

2000117165659

45
93

CAVELIER
ABOGADOS

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

EDIFICIO SISKI
CARRERA 4 No. 72 - 35
BOGOTÁ 8, COLOMBIA

TELEFONO: (57) (1) 347-3611
TELEFAX: (57) (1) 217-9211 (57) (1) 310-4995

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 00041903 00000003 Folios: 32
Fecha (AMD): 2000-11-17 16:56:59
Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 444 REPUESTA
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Señora Jefe de la
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

Referencia : Expediente No.00.041.903

Solicitante : BASF AKTIENGESELLSCHAFT

Asunto : Solicitud de patente para: "PROCEDIMIENTO
PARA LA OBTENCIÓN DE POLIAMIDAS A PARTIR
DE EXTRACTOS DE POLIAMIDAS Y LACTAMAS."

Fecha de la solicitud : 6 de junio de 2000

TRAMITE:02 - EVENTO:01 - ACTUACION:444

1. Yo, Emilio FERRERO, obrando como apoderado del solicitante en el asunto antes identificado, me refiero al auto número 2009, notificado por estado del 24 de agosto de 2000.

Para atender a la providencia anterior solicité un plazo por medio de mi memorial número 00041903 00000002 radicado el 4 de octubre de 2000.

2. Mediante el auto número 2009 se puso en conocimiento del solicitante el informe que contiene las observaciones hechas por su Despacho sobre la presente solicitud de patente. Atiendo a las observaciones de la manera siguiente:

2.1. Título del invento. Para atender a la observación hecha por su Despacho en relación al título, presento aquí nuevo título como sigue

**PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE POLIAMIDAS A PARTIR DE
EXTRACTOS DE POLIAMIDAS Y LACTAMAS**

Adicionalmente presento nuevo formato de solicitud en donde aparece el nuevo título que presento.

2.2. En la descripción. Presento con este escrito la descripción con las unidades de acuerdo al sistema internacional de medidas.

2.3. En las reivindicaciones. Presento con este escrito un nuevo pliego reivindicatorio, en el cual en la reivindicación 1 se describe el método para la obtención de poliamidas con los pasos correspondientes.

El solicitante desea aclarar que la presente invención está relacionada con un procedimiento para la obtención de poliamidas que comprende hacer reaccionar una mezcla de reacción en la presencia de un catalizador heterogéneo de óxido de metal bajo condiciones de formación de poliamida y no una composición como sugiere el señor Examinador. Menciona además el solicitante que para realizar ese procedimiento la composición debe al menos contener una lactama y opcionalmente, además, monómeros formadores de poliamida y un monómero acuoso o extractos de oligómeros. Esos extractos se obtienen durante la extracción con agua del producto de polímero obtenido en la producción de poliamidas. Por lo tanto el monómero acuoso y los extractos de oligómeros se derivan de la extracción de las poliamidas. Además el contenido de agua de la mezcla de la reacción está definido en el rango de 0.5 a 13% en peso.

Adicionalmente, la reivindicación 2 originalmente presentada se ha fusionado en la nueva reivindicación 1. Le solicito se sirva aceptar este nuevo capítulo reivindicatorio en sustitución del presentado originalmente.

Finalmente, solicito a Usted muy comedidamente que si el examinador encuentra alguna discrepancia con respecto a alguna de las anteriores explicaciones, éstas sean informadas junto con el examen de fondo y no constituyan impedimento substancial para el buen desarrollo de esta solicitud de patente.

2.4. Extracto. Adjunto a este memorial presento nuevo extracto, nueva tarjeta temática y nueva tarjeta de archivo de propietarios (Formas P-103, P-104 y P-105), los cuales están en conformidad con las modificaciones hechas al pliego reivindicatorio y al título de la invención.

2.5. Arte Final. Debido a que la presente invención no presenta ninguna fórmula química ni figura que ilustre la invención, no se presenta arte final.

2.6. Copia Certificada. Me permito informarle que la copia certificada de la solicitud de patente alemana número 19925906.2 del 7 de junio de 1999 junto con su respectiva traducción de sus reivindicaciones y carátula, en la cual se basa la reivindicación de la prioridad fue presentada junto con mi memorial 00041903 00000001 del día 30 de agosto de 2000.

3. Puesto que se han atendido a cabalidad las observaciones hechas por su Despacho sobre la presente solicitud de patente, atentamente solicito que se continúe su tramitación.

Bogotá, 17 NOV. 2000
Señora Jefe,



EMILIO FERRERO
T.P.A. No. 31.929

VUCA
COLO 00361-801-180-7
JJC-ID-2454



SOLICITUD DE
PATENTE DE
INVENCION

TRAMITE: 02 EVENTO: 01 ACTUACION: 01

DATOS DEL SOLICITANTE

(71) Nombres y Apellidos o Razón Social **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**

No. de identificación

Representante Legal (Persona Jurídica)

País de Domicilio **Alemania**

Departamento o Estado

Dirección

Ciudad **67056 Ludwigshafen**

(74) DATOS DEL APODERADO

Nombre **EMILIO FERRERO**

Dirección y Domicilio **Carrera 4 No. 72-35 Piso 4o.**

Ciudad **Bogotá, Colombia**

DATOS DEL INVENTOR

(72) Nombre del Inventor (es)

1- Dr. Ralf MOHR SCHLADT,
2- Dr. Volker HILDEBRANDT
3- Dr. Alfons LUDWIG

Identificación

Dirección **1- Sternalee 5, 68723 Schwetzingen, Alemania.
2- Am Brunnengarten 23, 68169 Mannheim, Alemania.
3- Weintalstr. 28, 37671 Höxter, Alemania.**

Ciudad

DATOS DE LA PATENTE DE INVENCION

(54) Título de la Invención

**PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIAMIDAS
A PARTIR DE EXTRACTOS DE POLIAMIDAS Y LACTAMAS**

PRIORIDAD REIVINDICADA SI ☒ NO ☐ TIPO DE PRIORIDAD ANDINA ☐ UNIONISTA ☒

(33) País

Fecha

No. Solicitud

DE.
Convención de París

07 de junio de 1999

19925906.2

Para Publicar a los ☐ 6 meses ☐ 12 meses ☒ 18 meses a partir de la fecha de la presente solicitud
Colo: 00361-801-180-7
JBP/mrm-2369

(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL

4

RESUMEN CON EL OBJETO Y LA FINALIDAD DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a 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, betazeolitas, 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 que son removidos de la mezcla de reacción durante la polimerización o después que ha finalizado.

ANEXOS DE LA SOLICITUD

- Certificado de Existencia y Representación Legal cuando el solicitante sea Persona Jurídica ☐
- Los poderes debidamente otorgados, o mención de su protocolización ante la SIC ☐
- Recibo de la tasa respectiva ☐
- Recibo de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación ☐
- Si se reivindica prioridad Andina:
- Copia de la primera solicitud ☐
- Traducción oficial ☐
- Si se reivindica prioridad Unionista:
- Copia certificada de la primera solicitud: ☐
- Nota: Debe presentarse dentro de los tres (3) meses, contados a partir de la fecha de radicación de la solicitud posterior
- Traducción simple ☐
- Capítulo descriptivo ☐
- Dibujos, planos necesarios ☐
- Capítulo reivindicatorio ☐
- Tarjeta archivo propietarios según formato ☐
- Tarjeta archivo temático según formato ☐
- Extracto para publicación según formato ☐
- Arte final 12 x 12 cms Y 6x6 cms ☐
- Otros Documentos ☐

SOLICITO LA CONCESION DE LA PATENTE DE INVENCION Y DECLARO QUE LA INVENCION ES NUEVA Y DE MI PROPIEDAD

FIRMA

NOMBRE EMILIO FERRERO

CC. 438.019 de Usaquén

T.P.No. 31.929

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

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 monómero y oligómero de caprolactama de 8 a 15%, dependiendo de la temperatura. Los monómeros y oligómeros de caprolactama interfieren con el procesamiento ulterior y son por lo tanto retirados usualmente por extracción con agua, alcohol o agua que contiene caprolactama o por tratamiento con gases inertes o por tratamiento con vacío después de pelletización.

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

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

licores de extractos acuosos 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 craquear estos oligómeros o convertirlos en oligómeros lineales. Los oligómeros se craquean normalmente usando ácido fosfórico o altas temperaturas. Por ejemplo, la US 5.077.381 describe un procedimiento para craquear los oligómeros a desde 220°C hasta 290°C, preferentemente bajo presión elevada.

Antes de reciclar a la polimerización, el licor 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 virgen al agua de extracción. La EP-A-0 123 881 revela la adición de caprolactama al licor de extracción antes del comienzo de la concentración para reducir la separación de oligómero.

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 del oligómero y del dímero cíclico termodinámicamente estable no sólo en la mezcla de reacción sino también en el polímero, si en el transcurso de la polimerización continua hidrolítica de lactama, el craqueo de los oligómeros no es exitoso 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 el agua de extracción de la extracción de poliamidas puede ser procesada o reciclada ulteriormente, acelerar el craqueo de los dímeros de lactama y oligómeros superiores y la obtención del equilibrio químico durante la polimerización de la masa fundida y producir poliamidas que tienen extraíbles totales reducidos y especialmente un contenido de dímeros y oligómeros reducidos.

Hemos hallado que este objeto se alcanza de acuerdo con la invención por un procedimiento para producir poliamidas haciendo reaccionar por lo menos una lactama y opcionalmente otros monómeros formadores de poliamida 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 hPa a 150 kPa para la postcondensación, estando presente el catalizador heterogéneo en la primera etapa o en ambas etapas.

Preferentemente, la reacción en la primera etapa se realiza entre 170 y 310°C y entre 500 y 4000 kPa. Preferentemente, se realiza una descompresión adiabática en la segunda etapa para descargar agua y cualquier monómero u oligómero de lactama por evaporación flash.

La presente invención provee por lo tanto 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, que comprende hacer reaccionar una mezcla de reacción que comprende agua de extracción de la extracción de poliamida y lactama virgen y que tiene 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 la invención hace posible producir poliamidas que tienen (comparado 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 el cracking de oligómero (libre de catalizador) tiene lugar en forma particularmente lenta.

Las aguas de extracción obtenidas en la extracción de poliamida contienen generalmente de 4 a 15% en peso de sustancias orgánicas con o sin sustancias inorgánicas. 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 estándar). En general, la evaporación se realiza continuamente.

Particularmente, el agua de extracción es mezclada preferentemente con lactama virgen 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 fija en el rango de 0,1 a 1,5, preferentemente de 0,5 a 1.

El concentrado de licor 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, en particular preferentemente de 0,6 a 7%, especialmente de 1 a 4% en peso, más preferentemente aún de 1,9 a 3,5%. Para fijar 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 bloqueos en el equipo.

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.

Los catalizadores heterogéneos útiles para la invención

incluyen 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, en particular 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 - siendo, por ejemplo, impurificadores útiles rutenio, cobre o fluoruro - mejoran significativamente la conversión de los reactivos mencionados. Los catalizadores útiles 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 500 a 4000 kPa, preferentemente de 1200 a 2000kPa.

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 hPa a 150 kPa, especialmente de 0.1 hPa a 130 kPa, 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 a 310°C y a una presión en el rango de 500 a 4000 kPa 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 atmosférica 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 500 a 4000 kPa y luego sometido a una nueva expansión adiabática y finalmente postpolimerizado 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 más particularmente 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 500 a 4000 kPa, 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, que 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. rellenos de Sulzer) o elementos de mezclado colocados en forma desordenada tales como elementos de relleno simplemente volcados (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 hPa a 150 kPa, preferentemente en el rango de 10 a 1300 hPa. El procedimiento de expansión es acompañado por una evaporación flash (utilizando el calor almacenado en la masa fundida de

polímero) del agua aún presente en el polímero. A diferencia de la vaporización 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 debido a depósitos orgánicos o inorgánicos. Adicionalmente, el calor liberado en el proceso es utilizado directamente para la vaporización 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 monómero y oligómero de caprolactama. 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 del uso de la 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 de mezcla de lactama concentrada es elevada y se elige una temperatura baja en la primera zona de reacción operada hidráulicamente, es aconsejable 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 vaporización 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 presurizada se expande

subsiguientemente en forma adiabática en una primera zona de separación, encontrándose la presión en esta zona de separación en el rango de 100 kPa a 2000 kPa, preferentemente de 600 kPa a 1500 kPa y más preferentemente de 800 kPa a 1200 kPa. 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 evaporación 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 de este reactor, el cual de acuerdo con la invención puede contener igualmente catalizadores heterogéneos, es fijada preferentemente de modo que la mezcla de reacción forme una fase líquida simple, encontrándose la presión generalmente en un rango de 100 kPa a 2000 kPa, preferentemente de 600 kPa a 2000 kPa, más preferentemente de 1200 kPa a 1800 kPa. La mezcla de reacción se expande luego nuevamente en forma adiabática a una segunda zona de separación. La presión en la segunda zona de separación se elige en el rango de 10 hPa a 1300 hPa. 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.

Las lactamas útiles incluyen, por ejemplo, caprolactama, enantolactama, caprillactama y laurillactama y también mezclas de las mismas, preferentemente caprolactama.

Otras unidades de monómeros útiles 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)-2,2-propano 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 la caprolactama,

hexametilendiamina y también el 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 66"), usándose la sal 66 en forma de una solución acuosa. La relación molar entre la caprolactama y la sal 66 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 pelletización 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 pelletizados. Los pellets pueden ser extraídos entonces convencionalmente 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 contra la corriente, con agua caliente, un pellet de nilón-6 no extraído. El licor 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 del licor contiene 79,1% de monómero de caprolactama, 5,7% de dímero de caprolactama y 3,8% de trímero de caprolactama.

El licor de concentrado de agua de extracción al 80%, concentrado en caliente es bombeado luego a un recipiente mezclador calefaccionado y mezclado allí mismo con lactama virgen. La mezcla de reacción obtenida contiene 2,0% de agua y es polimerizada continuamente 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. 1000 kPa 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 pellets de catalizador preparados a partir de dióxido de titanio de Finnti, tipo S150, y teniendo 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. 1000 kPa 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 250 kPa. 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, pelletizados y extraídos con agua caliente.

Para la extracción se agitan 100 partes en peso de nilón 6 con 400 partes en peso de agua completamente libre de hierro 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 postcondensación, 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 pellet 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 poliamidas producidas en presencia del catalizador de dióxido de titanio de acuerdo con la invención.

Temp. del pre-reactor (°C)	Viscosidad relativa	
	Ejemplos de la invención	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

120
118

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

Temp. del pre-reactor (°C)	Contenido de extraíbles (%)	
	Ejemplos de la invención	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 poliamidas producidas en presencia del catalizador de dióxido de titanio de acuerdo con la invención.

Temp. 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

-hacer reaccionar por lo menos una lactama y opcionalmente otros monómeros formadores de poliamida 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, donde la reacción se hace en presencia de óxidos de metal 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; betazeolitas, silicatos estratificados, o geles de sílice, que pueden estar impurificados, como catalizadores heterogéneos, utilizándose los catalizadores heterogéneos en forma de gránulos, extrudados, lechos fijos o materiales interiores o rellenos recubiertos con catalizador de una manera que permita su remoción mecánica de la mezcla de reacción,

- remover los catalizadores heterogéneos de la mezcla de reacción durante la polimerización o después que ha finalizado.

+22
120

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque el catalizador de óxidos de metal usado es óxido de titanio, en una proporción no menor de 70% en peso en la forma anatasa.

3. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, 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 hPa a 150 kPa para la postcondensación, estando presente el catalizador heterogéneo en la primera etapa o en ambas etapas.

4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque la reacción en la primera etapa se realiza entre 170°C y 310°C y entre 0.5 MPa y 4 MPa.

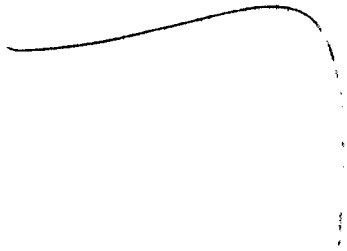
5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, caracterizado porque en la segunda etapa se realiza una descompresión adiabática para descargar agua y cualquier monómero u oligómero de lactama por evaporación flash.

6. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la lactama usada es caprolactama.

123
121

COLO 00361-801-180-7

RC/lsc-2435



		57	RESUMEN
			122 125
			<u>REIVINDICACION:</u>
21			1. Un procedimiento para producir poliamidas
22			-Hacer reaccionar por lo menos una lactama y opcionalmente otros monómeros formadores de poliamida 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.
31	19925906,2		CONTINUA AL RESPALDO
32	7 - VI - 1999		
33	DE.		
51	2086069/000		
74	EMILIO FERRERO		
72	Drs. Ralf MOHRSLADT, Volker HILDEBRANDT, Alfons LUDWIG		
71	BASF AKTIENGESSELLSCHAFT, domiciliado en Ludwigshafen, Alemania		
54	TITULO PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIAMIDAS A PARTIR DE EXTRACTOS DE POLIAMIDAS Y LACTAMAS		

DIBUJO CARACTERISTICO

SE PUEDE PEGAR AQUI

6 CMS X 6 CMS

donde la reacción se hace en presencia de óxidos de metal 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, o geles de sílice, que pueden estar impurificados, como catalizadores heterogéneos en forma de gránulos, extrudados, lechos fijos o materiales interiores o rellenos recubiertos con catalizador de una manera que permita su remoción mecánica de la mezcla de reacción, -remover los catalizadores heterogéneos de la mezcla de reacción durante la polimerización o después que ha finalizado.

126
123



EXTRACTO PARA PUBLICACION
SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION

(21) No.SOLICITUD:	(51) INT.CL.: C08G 069000
(22) FECHA DE PRESENTACIÓN:	(71) SOLICITANTE: BASF AKTIENGESELLCHAFT
(30) PRIORIDAD: SI	
(31) No.DE SOLICITUD: 19925906.2	(72) INVENTOR(ES): 1- Dr. Ralf MOHR SCHLADT 2- Dr. Volker HILDEBRANDT 3- Dr. Alfons LUDWIG
(32) FECHA DE PRESENTACIÓN: 07 - VI - 1999	
(33) PAÍS: DE.	EMILIO FERRERO
	(74) APODERADO:

(54) TÍTULO: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIAMIDAS A PARTIR DE EXTRACTOS DE POLIAMIDAS Y LACTAMAS

(57) RESUMEN: REIVINDICACION:

1. Un procedimiento para producir poliamidas

- hacer reaccionar por lo menos una lactama y opcionalmente otros monómeros formadores de poliamida 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, donde la reacción se hace en presencia de óxidos de metal 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, o geles de sílice, que pueden estar impurificados, como catalizadores heterogéneos en forma de gránulos, extrudados, lechos fijos o materiales interiores o rellenos recubiertos con catalizador de una manera que permita su remoción mecánica de la mezcla de reacción,
- remover los catalizadores heterogéneos de la mezcla de reacción durante la polimerización o después que ha finalizado.

NOTA: FAVOR NO PUBLICAR ANTES DE LOS 18 MESES A PARTIR DE LA FECHA DE PRESENTACIÓN DE LA SOLICITUD.