puede emplear el derivado de piperidina con impedimento estérico en cantidades de al menos un 0,01% en moles, preferentemente al menos un 0,05% en moles, en especial al menos un 0,1% en moles, referido a 1 mol de grupos amida de ácido de la poliamida.

Ventajosamente se puede emplear el derivado de piperidina con impedimento estérico en cantidades de un máximo de un 0,8% en moles, preferentemente un máximo de un 0,6% en moles, en especial un máximo de un 0,4% en moles, referido a 1 mol de grupos amida de ácido de la poliamida.

Tales poliamidas, que contienen un derivado de piperidina con impedimento estérico unido a la cadena de polímero mediante enlace químico, así como procedimientos para la obtención de tales poliamidas, se describen, a modo de ejemplo, en la WO 95/28443, la WO 97/05189, la WO 98150610, la WO 99/46323, la WO 99/48949, la EP-A-822 275, la EP-A-843 696, y las solicitudes alemanas 10030515.6, 10030512.1 y 10058291.5.

El procedimiento según la invención se refiere a la obtención de poliamida pigmentada con dióxido de titanio.

El dióxido de titanio se puede emplear en todas las modificaciones posibles, como anatasa, rutilo o brookita, o sus mezclas. Son preferentes anatasa o rutilo, o sus mezclas, en especial anatasa, pudiendo contener anatasa sintética habitualmente, debido a la obtención, cantidades reducidas de rutilo, a modo de ejemplo hasta un 5% en peso, referido al peso total.

La superficie BET específica de dióxido de titanio no es crítica en sí, aumentando en general la reactividad de dióxido de titanio, como la denominada acción de enyesado, con superficie BET creciente, y aumentando en general por otra parte el tamaño medio de partícula en promedio con superficie BET descendente.

Para el empleo de dióxido de titanio como agente de mateado o coloración es deseable por una parte una acción de enyesado reducida, por otra parte un tamaño de partícula reducido.

La superficie BET óptima para la respectiva poliamida y el respectivo fin de empleo se puede determinar fácilmente mediante algunos ensayos previos sencillos.

Para la reducción de la acción de enyesado de dióxido de titano, es decir, para el descenso de la actividad fotoquímica respecto a una descomposición de la matriz de poliamida circundante, el dióxido de titanio puede estar revestido con compuestos de otros elementos, a modo de ejemplo de óxidos, ventajosamente de manganeso, hierro, antimonio, silicio o aluminio.

Tales pigmentos de dióxido de titanio, así como su obtención, son conocidos generalmente, y los pigmentos de dióxido de titanio apropiados son adquiribles en el comercio.

Según la invención se dispersan pigmentos de dióxido de titanio en una mezcla de partida que contiene agua y caprolactama.

Ventajosamente, en la mezcla de partida, que contiene agua y caprolactama, la proporción cuantitativa entre agua y caprolactama se situará en el intervalo de 50/50 a 99/1, preferentemente de 80/20 a 97/3, en especial de 93/7 a 95/5 masa/masa.

La mezcla de partida puede contener ventajosamente un agente dispersante auxiliar.

Como agentes dispersantes auxiliares entran en consideración coloides de protección y emulsionantes, como se describen, a modo de ejemplo, en Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, tomo XIV/1, substancias macromoleculares, editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961, páginas 411-420, o bien páginas 192-208, de modo especialmente preferente Na_2HPO_4 (por ejemplo hidrogenofosfato disódico-12 hidrato; Chem. Werke Budenheim), así como sales de Na de ácidos poliacrílicos modificados con un peso molecular promedio de aproximadamente 4000 (por ejemplo Sokalan PA 20 PN; BASF), o sus mezclas.

El agente dispersante auxiliar se puede emplear preferentemente en cantidades de un 0,01 a un 5,0, en especial de un 0,1 a un 1,0% en peso, referido a la mezcla de partida.

En una forma de ejecución preferente, la mezcla de partida puede contener, además de caprolactama, otros de los monómeros citados anteriormente, apropiados para la formación de poliamidas, reguladores de cadenas o derivados de piperidina, o sus mezclas.

En otra forma de ejecución preferente, la mezcla de partida contiene caprolactama como único monómero apropiado para la formación de poliamida. En una forma de ejecución especialmente preferente, la mezcla de partida no contiene ninguno de los derivados de piperidina citados. En una forma de ejecución especialmente preferente, la mezcla de partida no contiene ninguno de los reguladores de cadenas citados.

En el procedimiento según la invención se puede emplear pigmento de dióxido de titanio, y la mezcla de partida en una proporción cuantitativa en el intervalo de 1/99 a 50/50, preferentemente de 10/90 a 40/60, en especial de 15/85 a 25/75 masa/masa.

Según la invención se dispersa pigmentos de dióxido de titanio en la mezcla de partida por medio de un dispositivo que presenta

una cámara de dispersión,

un rotor discoidal dispuesto en esta cámara de dispersión,

un estator provisto de orificios radiales, dispuesto en combinación con el rotor en la zona de dispersión de la cámara de dispersión,

en cada lado del rotor una entrada de substancia, preferentemente con una sección de canal axial en cada caso, de modo que la confluencia de ambas corrientes de substancia está dispuesta en la zona marginal externa del disco rotor, y

una descarga de producto en el borde externo de la zona de dispersión de la cámara de dispersión.

Tales dispositivos son conocidos en sí. Se describen formas preferentes de ejecución de dispositivos apropiados en la WO 92/21436, y en especial formas preferentes de ejecución de dispositivos apropiados en la WO 01/87474. El contenido de ambos documentos se adopta en este caso mediante cita en la presente descripción (“incorporation-by-reference”).

Dispositivos apropiados son adquiribles en el comercio, a modo de ejemplo las máquinas de los tipos TDS, o preferentemente Conti-TDS de la firma Ystral GMBH Maschinenbau + Processtechnik, Alemania.

Según la invención se obtiene una mezcla de productos alimentándose los pigmentos de dióxido de titanio a través de una de las citadas entradas de substancia, y la mezcla de partida, que contiene agua y caprolactama, a través de la otra de las citadas entradas de substancia, a la cámara de dispersión, y obteniéndose una mezcla de productos que contiene agua, caprolactama, y el pigmento de dióxido de titanio empleado, a través de la descarga de producto.

En este caso se pueden determinar fácilmente mediante algunos ensayos previos sencillos los parámetros de operación óptimos para el tipo de máquina respectivo, y la composición de producto deseada en cada caso.

Según la invención se polimeriza la mezcla de productos para dar una poliamida que contiene pigmentos de dióxido de titanio.

La polimerización se puede efectuar ventajosamente según uno de los procedimientos citados anteriormente para la obtención de poliamidas.

En una forma de ejecución ventajosa se puede almacenar la mezcla de productos antes de la polimerización, a modo de ejemplo en una caldera de sedimentación, entrando en consideración ventajosamente tiempos en el intervalo de 1 a 100 segundos, en especial de 10 a 50 horas, para dejar sedimentar pigmentos de dióxido de titanio más groseros, contenidos en caso dado en la mezcla de productos.

Tras la sedimentación se puede retirar de la superficie la mezcla determinada para la polimerización, por ejemplo extraer con bomba. El sedimento se puede devolver ventajosamente a la dispersión.

En otra forma de ejecución preferente, antes de la polimerización se puede reducir el contenido en agua de la mezcla de productos, en especial tras la sedimentación de pigmentos de dióxido de titanio más groseros, según procedimientos conocidos en sí, como mediante vaporización. Además, en una forma de ejecución preferente se puede aumentar el contenido en monómeros de la mezcla de productos antes de la polimerización, añadiéndose monómero adicional, como caprolactama. La eliminación de agua y la adición de monómero adicional se pueden aplicar de manera combinada, pudiéndose efectuar la separación de agua antes, después de, o durante, preferentemente antes de la adición de monómero.

En una forma de ejecución preferente se puede ajustar los contenidos en dióxido de titanio, componentes que forman poliamida y agua, de modo que como producto se obtiene una poliamida pigmentada con dióxido de titanio, ascendiendo el contenido en dióxido de titanio, referido al peso total, al intervalo de un 1 a un 50, preferentemente de un 5 a un 45, en especial de un 8 a un 40% en peso.

Las poliamidas obtenibles conforme al procedimiento según la invención se pueden emplear ventajosamente como mezcla básica para el mateado o la coloración de un polímero. En este caso entra en consideración en especial la adición de mezcla básica en forma fundida a una corriente principal que contiene monómeros que forman polímeros, como caprolactama en el caso de poliamida 6, durante la polimerización. De modo igualmente preferente entra en consideración la adición de mezcla básica a un polímero diferente a la mezcla básica, a modo de ejemplo mediante coextrusión o mezclado como fusión.

Para la incorporación en polímeros de poliamidas según la invención, pigmentadas con dióxido de titanio, se pueden aplicar en principio los procedimientos conocidos en sí para la incorporación de poliamidas pigmentadas con dióxido de titanio en polímeros.

El procedimiento según la invención presenta la ventaja de que los pigmentos de dióxido de titanio contenidos en la poliamida presentan un tamaño medio de partícula en promedio < 1,2 μm, medido por medio de microscopía óptica en capas finas, que es, por consiguiente, menor que el tamaño de partícula en poliamidas obtenidas según el estado de la técnica.

Otras ventajas del procedimiento según la invención se pueden extraer de los ejemplos.

Ejemplos

Obtención de la mezcla básica

Ejemplo 1

Por medio de una bomba de anillo hidráulico (Conti-TDS, firma Ystral GMBH Maschinenbau und Processtechnik, Alemania), a partir de 1000 kg/h (Hombitan LOCR-SM, firma Sachtleben Chemie GMBH, Duisburg), y 4100 kg/h de una mezcla que contenía un 93,8% en peso de agua, un 6,0% en peso de caprolactama, y un 0,2% en peso de agente dispersante (Sokalan PA 20 PN, firma BASF AG), se obtuvo una suspensión en el intervalo de 2 h, y se condujo a un depósito de agitación, y se trasvasó por bomba en circuito por medio de un conducto anular.

A continuación se condujo la suspensión a un depósito de sedimentación, y se dejaron sedimentar las partículas de dióxido de titanio más groseras en el intervalo de 48 horas.

Del depósito de sedimentación se bombearon entonces de la superficie 3,5 m^3de suspensión en un depósito de reserva. De éstos se añadieron 5 m^3 en el intervalo de 5 h a 2300 l de caprolactama líquida, a una temperatura de 125ºC y una presión de 0,5 bar, evaporándose agua alimentada con la suspensión. De este modo aumentó la temperatura de la fusión a 152ºC.

Después se condujo la suspensión a una segunda caldera calentada con Diphyl, y se calentó a 257ºC bajo evaporación adicional de agua a 6 bar de presión de caldera constante. Después se redujo la presión de 6 bar a 0,03 bar en el intervalo de 35 min.

Tras adición de nitrógeno se alimentó la fusión a una granulación sumergida, y se secó el granulado.

Ejemplo 2

Se procedió como en el ejemplo 1, con la diferencia de emplear sólo 2 m^3 en lugar de 5 m^3 de suspensión que contenía dióxido de titanio, y 3200 l de caprolactama en lugar de 2300 l de caprolactama.

Ejemplo comparativo

Se obtuvo una poliamida que contiene dióxido de titanio según la EP-A-070 452, ejemplo.

Elaboración de la mezcla básica

a) *Filtración*

Las poliamidas que contienen dióxido de titanio obtenidas en el ejemplo 2, ejemplo 2, y el ejemplo comparativo, se mezclaron con caprolactama según la EP-A-070 452 y se polimerizaron, de modo que se obtuvo una poliamida con un contenido en dióxido de titanio de un 1,6% en peso, referido al peso total. Las poliamidas obtenidas mezcla básica según ejemplo 1, o bien 2, se denominan a continuación poliamida 1, o bien 2, la poliamida obtenida con la mezcla básica según el ejemplo comparativa se denomina poliamida comparativa.

Las mezclas se filtraron seis veces respectivamente en la fusión a una temperatura de 262ºC, con un rendimiento de 3,7 g/min, a través de un vellón filtrante con una anchura media de poros en promedio de 10 μm durante 12 horas.

El desarrollo medio de presión en promedio, determinado como diferencia entre presión final y presión inicial antes del filtro, dividido por la cantidad impuesta, ascendía respectivamente a unos 7 bar/kg en el caso de poliamida 1, o bien 2, mientras que el desarrollo de presión en el caso de la poliamida comparativa ascendía a 10 bar/kg.

b) *Abrasión*

A partir de poliamida 1, o bien 2, y poliamida comparativa, se obtuvo respectivamente un hilo con el título 44f12 dtex.

Se estiraron dos veces respectivamente 50 km de hilo sobre una chapa de cobre (curvatura: 90º, fuerza de tracción: 2cN; velocidad: 150 m/min).

El hilo de poliamida 1, o bien 2, presentaba una abrasión promedio de 3,8 mg/100 km de hilo, el hilo de la poliamida comparativa presentaba una abrasión de 4,2 mg/100 km.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de una poliamida que contiene pigmentos de dióxido de titanio, **caracterizado** porque se dispersa pigmentos de dióxido de titanio en una mezcla de partida que contiene agua y caprolactama por medio de un dispositivo,

presentando el dispositivo

una cámara de dispersión,

un rotor discoidal dispuesto en esta cámara de dispersión,

un estator provisto de orificios radiales, dispuesto en combinación con el rotor en la zona de dispersión de la cámara de dispersión,

en cada lado del rotor una entrada de substancia, preferentemente con una sección de canal axial en cada caso, de modo que la confluencia de ambas corrientes de substancia está dispuesta en la zona marginal externa del disco rotor, y

una descarga de producto en el borde externo de la zona de dispersión de la cámara de dispersión,

alimentándose los pigmentos de dióxido de titanio a través de una de las citadas entradas de substancia y la mezcla de partida, que contiene agua y caprolactama, a través de la otra entrada de substancias de la cámara de dispersión citada, y obteniéndose una mezcla de productos que contiene agua, caprolactama, y el pigmento de dióxido de titanio empleado, a través de la descarga de producto, y

polimerizándose la mezcla de productos para dar una poliamida que contiene pigmentos de dióxido de titanio.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, conteniendo la mezcla de partida adicionalmente un agente dispersante auxiliar.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, eliminándose agua de la mezcla de productos antes de, o durante la polimerización.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, añadiéndose caprolactama a la mezcla de productos antes de, o durante la polimerización.

5. Poliamida que contiene pigmentos de dióxido de titanio, obtenible conforme a un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4.

6. Empleo de poliamida obtenible conforme a un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, que contiene pigmentos de dióxido de titanio, como mezcla básica para el mateado o la coloración de un polímero.