

2000 0830 165131

42
AA

CAVELIER
ABOGADOS

WEB SITE: www.cavelier-abogados.com
E-MAIL: cavelier@colomsat.net.co

EDIFICIO
CARRERA
BOGOTÁ

7) (1) 347-3611
7) (1) 310-4995

Señora Jefe de la
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
E. S. D.

TRAMITE: 02 - EVENTO: 01 - ACTUACION: 329

Referencia : Expediente No. 00.041.903
Solicitante : **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**
Asunto : Solicitud de patente para: **PRODUCCIÓN DE POLIAMIDAS A PARTIR DE EXTRACTOS DE POLIAMIDAS Y LACTAMAS.**

Fecha de solicitud : 06 de Junio de 2000

1. Yo, Emilio FERRERO, obrando como apoderado del solicitante, en el asunto en referencia, atentamente, presento con este escrito copia certificada de la solicitud de patente alemana número 199 25 906.2 del 07 de junio de 1999 junto con la respectiva traducción de su descripción, reivindicaciones y certificaciones, de la cual se reclama prioridad en esta solicitud de patente.

2. Ruego a la Señora Jefe se sirva aceptar este escrito con sus anexos, y se continúe con el trámite de la solicitud.

Bogotá, 30 AGO. 2000

Señora Jefe,



EMILIO FERRERO

T.P.A. No. 31.929

CCP. COLO: 0361-801-180-7

NIT. 860.041.367-3

RCB/MMR-Id-2420

AS
43



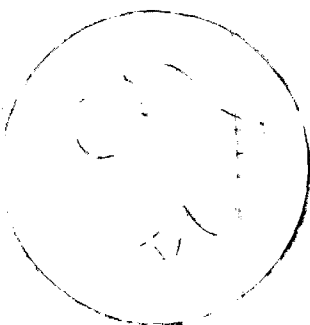
**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 199 25 906.2 ✓
Anmeldetag: 07. Juni 1999
Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/DE
Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Polyamiden
aus Lactamen und Polyamid-Extrakten
IPC: C 08 G 69/20

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Anmeldung.**

München, den 15. Juni 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Heiler



BASF Aktiengesellschaft

7. Juni 1999

NAE19980777 IB/SF/cd/ws6

5 Verfahren zur Herstellung von Polyamiden aus Lactamen und Polyamid-Extrakten

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyamiden
10 durch Umsetzung von Gemischen aus mindestens einem Lactam und dem Extrakt,
der bei der Extraktion von Polyamiden anfällt, unter polyamidbildenden
Bedingungen.

15 Polyamid, das zum größten Teil durch Polymerisation von Caprolactam hergestellt wird, enthält je nach Temperatur im Gleichgewicht 8 bis 15% Caprolactam und dessen Oligomere. Diese stören die weitere Verarbeitung und werden daher meist nach der Granulierung durch Extraktion mit Wasser, caprolactamhaltigem Wasser oder Alkohol oder durch Behandlung mit Inertgasen oder durch Vakuumbehandlung entfernt.

Bei der Extraktion mit Wasser fällt üblicherweise ein Extraktwasser mit etwa 2 bis 15 Gew.-% Caprolactam und dessen Oligomeren an, das aus Gründen der Kostenersparnis und des Umweltschutzes aufgearbeitet wird, wobei man das Caprolactam und dessen Oligomere wieder in die Polymerisation zurückführt.

In der DE-A-43 21 683 und US 4,049,638 sind Verfahren zur Polycaprolactamherstellung beschrieben, die den Einsatz von Caprolactam mit bis zu 15 % Wassergehalt in der Polymerisation erlauben. Die EP-A-0 745 631

offenbart die Wiederverwendung von wäßrigen Extraktlösungen unter Zusatz geringer Mengen einer Di- oder Polycarbonsäure, da sonst der Extrakt langsamer polymerisiert als Caprolactam.

- 5 Da der Extrakt auch erhebliche Anteile an cyclischen Oligomeren enthält, die bei der Polymerisation unverändert bleiben, wurden verschiedene Verfahren zur Spaltung dieser Oligomere beziehungsweise Überführung in lineare Oligomere vorgeschlagen. Die Oligomere werden üblicherweise mit Phosphorsäure oder durch Einsatz hoher Temperaturen gespalten. So beschreibt die US 5,077,381 ein
- 10 Verfahren zur Spaltung der Oligomere bei Temperaturen von 220°C bis 290°C, vorzugsweise unter erhöhtem Druck.

- Vor der Rückführung in die Polymerisation muß die üblicherweise etwa 10 Gew.-%ige Extraktlösung zunächst aufgearbeitet, d.h. in der Regel aufkonzentriert
- 15 werden. Die Aufarbeitung erfolgt normalerweise durch Abdestillieren des Wassers. Die DE-A-25 01 348 beschreibt die Aufkonzentrierung unter Ausschluß von Luftsauerstoff, wobei vor der Aufkonzentrierung auf mehr als 70 Gew.-% dem Extraktwasser frisches Caprolactam zugesetzt wird. Die EP-A-0 123 881 offenbart den Zusatz von Caprolactam zu der Extraktlösung vor Beginn der
- 20 Aufkonzentrierung, wodurch ein Ausfallen von Oligomeren vermindert wird.

- Bei der Anwendung der oben genannten Verfahren zur Extraktwasserrückführung ergibt sich jedoch ein schwerwiegender Nachteil: Die kontinuierliche Rückführung des Extraktwassers bedingt einen starken Konzentrationsanstieg der
- 25 Oligomere und der thermodynamisch stabilen cyclischen Dimere nicht nur im Reaktionsgemisch, sondern auch im Polymer, wenn im Zuge der kontinuierlichen hydrolytischen Lactampolymerisation die Aufspaltung der Oligomere nicht gelingt beziehungsweise die Einstellung der chemischen Gleichgewichte zu langsam ist. Zudem ist der Anstieg der Oligomerkonzentration dann besonders

hoch, wenn das Reaktionsgemisch – beispielsweise zur Herstellung von Polyamiden mit hohem Molekulargewicht – einen geringen Wassergehalt aufweist.

- 5 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polyamid bereitzustellen, welches die Weiterverarbeitung beziehungsweise die Rückführung des Extraktwassers von Polyamiden ermöglicht, wobei die Aufspaltung von Lactam-Dimeren und höheren Oligomeren und die Einstellung der chemischen Gleichgewichte während der Schmelzpolymerisation
10 beschleunigt wird und Polyamide mit verringertem Gesamtextrakt und insbesondere reduziertem Dimer- und Oligomergehalt hergestellt werden können.

- Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Polyamiden durch Umsetzung mindestens eines Lactams und gegebenenfalls
15 weiteren polyamidbildenden Monomeren mit wässrigen Monomer- und Oligomerextrakten, die bei der Herstellung von Polyamiden während der Extraktion des Polymerisats mit Wassers anfallen, wobei der Wassergehalt des Reaktionsgemisches 0,5 bis 13 Gew.-% beträgt, die Umsetzung in Gegenwart von Metalloxiden, Beta-Zeolithen, Schichtsilikaten oder Kieselgelen, die dotiert sein
20 können, als Heterogenkatalysatoren durchgeführt wird, und wobei die Heterogenkatalysatoren in einer Form eingesetzt werden, die die mechanische Abtrennung aus dem Reaktionsgemisch erlaubt, und im Verlauf oder nach Ende der Polymerisation aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden.

- 25 Vorzugsweise erfolgt die Polymerisation in mindestens 2 Stufen, wobei in der ersten Stufe unter einem erhöhten Druck gearbeitet wird, bei dem das Reaktionsgemisch mit Ausnahme des Heterogenkatalysators einphasig-flüssig vorliegt, und in der zweiten Stufe unter einem Druck im Bereich von 0,1 mbar bis

1,5 bar nachkondensiert wird, wobei der Heterogenkatalysator in der ersten oder beiden Stufen vorliegen kann.

Vorzugsweise wird die Umsetzung in der ersten Stufe bei einer Temperatur im Bereich von 170°C bis 310°C und einem Druck im Bereich von 5 bis 40 bar durchgeführt. Dabei wird in der zweiten Stufe vorzugsweise adiabatisch entspannt, wobei Wasser und gegebenenfalls Lactammonomere und oligomere durch Flashverdampfung ausgetragen werden.

10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Polyamiden aus mindestens einem Lactam, insbesondere Caprolactam, und gegebenenfalls weiteren Monomeren und gegebenenfalls üblichen Zusatz- und Füllstoffen, wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Reaktionsgemisch, bestehend aus Extraktwasser aus der Extraktion von Polyamid
15 und frischem Lactam, mit einem Wassergehalt von 0,5 bis 13 Gew.-% in Gegenwart eines heterogenen Metalloxydkatalysators unter polyamidbildenden Bedingungen umsetzt. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung von Polyamiden, die einen im Vergleich zum Stand der Technik deutlich verringerten Extraktgehalt und insbesondere reduzierten Gehalt an
20 Dimeren und höheren Oligomeren aufweisen. Vorteilhaft ist die Erfindung insbesondere dann, wenn das Reaktionsgemisch einen geringen Wassergehalt aufweist, so daß die (katalysatorfreie) Oligomerenspaltung besonders langsam abläuft.

25 Die bei der Polyamidextraktion anfallenden Extraktwässer besitzen im allgemeinen einen Gehalt an organischen und gegebenenfalls anorganischen Bestandteilen von 4 bis 15 Gew.-%. Um in die Polymerisation zurückgeführt werden zu können, müssen diese Extraktwässer zunächst eingedampft werden. Dies erfolgt in an sich bekannter Weise in einer ein- oder mehrstufigen

Eindampfanlage mit kurzer Verweilzeit, beispielsweise in einem Robertverdampfer, Fallfilmverdampfer, Dünnschichtverdampfer oder Umlaufverdampfer. Das Eindampfen erfolgt bis zu einem Extraktgehalt von höchstens 85 Gew.-%, weil bei dieser Konzentration noch keine Ausfällungen der gelösten Bestandteile zu beobachten sind. Vorzugsweise dampft man auf einen Extraktgehalt von 60 bis 85 Gew.-%, insbesondere 70 bis 85 Gew.-%, ein. Die Eindampftemperaturen liegen dabei im allgemeinen im Bereich von 103°C bis 115°C, vorzugsweise 107°C bis 112°C (bei Normaldruck). Im allgemeinen wird das Eindampfen kontinuierlich durchgeführt.

10

Besonders bevorzugt wird dem Extraktwasser bereits vor der Aufkonzentrierung frisches Lactam zugesetzt, insbesondere dann, wenn die Extraktion des Polyamids nicht mit caprolactamhaltigem Wasser durchgeführt wurde. Dies hat den Vorteil, dass das Extraktkonzentrat schon während der Aufkonzentrierung gegen Oligomerenausscheidungen stabilisiert ist. Das Gewichtsverhältnis von zugesetztem Caprolactam zu Extraktgehalt wird dabei im Bereich von 0,1 bis 1,5, vorzugsweise 0,5 bis 1, gewählt.

Das nach der Aufkonzentrierung erhaltene Konzentrat (Extraktlösung) hat im allgemeinen eine Temperatur von 107°C bis 112°C und wird anschließend mit dem zur Polymerisation vorgesehenen Lactam vermischt. Man verwendet soviel Lactam, dass das resultierende Gemisch einen Wassergehalt von 0,5 bis 13 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,6 bis 7 Gew.-%, insbesondere 1 bis 4 Gew.-% und besonders bevorzugt 1,9 bis 3,5 Gew.-% aufweist. Um diesen Wassergehalt einzustellen, wird das Konzentrat mit dem Lactam im allgemeinen im Gewichtsverhältnis von 1:1 bis 1:12, vorzugsweise 1:1 bis 1:10 und insbesondere 1:1 bis 1:8, vermischt. Der hohe Lactamgehalt (im allgemeinen im Bereich von 79 bis 95 Gew.-%) verbessert die Löslichkeit der in dem Gemisch enthaltenen Oligomere, so dass keine Ausfällungen zu beobachten sind. Das Gemisch ist daher stabil und kann zumindest mehrere Stunden bis zur

Weiterverarbeitung gelagert werden, ohne dass Verstopfungen in den Anlageteilen zu beobachten sind.

Das Gemisch wird dann der Polymerisation, die in Gegenwart von
5 metalloxidhaltigen heterogenen Katalysatoren abläuft, zugeführt. Die Polymerisation wird im allgemeinen kontinuierlich und im wesentlichen nach den in der DE-A-43 21 683 und DE-A-197 09 390 beschriebenen Verfahren durchgeführt, wobei in mindestens einer der Reaktionsstufen beziehungsweise
-zonen Festbetten aus Metalloxiden eingesetzt werden. Bevorzugt wird der
10 Katalysator beziehungsweise die Mischung verschiedener heterogener Katalysatoren in den Reaktionszonen, in denen das Reaktionsgemisch einphasig-flüssig vorliegt, eingesetzt.

Erfindungsgemäß können als Katalysatoren zur heterogenen Katalyse bekannte
15 Metalloxide, wie Zirkonoxid, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Ceroxid, Lanthanoxid und bevorzugt Titandioxide wie auch Beta-Zeolithe und Schichtsilikate zur heterogenen Katalyse eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist Titandioxid in der sogenannten Anatas-Modifikation. Vorzugsweise liegt das Titandioxid zu mindestens 70 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 90 %,
20 insbesondere im wesentlichen vollständig in der Anatas-Modifikation vor. Desweiteren wurde gefunden, daß auch Kieselgel, Zeolithe und dotierte Metalloxide, wobei zum Beispiel Ruthenium, Kupfer oder Fluorid zur Dotierung eingesetzt werden, die Umsetzung der genannten Edukte deutlich verbessern. Geeignete Katalysatoren zeichnen sich insbesondere dadurch aus, dass sie leicht Brönsted-
25 sauer sind und eine große spezifische Oberfläche besitzen. Erfindungsgemäß weist der heterogene Katalysator eine makroskopische Form auf, die eine mechanische Abtrennung der Polymerschmelze vom Katalysator, beispielsweise durch Siebe oder Filter, ermöglicht. Vorgeschlagen wird der Katalysator-Einsatz

in Form von Strängen, Festbetten, Granulaten oder mit Katalysator beschichteten Füllkörpern oder Einbauten.

In der ersten Reaktionszone, die erfindungsgemäß die/den Katalysator(en) enthält, wird vorzugsweise unter solchen Bedingungen polymerisiert, bei denen das Gemisch einphasig-flüssig vorliegt, d.h. bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck. Im allgemeinen arbeitet man bei einer Temperatur im Bereich von 170°C bis 310°C, vorzugsweise von 175°C bis 270°C und besonders bevorzugt von 180°C bis 230°C, und bei einem Druck im Bereich von 5 bis 40 bar, vorzugsweise von 12 bis 20 bar.

Um jedoch hochmolekulares Polyamid zu erhalten, soll der Wassergehalt beträchtlich verringert werden. Dies erfolgt vorzugsweise durch adiabatische Entspannung des Polymerisationsgemisches, vorzugsweise auf einen Druck im Bereich von 0,1 mbar bis 1,5 bar, insbesondere 1 mbar bis 1,3 bar und besonders bevorzugt Atmosphärendruck. Aufgrund der adiabatischen Entbindung beziehungsweise Verdampfung des Wassers können sich keine Oligomere oder Additive auf Apparaturteilen abscheiden. Sie verbleiben vielmehr in der Polymermatrix gelöst oder suspendiert, so dass ein reibungsloser Ablauf der Polymerisation gewährleistet ist.

Gemäß einer ersten bevorzugten Ausführungsform wird das zu polymerisierende Gemisch in Gegenwart der heterogenen Katalysatoren in einer ersten Reaktionszone auf eine Temperatur im Bereich von 170°C bis 310°C und einen Druck im Bereich von 5 bis 40 bar gebracht, so dass die Polymerisation einsetzt. Nachdem die gewünschte Temperatur und der gewünschte Druck erreicht sind, wird mindestens eine adiabatische Entspannung (wie nachstehend noch näher beschrieben) durchgeführt. Das nach dem Entspannen erhaltene Produkt unterwirft man in mindestens einer Reaktionszone, die gewünschtenfalls ebenfalls

heterogene Katalysatoren enthält, einer drucklosen Nachpolymerisation oder gegebenenfalls einer Nachpolymerisation unter vermindertem Druck, gemäß bekannten Verfahren.

- 5 In einer anderen bevorzugten Ausführungsform wird das nach dem Entspannen erhaltene Produkt jedoch in einer ersten Reaktionszone bei einer Temperatur im Bereich von 170°C bis 310°C und einem Druck im Bereich von 5 bis 40 bar weiterpolymerisiert, anschließend erfolgt eine erneute adiabatische Entspannung und schließlich wird in einer zweiten Reaktionszone wie oben beschrieben
10 nachpolymerisiert. Die Weiterpolymerisation in der ersten Reaktionszone erfolgt im allgemeinen in einem Reaktionsgefäß, das nachstehend näher beschrieben ist.

- Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform bringt man das zu polymerisierende Gemisch auf eine weitere Temperatur von 170°C bis 310°C und
15 einem Druck von 5 bis 40 bar, beispielsweise, indem man das Gemisch kontinuierlich innerhalb weniger Minuten über einen beheizten Wärmetauscher schickt. Anschließend wird das Produkt in einer ersten Reaktionszone, die erfindungsgemäß die heterogenen Katalysatoren enthält, unter Beibehaltung der Druck- und Temperaturbedingungen anpolymerisiert. Die Polymerisation erfolgt
20 im allgemeinen in einem Reaktionsgefäß, das neben dem Katalysatormaterial auch andere Einbauten enthalten kann, beispielsweise in einem Rohrreaktor mit Mischelementen. Es können geordnete Mischelemente (z.B. sogenannte Sulzerpackungen) oder ungeordnete Mischelemente wie Füllkörper (z.B. Raschig-Ringe, Kugeln oder Pallringe) eingesetzt werden, die erfindungsgemäß auch mit
25 Metalloxidverbindungen beschichtet sein können. In dieser Reaktionszone findet eine exotherme Polymerisation der Reaktionsmischung statt, wobei aus den zuvor genannten Gründen die Einphasigkeit des Reaktionssystems durch entsprechende Druck- und Temperaturbedingungen sichergestellt wird. Die Verweilzeit liegt im allgemeinen im Bereich von 0,5 bis 3 Stunden, vorzugsweise 1 bis 2 Stunden.

Das unter Druck stehende Reaktionsgemisch wird anschließend adiabatisch in eine Abscheidezone entspannt. Der Druck in dieser Abscheidzone liegt in der Regel im Bereich von 0,1 mbar bis 1,5 bar, bevorzugt im Bereich von 10 bis 1300 mbar. Bei der Entspannung kommt es zu einer Flashverdampfung des noch im Polymer befindlichen Wassers unter Nutzung der zuvor in der Polymerschmelze gespeicherten Reaktions- beziehungsweise Eigenwärme. Im Gegensatz zu der herkömmlichen Verdampfung des Wassers an einer Wärmetauscherfläche können bei der Flashverdampfung, wie schon erwähnt, aus der Polymermatrix keine Ausscheidungen an Wärmetauscherflächen und sonstigen Apparatenoberflächen stattfinden. Eine Belagbildung durch organische oder anorganische Ausscheidungen wird vermieden. Zudem wird die im Prozess freigesetzte Wärme direkt zur Wasserverdampfung genutzt, was eine weitere Energie- und Kostenersparnis bewirkt. Eine Abkühlung des Reaktionsgemisches ist zudem erwünscht, da das Polykondensationsgleichgewicht mit sinkender Temperatur auf die Seite des höhermolekularen Produkts verschoben wird. Der bei der Entspannung freigesetzte Wasserdampf enthält flüchtige Bestandteile wie das Monomer Caprolactam und Oligomere. Durch Rektifikation über eine Kolonne kann der Wasserdampf aus dem System entfernt werden und die organischen Bestandteile können in den Prozess zurückgeführt werden.

Das bei Einsatz von Caprolactam nach der Abscheidezone erhaltene Polycaprolactam besitzt im allgemeinen ein Molekulargewicht im Bereich von 3000 bis 18000 g/mol, bevorzugt 6000 bis 12000 g/mol. Die Schmelzviskosität liegt bei 1 bis 200 Pas (bei 270°C). Die Polymerschmelze wird entweder unmittelbar im Anschluss an die Abscheidezone in eine Nachreaktionszone überführt, in der ein weiterer Molekulargewichtsaufbau stattfindet, oder direkt nach üblichen Verfahren stückig gemacht. Die Nachreaktionszone kann erfindungsgemäß ebenfalls mit den genannten heterogenen Katalysatoren

ausgerüstet sein, durch die nicht nur der Oligomergehalt weiter abgesenkt, sondern auch die Kondensationsrate erhöht wird.

- Wenn die Wasserkonzentration in der aufkonzentrierten, mit Lactam versetzten Extraktionslösung hoch ist und eine niedrige Temperatur in der hydraulisch betriebenen ersten Reaktionszone gewählt wird, ist die Anwendung einer zwei- oder mehrstufigen Flashverdampfung zweckmäßig. Auf diese Weise vermeidet man ein Absinken der Temperatur der Reaktionsmischung unter die Polymerschmelztemperatur bei der adiabatischen Verdampfung. Hierzu wird die Mischung aus Konzentrat und Lactam wie oben beschrieben aufgeheizt und in die erste, das Katalysatorgranulat enthaltende Reaktionszone geleitet, wo sie sich durch die Reaktion weiter erhitzt. Der Druck wird vorzugsweise wieder so gewählt, dass die Reaktionsmischung einphasig-flüssig vorliegt.
- Das unter Druck stehende Reaktionsgemisch wird anschließend adiabatisch in eine erste Abscheidezone entspannt, wobei der Druck in dieser Abscheidezone im Bereich von 1 bis 20 bar, bevorzugt 6 bis 15 bar und besonders bevorzugt 8 bis 12 bar liegt. Dabei wird ein Teil des im Polymer befindlichen Wassers unter Nutzung der zuvor gespeicherten Reaktions- und Eigenwärme in einer Flashverdampfung entbunden. Die Verweilzeit in der ersten Abscheidezone wählt man im allgemeinen im Bereich von 5 bis 60 Minuten, vorzugsweise 20 bis 30 Minuten. Anschließend wird die unter Druck stehende Mischung über einen weiteren Wärmetauscher in einen weiteren Reaktor geführt und dabei innerhalb weniger Minuten auf Temperaturen im Bereich von 220 bis 310°C, vorzugsweise von 230 bis 290°C und besonders bevorzugt von 235 bis 260°C erhitzt. Der Druck in diesem Reaktor, der erfindungsgemäß ebenfalls heterogene Katalysatoren enthalten kann, wird wiederum vorzugsweise so eingestellt, dass die Reaktionsmischung einphasig flüssig vorliegt, er liegt in der Regel im Bereich von 1 bis 20 bar, bevorzugt 6 bis 20 bar, vorzugsweise 12 bis 18 bar. Die Reaktionsmischung wird dann in eine zweite Abscheidezone erneut adiabatisch

entspannt. Der Druck in der zweiten Abscheidezone wird im Bereich von 10 bis 1300 mbar gewählt. Dieses Verfahren des erneuten Aufheizens der Reaktionsmischung mit anschließender Flashverdampfung kann bei Bedarf wiederholt werden. Die in den verschiedenen Abscheidezonen verdampfte
5 Wassermenge und damit verbundene Temperaturabsenkung kann durch den jeweils eingestellten Druck gezielt beeinflusst werden.

Als Lactam kann man beispielsweise Caprolactam, Önanthlactam, Capryllactam und Lauryllactam sowie deren Mischungen, bevorzugt Caprolactam, einsetzen.

10

Als weitere Monomereinheiten kann man beispielsweise Dicarbonsäuren, wie Alkandicarbonsäuren mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure oder Sebazinsäure sowie Terephthalsäure und Isophthalsäure, Diamine, wie C₄-C₁₂-
15 Alkylendiamine, insbesondere mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie Hexamethyldiamin, Tetramethyldiamin oder Octamethyldiamin, ferner m-Xylyldiamin, Bis-(4-aminophenyl)methan, Bis-(aminophenyl)propan-2,2 oder Bis-((4-aminocyclohexyl)methan, sowie Mischungen von Dicarbonsäuren und Diaminen, vorteilhaft im äquivalenten Verhältnis, wie
20 Hexamethyldiammoniumadipat, Hexamethyldiammoniumterephthalat, in Mengen im Bereich von 0 bis 60, vorzugsweise von 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren, einsetzen. Besondere technische Bedeutung haben Polycaprolactam und Polyamide, die aus Caprolactam, Hexamethyldiamin sowie Adipinsäure, Isophthalsäure und/oder
25 Terephthalsäure aufgebaut sind, erlangt.

In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man Caprolactam und Hexamethyldiammoniumadipat („AH-Salz“) ein, wobei man das AH-Salz als wässrige Lösung verwendet. Üblicherweise wählt man das Molverhältnis von

55

- 12 -

Caprolactam zu AH-Salz im Bereich von 99,95:0,05 bis 80:20, bevorzugt von 95:5 bis 85:15.

Als übliche Zusatz- und Füllstoffe kann man Pigmente, wie Titandioxid,
5 Siliciumdioxid oder Talk, Kettenregler, wie aliphatische und aromatische Carbon-
und Dicarbonsäuren, wie Propionsäure oder Terephthalsäure, Stabilisatoren, wie
Kupfer(I)halogenide und Alkalimetallhalogenide, Nukleierungsmittel, wie
Magnesiumsilikat oder Bornitrid, Homogen-Katalysatoren, wie phosphorige
Säure, sowie Antioxidantien in Mengen im Bereich von 0 bis 5 Gew.-%,
10 bevorzugt von 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren,
einsetzen. Die Additive setzt man in der Regel vor dem Granulieren und vor,
während oder nach, bevorzugt nach der Polymerisation zu. Besonders bevorzugt
werden die Additive dem Reaktionsgemisch erst nach Durchlaufen der
Reaktionszonen, die die heterogenen Katalysatoren enthalten, zugesetzt.

15

Das erfindungsgemäß erhaltene Polymer kann dann nach üblichen Verfahren
weiter verarbeitet werden, beispielsweise kann es nach üblichen Methoden stückig
gemacht werden, indem man es in Form von Schmelzprofilen austrägt,
anschließend durch ein Wasserbad leitet und hierbei abkühlt und dann granuliert.
20 Das Granulat kann man dann nach an sich bekannten Methoden extrahieren und
anschließend oder gleichzeitig zu hochmolekularem Polylactam umsetzen. Die
Extraktion kann beispielsweise mit Wasser oder wässriger Caprolactamlösung
erfolgen. Eine weitere Möglichkeit ist die Gasphasenextraktion, wie sie
beispielsweise in EP-A-0 284 968 beschrieben ist. Die gewünschte
25 Viskositätszahl des Endproduktes liegt in der Regel im Bereich von 120 bis 350
ml/g. Sie kann in an sich bekannter Weise eingestellt werden.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen das erfindungsgemäße Verfahren. Soweit nicht anders angegeben, beziehen sich im Rahmen der vorliegenden Anmeldung alle Mengen- beziehungsweise Prozentangaben auf das Gewicht.

5

Beispiele

Unextrahiertes Polyamid 6 -Granulat wird im Gegenstrom mit heißem Wasser extrahiert. Die resultierende 10%ige Extraktlösung wird in einer einstufigen Eindampfanlage bei einer Temperatur von 108°C auf einen Gehalt an organischen und anorganischen Extraktbestandteilen von 80 % aufkonzentriert. Der wasserfreie Extraktanteil der Lösung enthält 79,1 % Caprolactam-Monomer, 5,7 % Caprolactam-Dimer und 3,8 % Caprolactam-Trimer.

Die heiße aufkonzentrierte 80%ige Extraktwasserkonzentrat-Lösung wird dann in einen beheizten Mischbehälter gepumpt und dort mit Frischlactam vermischt. Die erhaltene Eduktmischung enthält 2,0 % Wasser und wird kontinuierlich in der nachstehend beschriebenen Miniplant-Apparatur polymerisiert.

Hierzu wird die Caprolactam/Extraktwasserkonzentrat-Mischung über eine Pumpe mit einem Durchsatz von 0,5 kg/h einem beheizten Wärmetauscher zugeführt und innerhalb von ca. 10 Minuten auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt. Auf der Druckseite der Eintragspumpe wird ein Druck von ca. 10 bar eingestellt, um die Einphasigkeit des Reaktionssystems sicherzustellen. Die aufgeheizte Reaktionsmischung wird anschließend durch ein beheiztes, zylindrisches Rohr, dem sogenannten Vorreaktor mit einem Innendurchmesser von 12 mm und einer Länge von 1000 mm, gepumpt. Das Rohr ist mit Katalysatorgranulat, hergestellt aus Titandioxid von Finnti, Typ S150, mit einem Durchmesser von 4 mm und einer Länge zwischen 5 und 20 mm gefüllt. Das

Titandioxid liegt in der Anatas-Modifikation vor und wird mit Hilfe von Sieben im Vorreaktor fixiert beziehungsweise vom austretenden Produktstrom getrennt. Die Verweilzeit im Rohr beträgt 1,2 Stunden. Das unter dem Druck von ca. 10 bar stehende Reaktionsgemisch wird am Rohrende über ein Regelventil kontinuierlich
5 in ein beheiztes zylindrisches Abscheidegefäß auf einen Absolutdruck von 2,5 bar entspannt. Das Reaktionsgemisch wird dabei zweiphasig, so dass das enthaltene Wasser verdampfen kann. Die Temperatur der Polymerschmelze sinkt auf 245°C ab. Nach einer Verweilzeit von 3 Stunden im Abscheidegefäß, das gleichzeitig als Nachreaktionszone dient, wird das Polymer kontinuierlich mit einer
10 Schmelzepumpe aus dem Sumpf des Nachreaktors über eine Düse in ein Wasserbad in Form von Schmelzprofilen ausgetragen, um Wasserbad verfestigt, granuliert und mit heißem Wasser extrahiert.

Zur Extraktion werden 100 Gew.-Teile Polyamid 5 mit 400 Gew.-Teilen
15 vollentsalztem Wasser von 100°C für eine Dauer von 32 Stunden unter Rückfluß gerührt beziehungsweise extrahiert und nach Entfernen des Wassers milde, das heißt ohne die Gefahr einer Nachkondensation, bei einer Temperatur von 100°C für eine Zeitdauer von 20 Stunden im Vakuum getrocknet. Die sogenannte relative Viskosität (RV) des extrahierten Polyamids wird in 1,0 Gew.-%iger
20 Lösung in 96%iger Schwefelsäure bei 25°C mittels Viskosimeter nach Ubbelohde bestimmt.

Der Dimergehalt im Polymer wurde mittels HPLC-Analyse des Extraktes bestimmt.

25 Vergleichsbeispiele:

In den Vergleichsbeispielen wird das Titandioxidgranulat im zylindrischen Reaktor durch Raschig-Ringe mit einem Durchmesser von 6 mm ersetzt und das Reaktionsgemisch analog zur obigen Beschreibung polymerisiert.

Die Extrakt- und Dimergehalte der hergestellten Produkte aus den Beispielen und Vergleichsbeispielen sowie die relativen Viskositäten der extrahierten Proben sind zusammen mit den korrespondierenden Vorreaktortemperaturen tabellarisch in den Tabellen 1, 2 und 3 dargestellt.

5

Die Ergebnisse aus Tabelle 1 zeigen, dass die erfindungsgemäß in Gegenwart des Katalysators hergestellten Produkte bei allen Vorreaktortemperaturen und insbesondere bei Temperaturen von weniger als 230°C deutlich höhere Viskositäten aufweisen als die Vergleichsbeispiel-Polymere.

10

Wie die Ergebnisse aus Tabelle 2 zeigen, steigt unterhalb einer Vorreaktortemperatur von 230°C der Extraktgehalt der Polymere, die nicht katalytisch umgesetzt wurden, sehr stark an und liegt deutlich über den Extraktgehalten der erfindungsgemäß hergestellten Polyamide. Hohe Extraktwerte
15 bedeuten, dass der Monomerumsatz unzureichend ist, der Extraktionsaufwand ansteigt und die Herstellung des Polyamids vergleichsweise unwirtschaftlich ist.

20

Somit gelingt bei niedrigen Temperaturen eine im Vergleich zum Stand der Technik kostengünstige Herstellung von Polyamid nur dann, wenn Caprolactam erfindungsgemäß in Gegenwart des Katalysators umgesetzt wird. Wie die
Ergebnisse aus Tabelle 3 zeigen, ist bei tiefen Reaktionstemperaturen im Vorreaktor unterhalb von 230°C der Dimergehalt deutlich kleiner als bei
Temperaturen gleich oder größer 240°C.

25

59 ⁶¹

Tabelle 1 – Viskositäten der erfindungsgemäß in Gegenwart des Titandioxid-Katalysators hergestellten Polyamide.

Vorreaktortemp. [°C]	Relative Viskosität	
	Beispiele	Vergleichsbeisp.
190	1,97	1,71
200	1,97	1,78
210	2,01	1,84
220	2,02	1,91
230	2,00	1,99
240	2,06	2,03

5

Tabelle 2 – Extraktgehalte der erfindungsgemäß in Gegenwart des Titandioxid-Katalysators hergestellten Polyamide

Vorreaktortemp. [°C]	Extraktgehalt [%]	
	Beispiele	Vergleichsbeisp.
190	11,83	29,33
200	11,47	23,63
210	11,37	19,83
220	10,83	14,03
230	10,77	11,20
240	10,40	10,60

10

62
60

Tabelle 3 Dimergehalte der erfindungsgemäß in Gegenwart des Titandioxid-Katalysators hergestellten Polyamide

	Dimergehalt [%]
Vorreaktortemperatur [°C]	Beispiele
190	0,60
200	0,64
210	0,74
220	0,77
230	0,85
240	0,86

BASF Aktiengesellschaft

7. Juni 1999

NAE19980777 IB/SF/cd6

5

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyamiden durch Umsetzung mindestens
10 eines Lactams und gegebenenfalls weiteren polyamidbildenden
Monomeren mit wässrigen Monomer- und Oligomerextrakten, die bei der
Herstellung von Polyamiden während der Extraktion des Polymerisats mit
Wassers anfallen, wobei der Wassergehalt des Reaktionsgemisches 0,5 bis
13 Gew.-% beträgt, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in
15 Gegenwart von Metalloxiden, Beta-Zeolithen, Schichtsilikaten oder
Kieselgelen, die dotiert sein können, als Heterogenkatalysatoren
durchgeführt wird, wobei die Heterogenkatalysatoren in einer Form
eingesetzt werden, die die mechanische Abtrennung aus dem
Reaktionsgemisch erlaubt, und im Verlauf oder nach Ende der
20 Polymerisation aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
Heterogenkatalysatoren in Form von Granulaten, Strängen, Festbetten oder
mit Katalysator beschichteten Füllkörpern oder Einbauten eingesetzt
25 werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die
Metalloxid-Katalysatoren ausgewählt sind aus Zirkonoxid,
Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Ceroxid, Lanthanoxid, Titanoxid, Beta-
30 Zeolithen und Schichtsilikaten.

- 2 -

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Metalloxid-Katalysator Titanoxid eingesetzt wird, das zumindestens 70 Gew.-% in der Anatasmodifikation vorliegt.
- 5 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in mindestens 2 Stufen erfolgt, wobei in der ersten Stufe unter einem erhöhten Druck gearbeitet wird, bei dem das Reaktionsgemisch mit Ausnahme des Heterogenkatalysators einphasig-flüssig vorliegt, und in der zweiten Stufe unter einem Druck im Bereich
10 von 0,1 mbar bis 1,5 bar nachkondensiert wird, wobei der Heterogenkatalysator in der ersten oder beiden Stufen vorliegen kann.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in der ersten Stufe bei einer Temperatur im Bereich von 170°C bis 310°C
15 und einem Druck in einem Bereich von 5 bis 40 bar durchgeführt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß in der zweiten Stufe adiabatisch entspannt wird, wobei Wasser und gegebenenfalls Lactammonomere und-oligomere durch Flashverdampfung
20 ausgetragen werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Lactam Caprolactam eingesetzt wird.

BASF Aktiengesellschaft

7. Juni 1999

NAE19980777 IB/SF/cd6

5

Zusammenfassung

- 10 In einem Verfahren zur Herstellung von Polyamiden durch Umsetzung
mindestens eines Lactams und gegebenenfalls weiteren polyamidbildenden
Monomeren mit wässrigen Monomer- und Oligomerextrakten, die bei der
Herstellung von Polyamiden während der Extraktion des Polymerisats mit
Wassers anfallen, wobei der Wassergehalt des Reaktionsgemisches 0,5 bis 13
15 Gew.-% beträgt, wird die Umsetzung in Gegenwart von Metalloxiden, Beta-
Zeolithen, Schichtsilikaten oder Kieselgelen, die dotiert sein können, als
Heterogenkatalysatoren durchgeführt, wobei die Heterogenkatalysatoren in einer
Form eingesetzt werden, die die mechanische Abtrennung aus dem
Reaktionsgemisch erlaubt, und im Verlauf oder nach Ende der Polymerisation aus
20 dem Reaktionsgemisch entfernt werden.

1047 13 66
64

REPÚBLICA FEDERAL DE ALEMANIA

CERTIFICADO DE PRIORIDAD REFERENTE A LA PRESENTACIÓN DE UNA
SOLICITUD DE PATENTE

Número de referencia: 199 25 906.2
Fecha de presentación: 07 de junio de 1999
Solicitante/Titular: BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/DE
Denominación: Procedimiento para la producción de
poliamidas a partir de lactamas y
extractos de poliamidas.
IPC: C 08 G 69/20

Las hojas adjuntas son una copia fiel y exacta de la
documentación original de esta solicitud.

Munich, 15 de junio de 2000

Oficina de Patentes y Marcas de Alemania

El Presidente

Por orden

fdo. Seiler

67
65

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE POLIAMIDAS A PARTIR DE
LACTAMAS Y EXTRACTOS DE POLIAMIDAS

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir poliamidas haciendo reaccionar mezclas de por lo menos una lactama y el extracto obtenido en la extracción de poliamidas, bajo condiciones de formación de poliamidas.

La poliamida que se produce principalmente por polimerización de caprolactama tiene un contenido de equilibrio de caprolactama y sus oligómeros de 8 a 15%, dependiendo de la temperatura. Estos interfieren con el procesamiento ulterior y por lo tanto son retirados usualmente por extracción con agua, alcohol o agua que contiene caprolactama o por tratamiento con gases inertes o por tratamiento con vacío.

La extracción con agua produce usualmente un agua de extracción que contiene desde aprox. 2 a 15% en peso de monómero y sus oligómeros, y esta agua de extracción se recupera por razones económicas y de protección ambiental, volviendo a reciclar a la polimerización la caprolactama y sus oligómeros.

La DE-A-43 21 683 y la US 4.049.638 describen procedimientos para la producción de policaprolactama que permiten el uso de caprolactama con un contenido de agua de hasta 15% en la polimerización. La EP-A-0 745 631 revela la reutilización de soluciones acuosas de extractos mediante la

adición de pequeñas cantidades de un ácido di- o policarboxílico, dado que por otro lado el extracto es más lento de polimerizar que la caprolactama.

Dado que el extracto contiene también apreciables fracciones de oligómeros cíclicos que permanecen sin cambios durante la polimerización, se han propuesto varios procedimientos para dividir estos oligómeros o convertirlos en oligómeros lineales. Los oligómeros se dividen normalmente usando ácido fosfórico o altas temperaturas. Por ejemplo, la US 5.077.381 describe un procedimiento para dividir los oligómeros a temperaturas desde 220°C hasta 290°C, preferentemente bajo presión elevada.

Antes de reciclar a la polimerización, la solución de extracción usualmente de aprox. 10% en peso debe ser procesado primero, es decir, generalmente concentrado. El procesamiento se realiza generalmente por destilación del agua. La DE-A-25 01 348 describe la concentración en ausencia de oxígeno atmosférico, siendo precedida la concentración a más del 70% en peso, por la adición de caprolactama fresca al agua de extracción. La EP-A-0 123 881 revela la adición de caprolactama a la solución de extracción antes del comienzo de la concentración para reducir la pérdida de oligómeros.

Sin embargo, el uso de los procedimientos arriba mencionados para el reciclado del agua de extracción ha presentado una seria desventaja: el reciclado continuo del

agua de extracción es responsable de un aumento sustancial en la concentración de los oligómeros y de los dímeros cíclicos termodinámicamente estables no sólo en la mezcla de reacción sino también en el polímero, si en el transcurso de la polimerización continua hidrolítica de lactama, la división de los oligómeros no es exitosa o la obtención del equilibrio químico es demasiado lenta. Adicionalmente, el aumento en la concentración de oligómeros es particularmente elevado cuando la mezcla de reacción - para producir, por ejemplo, poliamidas de alto peso molecular - tiene un bajo contenido de agua.

Un objeto de la presente invención es proveer un procedimiento para producir poliamida en el cual se pueda procesar ulteriormente o reciclar el agua de extracción de la extracción de poliamidas, acelerando la división de los dímeros de lactama y los oligómeros superiores y la obtención del equilibrio químico durante la polimerización de la masa fundida y produciendo poliamidas que tienen extraíbles totales reducidos y especialmente un contenido de dímeros y oligómeros reducido.

Hemos hallado que este objeto se alcanza de acuerdo con la invención por medio de un procedimiento para producir poliamidas haciendo reaccionar por lo menos una lactama y opcionalmente otros monómeros formadores de poliamidas con extractos de oligómeros y monómeros acuosos obtenidos durante

la extracción con agua del producto de polímero obtenido en la producción de poliamidas, encontrándose el contenido de agua de la mezcla de reacción en el rango de 0,5 a 13% en peso, que comprende realizar la reacción en presencia de óxidos de metal, beta-zeolitas, silicatos estratificados o geles de sílice, que pueden estar impurificados, como catalizadores heterogéneos, utilizándose los catalizadores heterogéneos de una manera que permita la remoción mecánica de la mezcla de reacción, y que son removidos de la mezcla de reacción durante la polimerización o después que ha finalizado.

La polimerización es realizada preferentemente en por lo menos 2 etapas, realizándose la primera etapa bajo una presión elevada a la cual la mezcla de reacción, con la excepción del catalizador heterogéneo, se encuentra presente en forma de una fase líquida simple y realizándose la segunda etapa bajo una presión en el rango de 0,1 mbar a 1,5 bar para la post-condensación, estando presente el catalizador heterogéneo en la primera etapa o en ambas etapas.

Preferentemente, la reacción en la primera etapa se realiza a una temperatura entre 170°C y 310°C y a una presión entre 5 y 40 bar. Preferentemente, se realiza una descompresión adiabática en la segunda etapa para descargar agua y eventualmente monómeros u oligómeros de lactama por evaporación flash.

Objeto de la presente invención es por lo tanto proveer un procedimiento para producir poliamidas a partir de por lo menos una lactama, especialmente caprolactama, y opcionalmente otros monómeros y opcionalmente aditivos y sustancias de relleno usuales, estando caracterizado el procedimiento porque se hace reaccionar una mezcla de reacción que comprende agua de extracción de la extracción de poliamida y lactama fresca, con un contenido de agua de 0,5 a 13% en peso, en presencia de un catalizador de óxido de metal heterogéneo bajo condiciones formadoras de poliamida. El procedimiento de acuerdo con la invención hace posible producir poliamidas que tienen, en comparación con la técnica anterior, un contenido de extraíbles claramente reducido y especialmente un nivel reducido de dímeros y de oligómeros superiores. La invención es ventajosa en particular cuando la mezcla de reacción tiene un bajo contenido de agua, de modo que la división de oligómeros (libre de catalizador) tiene lugar en forma particularmente lenta.

Las aguas de extracción obtenidas en la extracción de poliamidas contienen generalmente de 4 a 15% en peso de componentes orgánicos y opcionalmente inorgánicos. Para poder ser recicladas en la polimerización, estas aguas de extracción primero tienen que ser evaporadas. Esto se realiza de una manera convencional en una unidad de evaporación de etapa simple o múltiple teniendo un tiempo de permanencia

breve, por ejemplo, en un evaporador Robert, un evaporador de película descendente, un evaporador de película delgada o un evaporador rotativo. La evaporación es realizada hasta un contenido de extracción de no más de 85% en peso, dado que esta concentración está aún por debajo de aquella a la cual se observa que se separan los componentes disueltos. Preferentemente la evaporación es realizada hasta un contenido de extracción de 60% a 85% en peso, especialmente de 70 a 85% en peso. Las temperaturas de evaporación se encuentran generalmente en el rango de 103°C a 115°C, preferentemente de 107°C a 112°C (a presión normal). En general, la evaporación se realiza en forma continua.

Preferentemente, el agua de extracción es mezclada con lactama fresca aún antes de la concentración, especialmente cuando la extracción de la poliamida no se realiza con agua que contiene caprolactama. Esto tiene la ventaja de que el concentrado de extracción es estabilizado contra las separaciones de oligómeros aún durante la concentración. La relación en peso entre la caprolactama agregada y el contenido de extracción se elige en el rango de 0,1 a 1,5, preferentemente de 0,5 a 1.

El concentrado (solución de extracción) de la concentración tiene generalmente una temperatura entre 107°C y 112°C y es mezclado subsiguientemente con la lactama a ser polimerizada. Se usa suficiente lactama para que la mezcla

resultante tenga un contenido de agua de 0,5 a 13% en peso, preferentemente de 0,5 a 10% en peso, más preferentemente de 0,6 a 7%, especialmente de 1 a 4% en peso, más preferentemente aún de 1,9 a 3,5%. Para ajustar este contenido de agua, se mezcla el concentrado con la lactama en una relación de peso que se encuentra generalmente en el rango de 1:1 a 1:12, preferentemente de 1:1 a 1:10, especialmente de 1:1 a 1:8. El alto contenido de lactama (generalmente en el rango de 79 a 95% en peso) mejora la solubilidad de los oligómeros presentes en la mezcla, de modo que no se observan separaciones. La mezcla es por lo tanto estable y puede ser almacenada por lo menos por varias horas hasta el procesamiento ulterior, sin que se observen obstrucciones en las partes de la instalación.

La mezcla se somete entonces a la polimerización que tiene lugar en presencia de catalizadores de óxidos de metal heterogéneos. La polimerización se realiza generalmente en forma continua y esencialmente de acuerdo con los procedimientos descritos en la DE-A-43 21 683 y la DE-A-197 09 390, usándose lechos fijos de óxidos de metal en por lo menos una de las etapas o zonas de reacción. El catalizador o la mezcla de varios catalizadores heterogéneos se usa preferentemente en las zonas de reacción en las que la mezcla de reacción se encuentra presente como una fase líquida simple.

De acuerdo con la invención se pueden utilizar como catalizadores para la catálisis heterogénea óxidos de metal conocidos, tales como óxido de zirconio, óxido de aluminio, óxido de magnesio, óxido de cerio, óxido de lantano, y preferentemente dióxidos de titanio como así también beta-zeolitas y silicatos estratificados. Se prefiere particularmente el dióxido de titanio en forma de anatasa. El dióxido de titanio se encuentra preferentemente en una proporción no menor de 70% en peso, más preferentemente no menor de 90% en peso, en especial totalmente en la forma anatasa. Hemos hallado además que el gel de sílice, las zeolitas y los óxidos de metal impurificados - pudiendo usarse para la impurificación, por ejemplo, rutenio, cobre o fluoruro - mejoran significativamente la conversión de los eductos mencionados. Los catalizadores adecuados se caracterizan particularmente por ser levemente ácidos de Brönsted y por tener un área superficial específica grande. De acuerdo con la invención, el catalizador heterogéneo tiene una forma macroscópica que permite la separación mecánica de la masa fundida de polímero del catalizador, por ejemplo, por medio de tamices o filtros. Proponemos que el catalizador se utilice en forma de extrudados, lechos fijos, gránulos o materiales o rellenos recubiertos con catalizador.

La primera zona de reacción, que de acuerdo con la invención contiene el(los) catalizador(es), polimeriza

preferentemente bajo condiciones en que la mezcla está presente como una fase líquida simple, es decir, a temperatura elevada y presión elevada. En general, la polimerización se realiza a una temperatura en el rango de 170°C a 310°C, preferentemente de 175°C a 270°C, en particular preferentemente de 180°C a 230°C y a una presión en el rango de 5 a 40 bar, preferentemente de 12 a 20 bar.

Sin embargo, para obtener poliamida de alto peso molecular, el contenido de agua debería reducirse apreciablemente. Esto se logra preferentemente a través de una expansión adiabática de la mezcla de polimerización, preferentemente a una presión en el rango de 0,1 mbar a 1,5 bar, especialmente de 1 mbar a 1,3 bar, en particular preferentemente a presión atmosférica. Debido a la evaporación o liberación adiabática del agua, los oligómeros o aditivos no pueden depositarse sobre el equipo. Por el contrario, permanecen disueltos o suspendidos en la matriz de polímeros, asegurando un progreso uniforme de la polimerización.

Una primera forma de realización preferida comprende llevar a la mezcla a ser polimerizada a una temperatura en el rango de 170°C a 310°C y a una presión en el rango de 5 a 40 bar en presencia de catalizadores heterogéneos en una primera zona de reacción, haciendo que comience la polimerización. Después de haberse alcanzado la temperatura deseada y la

presión deseada se realiza por lo menos una expansión adiabática (como se describe particularmente más adelante). El producto obtenido después de la etapa de expansión es sometido a una polimerización posterior sin presión u opcionalmente a una polimerización posterior bajo presión reducida de acuerdo con procedimientos conocidos, en por lo menos una zona de reacción, que contiene igualmente, si se desea, catalizadores heterogéneos.

En otra forma de realización preferida, sin embargo, el producto obtenido después de la etapa de expansión es polimerizado adicionalmente en una primera zona de reacción a una temperatura en el rango de 170°C a 310°C y a una presión en el rango de 5 a 40 bar y luego sometido a una nueva expansión adiabática y finalmente post-polimerizado como se describió más arriba en una segunda zona de reacción. La polimerización ulterior en la primera zona de reacción es realizada generalmente en un recipiente de reacción descrito con mayores detalles más abajo.

En otra forma de realización preferida, la mezcla a ser polimerizada es llevada a una temperatura de 170°C a 310°C y a una presión de 5 a 40 bar, por ejemplo, enviando continuamente la mezcla a través de un intercambiador de calor calefaccionado por pocos minutos. Subsiguientemente, el producto es polimerizado incipientemente bajo las mismas condiciones de presión y temperatura en una primera zona de

reacción que, de acuerdo con la invención, contiene los catalizadores heterogéneos. La polimerización es realizada generalmente en un recipiente de reacción el cual, además del material de catalizador puede contener también otros accesorios internos, por ejemplo, en un reactor tubular equipado con elementos de mezclado. Estos pueden ser elementos de mezclado colocados en forma ordenada (por ej. las así llamadas empaquetaduras de Sulzer) o elementos de mezclado colocados en forma desordenada tales como elementos de relleno (por ej. anillos de Raschig, esferas o anillos de Pall), y pueden estar también recubiertos con compuestos de óxidos de metal, de acuerdo con la invención. En esta zona de reacción tiene lugar una polimerización exotérmica de la mezcla de reacción, la cual por las razones antes mencionadas, es mantenida bajo condiciones de presión y temperatura apropiadas para asegurar que el sistema de reacción forme una fase simple. El tiempo de permanencia se encuentra generalmente en el rango de 0,5 a 3 horas, preferentemente en el rango de 1 a 2 horas.

La mezcla de reacción presurizada se expande subsiguientemente en forma adiabática en una zona de separación. La presión en esta zona de separación se encuentra generalmente en el rango de 0,1 mbar a 1,5 bar, preferentemente en el rango de 10 a 1300 mbar. El procedimiento de expansión es acompañado por una evaporación

flash del agua aún presente en el polímero, utilizando el calor almacenado en la masa fundida de polímero. A diferencia de la evaporación convencional de agua en una superficie de intercambiador de calor, como se mencionó, una evaporación flash es un procedimiento en el cual no se producen separaciones en las superficies del intercambiador de calor y otras superficies de aparatos de la matriz de polímeros. Se evitan las obstrucciones causadas por depósitos orgánicos o inorgánicos. Adicionalmente, el calor liberado en el proceso es utilizado directamente para la evaporación del agua, representando una energía adicional y un ahorro en costos. Además es conveniente el enfriamiento de la mezcla de reacción, dado que el equilibrio de la condensación de polímeros es desplazado por la reducción de la temperatura hacia el lado del producto de mayor peso molecular. El vapor de agua liberado durante la etapa de expansión contiene componentes volátiles tales como el monómero caprolactama y oligómeros. La rectificación a través de una columna puede usarse para eliminar el vapor de agua del sistema y para reciclar los productos orgánicos de vuelta al proceso.

La policaprolactama obtenida corriente abajo de la zona de separación con el uso de caprolactama, generalmente tiene un peso molecular en el rango de 3000 a 18000 g/mol, preferentemente de 6000 a 12000 g/mol. La viscosidad de la masa fundida se encuentra en el rango de 1 a 200 Pas a 270°C.

La masa fundida de polímero es transferida, o bien, inmediatamente después de la zona de separación, a una zona de reacción posterior en donde se produce otro aumento del peso molecular, o bien convertida directamente en una pieza de forma de acuerdo con los procedimientos usuales. La zona de reacción posterior de acuerdo con la invención puede estar equipada en forma similar con los catalizadores heterogéneos mencionados más arriba, en donde no sólo se reduce ulteriormente el contenido de oligómeros, sino que también aumenta el valor de la condensación.

Cuando la concentración de agua en la solución de extracción mezclada con lactama, concentrada, es elevada y se elige una temperatura baja en la primera zona de reacción operada hidráulicamente, es conveniente emplear una evaporación flash que comprenda dos o más etapas. Esto detiene la caída de la temperatura de la mezcla de reacción por debajo de la temperatura de la masa fundida de polímero durante la evaporación adiabática. Para ello se calienta la mezcla de concentrado y lactama como se describió más arriba y se la hace pasar a la primera zona de reacción, que contiene los gránulos de catalizador y en donde la mezcla se calienta adicionalmente como resultado de la reacción. Preferentemente, se elige nuevamente la presión de modo que la mezcla de reacción se encuentre presente como una fase líquida simple.

La mezcla de reacción que se encuentra bajo presión se expande subsiguientemente en forma adiabática en una primera zona de separación, encontrándose la presión en esta zona de separación en general en el rango de 1 a 20 bar, preferentemente 6 a 15 bar y más preferentemente en el rango de 8 a 12 bar. El proceso de expansión es acompañado por una evaporación flash por la cual parte del agua en el polímero es liberada utilizando la entalpía y el calor de reacción almacenados previamente. El tiempo de permanencia en la primera zona de separación se elige generalmente en el rango de 5 a 60 minutos, preferentemente de 20 a 30 minutos. La mezcla presurizada es pasada luego a través de otro intercambiador de calor a un reactor adicional y calentada a temperaturas en el rango de 220 a 310°C, preferentemente de 230°C a 290°C, más preferentemente aún de 235 a 260°C, en unos pocos minutos. La presión en este reactor, el cual de acuerdo con la invención puede contener igualmente catalizadores heterogéneos, es fijada de nuevo preferentemente de modo que la mezcla de reacción forme una fase líquida simple, encontrándose la presión generalmente en un rango de 1 a 20 bar, preferentemente de 6 a 20 bar, más preferentemente de 12 a 18 bar. La mezcla de reacción se expande luego nuevamente en forma adiabática en una segunda zona de separación. La presión en la segunda zona de separación se elige en el rango de 10 a 1300 mbar. Este

procedimiento de recalentar la mezcla de reacción seguido de una evaporación flash puede repetirse de ser necesario. La cantidad de agua evaporada en las diversas zonas de separación y la consiguiente reducción de temperatura puede controlarse específicamente a través de la presión particular establecida.

Como lactamas se pueden utilizar, por ejemplo, caprolactama, enantolactama, caprillactama y laurillactama y también mezclas de las mismas, preferentemente caprolactama.

Otras unidades de monómeros que se pueden usar incluyen, por ejemplo, ácidos dicarboxílicos, tales como ácidos alcanodicarboxílicos de 6 a 12 átomos de carbono, especialmente de 6 a 10 átomos de carbono, tales como ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido acelaico o ácido sebásico, y también ácido tereftálico y ácido isoftálico, diaminas, tales como alquilendiaminas C_4 - C_{12} , especialmente de 4 a 8 átomos de carbono, tales como hexametilendiamina, tetrametilendiamina u octametilendiamina, también m-xililendiamina, bis(4-aminofenil)metano, bis(aminofenil)propano-2,2 o bis(4-aminociclohexil)metano y también mezclas de ácidos dicarboxílicos y diaminas, ventajosamente en una relación equivalente, tales como adipato de hexametilendiamonio, tereftalato de hexametilendiamonio, en cantidades que oscilan entre 0 y 60, preferentemente entre 10 y 50, % en peso, basado en la

cantidad total de monómeros. La policaprolactama y las poliamidas polimerizadas a partir de caprolactama, hexametilendiamina y también ácido adípico, ácido isoftálico y/o ácido tereftálico han alcanzado un significado industrial importante.

Una forma de realización preferida utiliza caprolactama y adipato de hexametilendiamonio ("sal AH"), usándose la sal AH en forma de una solución acuosa. La relación molar entre la caprolactama y la sal AH se encuentra comúnmente en el rango de 99,95:0,05 a 80:20, preferentemente de 95:5 a 85:15.

Como aditivos y rellenos comunes podrán usarse pigmentos, tales como dióxido de titanio, dióxido de silicio o talco, reguladores de cadena, tales como ácidos carboxílicos y dicarboxílicos alifáticos y aromáticos, tales como ácido propiónico o ácido tereftálico, estabilizantes, tales como haluros de cobre(I) y haluros de metales alcalinos, agentes nucleantes, tales como silicato de magnesio o nitruro de boro, catalizadores homogéneos, tales como ácido fosforoso, y también antioxidantes en cantidades que oscilan entre 0 y 5% en peso, preferentemente entre 0,05 y 1% en peso, basado en la cantidad total de monómeros. Los aditivos son agregados generalmente antes de la granulación y antes, durante o después, preferentemente después de la polimerización. Se prefiere particularmente agregar los aditivos a la mezcla de reacción sólo después de que la misma

haya pasado a través de las zonas de reacción que contienen los catalizadores heterogéneos.

El polímero obtenido de acuerdo con la invención puede ser procesado luego de acuerdo con procedimientos comunes, por ejemplo, convertido en una pieza de forma de un modo convencional por extrusión de la masa fundida en forma de perfiles que son enfriados bruscamente en un baño de agua y luego granulados. El granulado puede ser extraído entonces mediante métodos ya conocidos y convertidos subsiguientemente o simultáneamente en polilactama de alto peso molecular. La extracción puede realizarse, por ejemplo, con agua o solución de caprolactama acuosa. Otra posibilidad es la extracción en fase gaseosa como se describió, por ejemplo, en la EP-A-0 284 968. El número de viscosidad deseado para el producto final se encuentra generalmente en el rango de 120 a 350 ml/g. Puede ser fijado de una manera convencional.

Los ejemplos a continuación ilustran el procedimiento de la invención. A menos que se indique lo contrario, todas las cantidades y porcentajes mencionados aquí son en peso.

Ejemplos

Se extrae a contracorriente, con agua caliente, un granulado de poliamida 6 no extraído. La solución de extracción al 10% resultante, se concentra a un contenido de sustancias orgánicas e inorgánicas de 80% a 108°C en un evaporador de una sola etapa. La fracción de extracción libre

de agua de la solución contiene 79,1% de monómero de caprolactama, 5,7% de dímero de caprolactama y 3,8% de trímero de caprolactama.

La solución de concentrado de agua de extracción al 80%, concentrado en caliente es bombeada luego a un recipiente mezclador calefaccionado y mezclado allí mismo con lactama fresca. La mezcla de reacción obtenida contiene 2,0% de agua y es polimerizada en forma continua en el aparato de la miniplanta descripta más abajo.

La mezcla de concentrado caprolactama/agua de extracción es bombeada a un caudal de 0,5 kg/h hacia un intercambiador de calor calefaccionado y calentada allí a la temperatura deseada en aprox. 10 minutos. El lado de presión de la bomba de alimentación es fijado en aprox. 10 bar para asegurar que el sistema de reacción forma una fase simple. La mezcla de reacción calentada es bombeada subsiguientemente a través de un tubo cilíndrico calefaccionado, el pre-reactor, que tiene un diámetro interior de 12 mm y una longitud de 1000 mm. El tubo es relleno con granulado de catalizador preparado a partir de dióxido de titanio de Finnti, tipo S150, con un diámetro de 4 mm y una longitud en el rango de 5 a 20 mm. El dióxido de titanio se encuentra presente en la forma anatasa y es sostenido por tamices en el tubo de reacción y separado de la corriente de salida de producto. El tiempo de permanencia en el tubo es de 1,2 horas. La mezcla de

reacción, que está bajo una presión de aprox. 10 bar se expande continuamente en el extremo del tubo mediante una válvula de control a un recipiente separador cilíndrico calefaccionado y a una presión absoluta de 2,5 bar. La mezcla de reacción forma dos fases en el proceso, de modo que el agua que contiene puede evaporarse. La temperatura de la masa fundida de polímero cae a 245°C. Después de 3 horas de permanencia en el recipiente separador, que también sirve como zona de post-reacción, el polímero es bombeado continuamente, mediante una bomba para masa fundida desde la región de la base del reactor posterior a través de una matriz a un baño de agua en forma de perfiles de masa fundida que son solidificados en el baño de agua, granulados y extraídos con agua caliente.

Para la extracción se agitan y extraen 100 partes en peso de poliamida 6 con 400 partes en peso de agua completamente libre de sal a 100°C durante 32 horas bajo reflujo y luego de haber eliminado el agua, se secan bajo condiciones moderadas, es decir, sin riesgo de post-condensación, a 100°C bajo presión reducida durante 20 horas. La viscosidad relativa (RV) de la poliamida extraída es determinada en una solución de 1,0% en peso en 96% en peso de ácido sulfúrico a 25°C por medio de un viscosímetro Ubbelohde.

El contenido de dímeros del polímero es determinado por

análisis HPLC del extracto.

Ejemplos Comparativos

En los ejemplos comparativos, el granulado de dióxido de titanio en el reactor cilíndrico es reemplazado con anillos de Raschig de 6 mm de diámetro y la mezcla de reacción es polimerizada en forma similar a la descripción anterior.

Los contenidos de extraíbles y dímeros de los productos obtenidos en los ejemplos comparativos y de la invención y las viscosidades relativas de las muestras extraídas se indican en las Tablas 1, 2 y 3 junto con las temperaturas correspondientes en el pre-reactor.

Los resultados en la Tabla 1 muestran que los productos obtenidos de acuerdo con la invención en presencia del catalizador tienen viscosidades mucho más altas que las de los polímeros de los ejemplos comparativos para todas las temperaturas del pre-reactor y especialmente a temperaturas menores de 230°C.

Como muestran los resultados de la Tabla 2, el contenido de extraíbles de polímeros no obtenidos catalíticamente aumenta muy fuertemente debajo de una temperatura del pre-reactor de 230°C y se encuentra claramente por encima de los contenidos de extraíbles de las poliamidas producidas de acuerdo con la invención. Valores de extraíbles elevados significan que la conversión de monómeros es inadecuada, que el costo de la extracción aumenta y que la producción de la

poliamida es comparativamente antieconómica.

La producción de poliamida que es económica en comparación con la técnica anterior es posible así a temperaturas bajas sólo si se hace reaccionar la caprolactama en presencia del catalizador de acuerdo con la invención. Como lo muestran los resultados en la Tabla 3, a bajas temperaturas de reacción en el pre-reactor debajo de 230°C, el contenido de dímeros es claramente menor que a temperaturas iguales a, o mayores de, 240°C.

Tabla 1 - Viscosidades de las poliamidas producidas en presencia del catalizador de dióxido de titanio de acuerdo con la invención.

Temperatura del pre-reactor (°C)	Viscosidad relativa	
	Ejemplos	Ejemplos Comparativos
190	1,97	1,71
200	1,97	1,78
210	2,01	1,84
220	2,02	1,91
230	2,00	1,99
240	2,06	2,03

Tabla 2 - Contenidos de extraíbles de las poliamidas producidas en presencia del catalizador de dióxido de titanio de acuerdo con la invención.

Temperatura del pre-reactor (°C)	Contenido de extraíbles (%)	
	Ejemplos	Ejemplos Comparativos
190	11,83	29,33
200	11,47	23,63
210	11,37	19,83
220	10,83	14,03
230	10,77	11,20
240	10,40	10,60

Tabla 3 - Contenidos de dímeros de las poliamidas producidas en presencia del catalizador de dióxido de titanio de acuerdo con la invención.

Temperatura del pre-reactor (°C)	Contenido de dímeros (%)
	Ejemplos
190	0,60
200	0,64
210	0,74
220	0,77
230	0,85
240	0,86

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir poliamidas haciendo reaccionar por lo menos una lactama y opcionalmente otros monómeros formadores de poliamida con extractos acuosos de oligómeros y monómeros obtenidos en la producción de poliamidas durante la extracción con agua del producto de polímero, encontrándose el contenido de agua de la mezcla de reacción en el rango de 0,5 a 13% en peso, caracterizado porque la reacción se realiza en presencia de óxidos de metal, beta-zeolitas, silicatos estratificados, o geles de sílice, que pueden estar impurificados, como catalizadores heterogéneos, utilizándose los catalizadores heterogéneos de una manera que permita su remoción mecánica de la mezcla de reacción, y retirándose los mismos de la mezcla de reacción durante el desarrollo o después de finalizada la polimerización.
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque los catalizadores heterogéneos se usan en forma de granulados, extrudados, lechos fijos o elementos interiores o elementos de relleno recubiertos con catalizador.
3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque los catalizadores de óxidos de metal son seleccionados entre el grupo compuesto por óxido de zirconio, óxido de aluminio, óxido de magnesio, óxido de cerio, óxido

de lantano, óxido de titanio, beta-zeolitas y silicatos estratificados.

4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque el catalizador de óxidos de metal usado es óxido de titanio, presente en una proporción no menor de 70% en peso en la forma anatasa.

5. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la polimerización es realizada en por lo menos 2 etapas, realizándose la primera etapa bajo una presión elevada a la cual la mezcla de reacción, con la excepción del catalizador heterogéneo, se encuentra presente en forma de una fase líquida simple, y realizándose la segunda etapa bajo una presión en el rango de 0,1 mbar a 1,5 bar para la postcondensación, estando presente el catalizador heterogéneo en la primera etapa o en ambas etapas.

6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque la reacción en la primera etapa se realiza a una temperatura en el rango de 170°C a 310°C y a una presión en el rango de 5 a 40 bar.

7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5 o 6, caracterizado porque en la segunda etapa se realiza una descompresión adiabática, descargándose agua y opcionalmente monómeros u oligómeros de lactama por evaporación flash.

8. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las

reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la lactama usada es caprolactama.

RESUMEN

Un procedimiento para producir poliamidas haciendo reaccionar por lo menos una lactama y opcionalmente otros monómeros formadores de poliamidas con extractos acuosos de oligómeros y monómeros obtenidos en la producción de poliamidas durante la extracción con agua del producto de polímero obtenido, encontrándose el contenido de agua de la mezcla de reacción en el rango de 0,5 a 13% en peso, que comprende realizar la reacción en presencia de óxidos de metal, beta-zeolitas, silicatos estratificados, geles de sílice, que pueden estar impurificados, como catalizadores heterogéneos, utilizándose los catalizadores heterogéneos de una manera que permita la remoción mecánica de la mezcla de reacción, y retirándose los mismos de la mezcla de reacción durante el desarrollo o después de finalizada la polimerización.