

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 182**

51 Int. Cl.:
C08G 69/16 (2006.01)
C08G 69/18 (2006.01)
C08G 69/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08718179 .8**
96 Fecha de presentación: **25.03.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2129702**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.12.2009**

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE POLIAMIDA.**

30 Prioridad:
27.03.2007 FR 0702199

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.02.2012

73 Titular/es:
**RHODIA OPÉRATIONS
40 RUE DE LA HAIE COQ
93306 AUBERVILLIERS, FR**

72 Inventor/es:
**THIERRY, Jean-François;
LOMEL, Sébastien;
MOLLET, Vincent;
HELFT, Matthieu y
FILLON, Cédric**

74 Agente: **Linage González, Rafael**

ES 2 373 182 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de poliamida

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de poliamida. La poliamida es del tipo de las obtenidas mediante policondensación a partir de diácidos y de diaminas y/o del tipo de las obtenidas mediante policondensación a partir de lactamas y/o aminoácidos. El procedimiento está totalmente adaptado para la preparación de polihexametilenadipamida.

10 Las poliamidas son polímeros que presentan un importante interés industrial y comercial. Las poliamidas termoplásticas se obtienen o bien mediante reacción entre dos monómeros diferentes, o bien mediante policondensación de un único monómero. La invención se aplica por un lado a las poliamidas procedentes de dos monómeros diferentes, de las cuales la poliamida más importante es la polihexametilenadipamida. Evidentemente, estas poliamidas pueden obtenerse a partir de una mezcla de diácidos y de diaminas. Así, en el caso de la polihexametilenadipamida, los monómeros principales son la hexametildiamina y el ácido adípico. No obstante, estos monómeros pueden comprender hasta el 25% en moles de otros monómeros de diaminas o diácidos o incluso monómeros de aminoácidos o lactamas. La invención se aplica por otro lado a las poliamidas procedentes de un único monómero, de las cuales la poliamida más importante es la policaprolactama. Evidentemente, estas poliamidas pueden obtenerse a partir de una mezcla de lactamas y/o aminoácidos. Así, en el caso de la policaprolactama, el monómero principal es la caprolactama. No obstante, estos monómeros pueden comprender hasta el 25% en moles de otros monómeros de aminoácidos o lactamas o incluso monómeros de diaminas o diácidos.

25 La clase de poliamidas procedente de dos monómeros diferentes se prepara generalmente utilizando como materia prima una sal obtenida mediante mezclado en cantidad estequiométrica, en general en un disolvente tal como el agua, de un diácido con una diamina.

30 Así, en la preparación de la polihexametilenadipamida, se mezcla el ácido adípico con hexametildiamina generalmente en agua para obtener adipato de hexametildiamonio más conocido con el nombre de sal de Nylon o "sal N".

Eventualmente se concentra la disolución de sal N mediante evaporación parcial o total del agua.

35 La clase de poliamidas procedente de un único monómero se prepara generalmente utilizando, como materia prima, una lactama y/o un aminoácido, y una pequeña cantidad de agua; la proporción en peso del agua está generalmente comprendida entre el 1 y el 15%.

40 La poliamida se obtiene calentando a temperatura y presión elevadas una disolución acuosa de los monómeros (por ejemplo una disolución de sal de Nylon tal como se describió anteriormente), o un líquido que comprende los monómeros, para evaporar el agua al tiempo que se evita cualquier formación de fase sólida con el fin de evitar un aumento de masa.

Se conocen varios procedimientos que utilizan diferentes tipos de dispositivos para la preparación de poliamidas.

45 Se conocen procedimientos en el transcurso de los cuales la policondensación se realiza en fase fundida que comprende la disolución de sal N o el líquido que comprende los monómeros, fluyendo el flujo de reacción a baja velocidad en la parte inferior de un reactor de eje horizontal. La parte superior del reactor comprende vapor de agua, evaporado a partir de la disolución inicial o producido mediante la reacción de policondensación. El flujo de reacción fundido está en presencia de una fase gaseosa que presenta sensiblemente la misma presión en todo el reactor. El vapor de agua se evacua parcialmente, de manera que se controla la presión. Por tanto, la reacción de policondensación se realiza a una presión de aproximadamente 0,5-2,5 MPa, a una temperatura de aproximadamente 215-300°C. El flujo de reacción experimenta a continuación una disminución de la presión no adiabática hasta la presión atmosférica mediante su paso por un evaporador rápido, es decir un dispositivo tubular calentado que presenta una superficie de intercambio suficiente para evitar la cristalización del producto. En el transcurso de esta operación se evapora el agua residual contenida en el flujo de material. A continuación se separan el vapor y el flujo líquido en un separador gas-líquido. La policondensación continúa en fase fundida a presión atmosférica o reducida de manera que se alcanza el grado de avance deseado.

60 Se conocen otros procedimientos, en el transcurso de los cuales la policondensación se realiza en fase fundida en reactor tubular, que presenta una razón de longitud/diámetro importante. El flujo de reacción fluye a gran velocidad, ocupando toda la sección del reactor. El régimen hidrodinámico de este reactor es tal que el vapor de agua procedente de la reacción se mezcla con el flujo de material por ejemplo en forma de burbujas. La velocidad, la composición, la presión y la temperatura de la fase gaseosa de vapor de agua varían a lo largo del reactor. La superficie de intercambio entre el medio de reacción y el fluido caloportador es importante, lo que favorece las transferencias de calor. Los tiempos de permanencia son generalmente más cortos que en los procedimientos

descritos anteriormente.

Los reactores tubulares son generalmente serpentines comprendidos en un recinto que comprende un fluido caloportador o comprendidos en una doble envuelta de circulación de fluido caloportador. Tales instalaciones

5

Se describen procedimientos de preparación de poliamida en reactor tubular en los documentos FR 1505307, FR 1352650, FR 1520190. En los procedimientos descritos, se inyecta un flujo de una disolución de sal N a una presión del orden de 1 a 5 MPa en un serpentín cuyo diámetro aumenta progresivamente.

10

El flujo de material fundido experimenta una policondensación, liberando vapor de agua. Experimenta a lo largo del reactor una disminución de la presión progresiva, por pérdida de carga.

15

La poliamida sale del serpentín a presión atmosférica, con un grado de avance de polimerización importante, y por tanto una viscosidad fundida importante y suficiente para garantizar su aumento de masa en una etapa final de terminación. Estos procedimientos presentan la ventaja de poner en práctica instalaciones muy compactas y de manejo muy fácil.

20

No obstante, presentan inconvenientes. En el extremo del serpentín, la velocidad de flujo de la poliamida fundida es baja y la del vapor de agua es alta. El régimen de flujo puede ser anular, con un flujo de vapor muy rápido en el centro y un flujo lento de poliamida fundida muy viscoso en la periferia. Mediante acumulación a lo largo del tiempo, se forman depósitos sólidos de poliamida degradada en las paredes. Estos depósitos son susceptibles de desprenderse indeseablemente, alterando así la calidad final de la poliamida. Modifican además los flujos y por tanto la evolución del procedimiento. Hacen necesaria una limpieza frecuente de las instalaciones y por tanto una parada de la producción y un desmontaje que conlleva costes de mantenimiento importantes. Además, estos procedimientos son poco flexibles. En efecto, su evolución (presión, temperatura, avance) está directamente asociada a la geometría de las instalaciones. Una modificación de los caudales en función de las necesidades de producción modifica los regímenes de flujo y de intercambio de calor. En particular, para una geometría dada, cuando disminuye el caudal, el régimen de flujo tiene tendencia a favorecer las deposiciones.

25

30

El documento DE 19804023 A1 describe un procedimiento de preparación en continuo de poliamidas a partir de aminonitrilos, en el transcurso del cual el tiempo de permanencia en la etapa de separación de fase gaseosa – fase líquida está comprendido preferiblemente entre 10 minutos y 5 horas.

35

La presente invención propone un procedimiento continuo de preparación de poliamida, en particular en reactor tubular, mejorado. Pone en práctica una instalación compacta. Es flexible y fácil de realizar.

Para ello, la invención propone un procedimiento de preparación en continuo de una poliamida, que comprende al menos las siguientes etapas:

40

- etapa 1: policondensación en un reactor de un flujo de líquido que comprende los monómeros, a una presión P1 superior a la presión atmosférica, estando constituido el flujo de material en la salida del reactor por una fase de vapor que comprende al menos vapor de agua y por una fase líquida que comprende al menos el producto de policondensación;

45

- etapa 2: alimentación del flujo de material en un recinto, evacuación a nivel del recinto de al menos una parte de la fase de vapor y recuperación de al menos la fase líquida que comprende al menos el producto de policondensación, regulándose la presión P2 en el recinto a un valor de consigna de tal manera que es superior a la presión atmosférica y que el tiempo de permanencia de la fase líquida en el recinto es inferior a 5 minutos, preferiblemente inferior a 1 minuto;

50

- etapa 3: disminución de la presión de al menos la fase líquida que comprende al menos el flujo de producto de policondensación, recuperada durante la etapa 2.

55

El procedimiento de preparación según la invención es un procedimiento de preparación de poliamidas del tipo de las obtenidas a partir de ácidos dicarboxílicos y de diaminas y/o del tipo de las obtenidas mediante policondensación a partir de lactamas y/o aminoácidos.

60

Los monómeros de lactamas o aminoácidos pueden elegirse por ejemplo de la caprolactama, el ácido 6-aminohexanoico; el ácido 5-aminopentanoico, el ácido 7-aminoheptanoico, el ácido aminoundecanoico, la dodecanolactama. La lactama preferida es la caprolactama.

65

Los monómeros de ácidos dicarboxílicos pueden elegirse por ejemplo del ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido subérico, el ácido sebácico, el ácido dodecanodioico; el ácido 1,2- o 1,3-ciclohexanodicarboxílico; el ácido 1,2- o 1,3-fenilendiacético; el ácido 1,2- o 1,3-ciclohexanodiacético; el ácido isoftálico; el ácido tereftálico; el ácido 4,4'-benzofenonadicarboxílico; el ácido 2,5-naftalendicarboxílico; y el ácido p-t-butyl-isoftálico. El ácido dicarboxílico

preferido es el ácido adípico.

Los monómeros de diaminas pueden elegirse por ejemplo de la hexametildiamina; la butanodiamina; la 2-metil-pentametildiamina; la 2-metil-hexametildiamina; la 3-metil-hexametildiamina; la 2,5-dimetil-hexametildiamina; la 2,2-dimetilpentametildiamina; la nonanodiamina; la 5-metilnonanodiamina; la dodecametildiamina; la 2,2,4- y 2,4,4-trimetil-hexametildiamina; la 2,2,7,7-tetrametil-octametildiamina; la meta-xililendiamina; la para-xililendiamina; la isoforona-diamina; el diaminodiclohexilmetano y las diaminas alifáticas en C₂-C₁₆ que pueden estar sustituidas con uno o varios grupos alquilo. La diamina preferida es la hexametildiamina.

Se trata de un procedimiento de preparación continuo, realizándose las transformaciones en flujos de material. Los flujos de material experimentan transformaciones a lo largo de las diferentes etapas, realizadas en una o varias instalaciones. El procedimiento comprende al menos las tres etapas sucesivas descritas anteriormente. Evidentemente puede comprender otras aguas arriba o aguas abajo, o incluso entre las mismas.

La principal transformación realizada durante la puesta en práctica del procedimiento es generalmente la policondensación de un ácido dicarboxílico en una diamina o de una lactama y/o aminoácido. El experto en la técnica conoce bien esta transformación, por ejemplo para la preparación de poliamida 66 a partir de ácido adípico y de hexametildiamina, o para la preparación de poliamida 6 a partir de caprolactama. Esta policondensación libera generalmente agua, en forma de vapor.

Se define el grado de avance de la policondensación tal como sigue:

Grado de avance (%) = [(número de moles de motivos de amida formados) / (número de moles de funciones reactivas iniciales por defecto)] * 100

El número de moles de funciones reactivas iniciales por defecto es:

- o bien el número de moles de funciones ácido carboxílico procedentes de los monómeros presentes inicialmente en el medio de reacción, si las funciones reactivas por defecto inicialmente en este medio son las funciones ácido carboxílico (con respecto a las funciones amina),

- o bien el número de moles de funciones amina procedentes de los monómeros presentes inicialmente en el medio de reacción, si las funciones reactivas por defecto inicialmente en este medio son las funciones amina (con respecto a las funciones ácido carboxílico).

Según el grado de avance de la policondensación, el producto obtenido puede calificarse como amidificante, oligómero de poliamida, prepolímero de poliamida o poliamida.

Preferiblemente, la policondensación se realiza principalmente en el transcurso de la etapa 1. En el transcurso de esta etapa es cuando el grado de avance aumenta más. No obstante la policondensación puede continuar durante las etapas 2 ó 3, o durante etapas posteriores.

El grado de avance de la policondensación al final de la etapa 3 es ventajosamente superior al 60%, preferiblemente superior al 90%.

La temperatura durante la etapa 1 es tal que no hay solidificación del flujo de material.

La policondensación necesita un aporte de calor, al ser la temperatura de alimentación generalmente muy inferior a la temperatura de fusión del polímero final. Las instalaciones utilizadas para la puesta en práctica del procedimiento comprenden por tanto medios de aporte de calor, con el objetivo de mantener el medio de reacción a una temperatura suficiente para evitar la aparición de una fase sólida. Comprenden asimismo todos los medios que pueden ser necesarios para su puesta en práctica, tales como bombas, medios de análisis, de control, válvulas, medios de introducción de almacenamiento de flujo de material, mezcladores estáticos.

Para la puesta en práctica de la etapa 1 de policondensación se introduce en el reactor un flujo líquido que comprende los monómeros de la poliamida que va a prepararse. Para preparar una poliamida de tipo PA66, los monómeros son ácidos dicarboxílicos y diaminas. Para preparar una poliamida de tipo PA6, los monómeros son lactamas y/o aminoácidos. Estos compuestos constituyen los monómeros principales. Puede tratarse de una disolución acuosa. El ácido y la diamina están ventajosamente en proporciones sensiblemente estequiométricas, en el caso de la preparación de poliamida de tipo PA66.

El ácido dicarboxílico es preferiblemente el ácido adípico y la diamina es preferiblemente la hexametildiamina. El flujo puede comprender otros monómeros, tales como otros ácidos dicarboxílicos u otras diaminas, o aminoácidos o lactamas, tales como la caprolactama.

La lactama es preferiblemente la caprolactama. El flujo puede comprender otros monómeros, tales como otras lactamas y/o aminoácidos, o ácidos dicarboxílicos o diaminas, tales como la hexametildiamina o el ácido adípico.

5 Para la preparación de poliamida de tipo PA66, el flujo alimentado es preferiblemente un flujo de una disolución acuosa de sal N, que comprende ácido adípico o una de sus formas iónicas y hexametildiamina o una de sus formas iónicas, en proporciones sensiblemente estequiométricas. Para la preparación de poliamida de tipo PA6, el flujo alimentado está preferiblemente constituido por una mezcla de caprolactama y de agua. El flujo alimentado comprende ventajosamente del 50 al 100% en peso de monómeros, por ejemplo comprende preferiblemente del 50 al 80% de sal N en el caso de la producción de PA66.

10 Una disolución de este tipo puede obtenerse por ejemplo mediante disolución de una sal sólida o mediante disolución del ácido y de la diamina con un control de la estequiometría con ayuda de un medio apropiado, por ejemplo un análisis de medición del pH o de infrarrojo cercano. La disolución puede haber experimentado una operación de precalentamiento antes de su introducción en el reactor. La disolución puede haber experimentado una
15 operación de concentración, mediante evaporación de agua, y/o de precalentamiento antes de su introducción en el reactor.

20 El flujo que comprende el ácido dicarboxílico y la diamina también puede obtenerse mediante calentamiento de la sal sólida o del ácido y de la diamina.

El flujo que comprende los monómeros se alimenta en el reactor a una presión superior a la presión atmosférica, y a una temperatura tal que el flujo es líquido.

25 El flujo que comprende los monómeros se alimenta en el reactor. El flujo de material fluye al interior del reactor. En el transcurso del avance del flujo en el reactor, concretamente en el reactor tubular, interviene una policondensación entre la diamina y el diácido para formar cadenas de poliamida, con formación de agua de la cual puede evaporarse una parte.

30 El flujo de material, antes de la salida del reactor, puede estar constituido únicamente por una fase líquida que comprende el producto de policondensación y agua disuelta. En este caso, se produce una fase de vapor, que comprende agua que se evapora a partir de la fase líquida, por ejemplo poniendo en práctica una válvula justo antes de la salida del reactor.

35 El flujo de material en la salida del reactor contiene una fase líquida que comprende al menos el producto de policondensación en forma fundida y eventualmente agua disuelta, y una fase de vapor que comprende al menos vapor de agua. El régimen hidrodinámico en el reactor dependerá de la disposición elegida y de las condiciones operatorias, pudiendo mezclarse o no la fase gaseosa que comprende vapor de agua y la fase líquida. Se trata entonces de un flujo gas-líquido. Las dos fases fluyen a contracorriente en el reactor.

40 El reactor se mantiene a una temperatura suficiente para que tenga lugar la policondensación. Ventajosamente puede alimentarse al reactor un flujo precalentado, cuya temperatura es próxima a la temperatura de inicio de policondensación.

45 La presión P1 en el reactor está generalmente comprendida entre 0,5 y 3,5 MPa, y la temperatura entre 180 y 320°C.

50 Según un modo de realización particular del procedimiento de la invención, en la etapa 1 se alimenta el flujo de líquido a una presión P'1 superior a la presión atmosférica, estando el flujo de material en la salida del reactor a una presión P''1 inferior a la presión de alimentación P'1 y superior a la presión atmosférica.

La presión de alimentación P'1 del flujo en el reactor es ventajosamente superior a 1 MPa, preferiblemente superior a 1,5 MPa, aún más preferiblemente superior a 1,8 MPa o incluso 3,0 MPa, por ejemplo si el caudal de producción es importante.

55 El reactor es preferiblemente un reactor tubular. Presenta ventajosamente una razón de longitud con respecto al diámetro superior a 100. Es preferiblemente superior a 500. En el reactor, la velocidad superficial de la fase líquida es preferiblemente superior a 0,1 m/segundo. La velocidad se define por la razón entre el caudal volumétrico de la fase líquida y la sección del flujo del flujo de material. El tiempo de permanencia de la fase líquida en el reactor es ventajosamente superior a 1 minuto, preferiblemente superior a 5 min. Preferiblemente no supera 60 minutos.

60 El grado de avance de la policondensación en la salida del reactor es ventajosamente superior al 60%, preferiblemente superior al 90%. La longitud, el diámetro del reactor tubular y la velocidad del flujo pueden adaptarse y controlarse para obtener el grado de avance deseado.

65 La presión en el reactor de policondensación disminuye generalmente mediante pérdida de carga desde la entrada hacia la salida del reactor. La presión de salida P''1 es no obstante superior a la presión atmosférica.

Ventajosamente es superior a 0,5 MPa, preferiblemente superior a 1,0 MPa.

5 Según un modo de realización preferido de la invención, el reactor tubular es un serpentín con una razón de longitud con respecto al diámetro superior a 500. La longitud del serpentín es preferiblemente superior a 200 m. El diámetro interno es preferiblemente inferior a 200 mm.

10 El serpentín puede comprender varias partes de diámetros diferentes, aumentando el diámetro progresivamente o de manera secuenciada desde la entrada hacia la salida del reactor. Un dispositivo de este tipo permite disminuir la presión de manera controlada y progresiva y también disminuir globalmente la diferencia de presión entre la presión de entrada y la presión de salida del reactor. La razón de longitud/diámetro del reactor cuando comprende varias partes de diámetro diferente es ventajosamente superior a 10, preferiblemente superior a 500.

15 El reactor tubular se coloca generalmente en un recinto o una doble envuelta que comprende un fluido caloportador. El fluido caloportador es por ejemplo Therminol VP-1®. Cuando el fluido caloportador está en forma de vapor, se mantiene en esta forma con ayuda de un evaporador. El reactor es por ejemplo un serpentín helicoidal colocado en un recinto así calentado.

20 Según la invención, la fase líquida que comprende el producto de policondensación y la fase de vapor que comprende vapor de agua en la salida del reactor se alimentan en un dispositivo destinado a evacuar al menos una parte del vapor de agua.

25 La fase líquida que comprende el producto de policondensación se dirigirá al fondo del recinto y la fase de vapor ocupará la parte superior. La presión P2 en el recinto es superior a la presión atmosférica. Está preferiblemente comprendida entre 0,5 y 2,5 MPa. La presión P2 es inferior o igual a la presión P'1.

El dispositivo de evacuación comprende un medio para evacuar la fase de vapor y un medio de recuperación de la fase líquida que comprende el producto de policondensación, en forma fundida.

30 La presión P2 en el recinto puede regularse mediante el caudal de evacuación de la fase de vapor. Para aumentar la presión puede disminuirse por ejemplo el grado de apertura de la válvula de evacuación de la fase de vapor.

35 La presión P2 en el recinto se regula ventajosamente de manera que no haya retención de la fase líquida en el recinto. Es preferible que el tiempo de permanencia de la fase líquida en el recinto de evacuación se reduzca al mínimo, incluso que sea casi nulo (es decir inferior a algunos segundos o incluso a algunas décimas de segundo, o del orden de algunos segundos o incluso de algunas décimas de segundo). El tiempo de permanencia de la fase líquida en el recinto se asimila a un tiempo de paso de esta fase líquida en el recinto.

40 Según un modo de realización preferible, el flujo de vapor evacuado, y por tanto también la presión en el recinto están sujetos a una detección de nivel de líquido en el recinto en el que se realiza la evacuación, más particularmente en la parte del recinto destinada a la recuperación de la fase líquida. Se elige un nivel de consigna de la fase líquida en la parte del recinto destinada a la recuperación de la fase líquida, por ejemplo una altura de líquido en esta parte del recinto. Cuando el nivel de líquido supera el nivel de consigna, se actúa sobre una válvula de evacuación de la fase de vapor con el fin de limitar el flujo de fase de vapor evacuado y aumentar así la presión en el recinto. El aumento de la presión favorece el flujo de la fase líquida que comprende el producto de policondensación en el dispositivo de disminución de la presión de la etapa 3, lo que tiene el efecto de reducir el nivel de líquido en el recinto. El nivel de consigna se elige ventajosamente de tal manera que la cantidad de fase líquida en el recinto de evacuación es mínima. Por ejemplo, si el nivel de consigna es una altura de líquido dada en la parte del recinto destinada a la recuperación de la fase líquida, esta altura de consigna se elegirá preferiblemente lo más baja posible. Si este nivel se ajusta a un valor suficientemente bajo, es posible que una parte de la fase de vapor procedente del recinto acompañe a la fase líquida en el dispositivo de la etapa 3.

50 Un método que puede utilizarse para determinar el tiempo de permanencia de la fase líquida en el recinto consiste en inyectar un indicador aguas arriba del recinto, recuperarlo aguas abajo del recinto, y medir la duración entre la inyección y la recuperación del indicador. El indicador es una sustancia inerte que no tiene interacción química o física con el medio de reacción. El experto en la técnica conoce este método y se describe concretamente en "Génie de la réaction chimique", Daniel Schweich, Ed. Technique et Documentation, 2001, págs. 137-141. El tiempo de permanencia de la fase líquida en el recinto también puede determinarse, en el caso en el que existe un control del nivel de líquido en la parte del recinto destinada a la recuperación de la fase líquida, mediante la razón entre el volumen de esta parte del recinto y el caudal volumétrico de líquido.

60 El dispositivo de evacuación es preferiblemente un dispositivo de tipo ciclón. El experto en la técnica conoce un dispositivo de este tipo. Comprende una parte cilíndrica en la que se alimenta tangencialmente el flujo de material procedente de la etapa 1, una parte cónica destinada a la recuperación de la fase líquida que comprende el producto de policondensación, y un dispositivo de evacuación de la fase de vapor. En la parte cónica el flujo de material forma una película sobre las paredes del ciclón. Según un modo práctico el ciclón está dotado de medios de medición del nivel del producto líquido de policondensación recuperado, medición a la que está sujeta la presión de

funcionamiento del ciclón. Cuando se supera el nivel de consigna, se aumenta entonces la presión en el ciclón reduciendo el caudal de evacuación de la fase de vapor. El ciclón puede calentarse por un fluido caloportador.

5 En el transcurso de la etapa 3, el flujo de producto de policondensación procedente de la etapa 2 experimenta una disminución de la presión no adiabática, para alcanzar una presión generalmente próxima a la presión atmosférica. Esta disminución de la presión se realiza preferiblemente mediante pérdida de carga en un dispositivo tubular calentado y dimensionado de manera que el flujo genera una pérdida de carga sensiblemente igual a la diferencia entre la presión de funcionamiento deseada para el recinto de la etapa 2 y la presión atmosférica. Este dispositivo tubular se coloca ventajosamente en un recinto que comprende un fluido caloportador. El dispositivo de disminución de la presión puede ser un serpentín helicoidal constituido dado el caso por varias secciones. Puede tratarse del mismo recinto que el que comprende el reactor tubular. Esta disposición presenta la ventaja de ser muy compacta.

Es posible que el grado de avance de la policondensación aumente en el transcurso de esta etapa.

15 El flujo al final de la etapa 3 presenta ventajosamente un grado de avance de la policondensación superior al 90%.

El producto de policondensación procedente de la etapa 3 es un polímero o prepolímero fundido. Puede comprender una fase de vapor esencialmente constituida por vapor de agua, susceptible de haberse formado y/o evaporado en el transcurso de la fase de disminución de la presión.

20 Este producto puede someterse a etapas de separación de fase de vapor y de terminación con el fin de alcanzar el grado de policondensación deseado. La separación de la fase de vapor puede realizarse por ejemplo en un dispositivo de tipo ciclón. Se conocen tales dispositivos.

25 La terminación consiste en mantener el producto de policondensación en el estado fundido, a una presión próxima a la presión atmosférica o a presión reducida, durante un tiempo suficiente para alcanzar el grado de avance deseado. El experto en la técnica conoce una operación de este tipo. La temperatura de la etapa de terminación es ventajosamente superior o igual a 200°C y en cualquier caso superior a la temperatura de solidificación del polímero. El tiempo de permanencia en el dispositivo de terminación es preferiblemente superior o igual a 5 minutos.

30 El flujo de líquido procedente de la etapa 3 o de la etapa de terminación también puede experimentar una etapa de postcondensación en fase sólida. El experto en la técnica conoce esta etapa y permite aumentar el grado de policondensación a un valor deseado.

35 La poliamida obtenida al final de la etapa de terminación puede enfriarse y ponerse en forma de gránulos. Presenta preferiblemente tras la etapa de terminación o de postcondensación en fase sólida un grado de avance de policondensación superior al 99%.

40 Según una variante particular de la invención, el procedimiento comprende varias etapas sucesivas de policondensación/evacuación de la fase líquida y de la fase de vapor, que preceden a la etapa de disminución de la presión a la presión próxima a la presión atmosférica. Según un modo de realización particular de la invención, el procedimiento comprende, entre las etapas 2 y 3, al menos una serie de etapas sucesivas de policondensación i y de evacuación j análogas respectivamente a las etapas 1 y 2 a partir de la fase líquida procedente de la etapa 2, siendo las presiones en el reactor tubular de policondensación de la etapa i y en el recinto de evacuación de la etapa j superiores a la presión atmosférica, y siendo la presión P^i de entrada en el reactor tubular de policondensación de la etapa i superior a la presión P^{i+1} de salida del mismo. Las etapas i y j pueden repetirse al menos dos veces, procediendo el flujo de alimentación de la etapa de policondensación $i+1$ de la etapa de evacuación j . La presión P_j es inferior o igual a la presión P^i . En la práctica, se montan en serie varios reactores tubulares de policondensación y varios dispositivos de evacuación tales como los ciclones descritos anteriormente. Preferiblemente se colocan en un mismo recinto que comprende un fluido caloportador. Los parámetros concretamente de presión, temperatura, tiempo de permanencia, geometría en los diferentes reactores de policondensación se eligen en función del grado de policondensación deseado al final de cada etapa de policondensación y del grado de policondensación final deseado. Cada dispositivo de evacuación tal como un ciclón se pone en práctica a una presión superior a la presión atmosférica, y la presión en el interior de cada ciclón se regula de manera que no haya ninguna, o haya poca, retención de la fase líquida en el recinto de evacuación, por ejemplo haciendo que el caudal de fase de vapor evacuado esté sujeto a un nivel de consigna de líquido presente en el recinto de evacuación.

60 La poliamida obtenida mediante el procedimiento de la invención en forma fundida puede conformarse directamente o extrudirse y granularse, para una conformación posterior tras fusión.

La poliamida puede utilizarse para un gran número de aplicaciones, concretamente para la preparación de hilos, fibras o filamentos, o para conformaciones de artículos mediante moldeo por inyección, extrusión. Concretamente puede utilizarse en composiciones de plásticos técnicos.

65 El procedimiento de la invención presenta numerosas ventajas. Se trata de un procedimiento continuo que permite la obtención de un producto uniforme por un lado, y una gran flexibilidad del caudal de funcionamiento, mediante

regulación del caudal de evacuación de la fase de vapor a nivel del dispositivo de evacuación, al tiempo que limita el ensuciamiento de la instalación por residuos sólidos de polímero degradado. Este procedimiento minimiza el número de máquinas giratorias que deben ponerse en práctica (por ejemplo el número de bombas) así como la contaminación por los compuestos orgánicos contenidos en los efluentes (por ejemplo la hexametildiamina presente en la fase de vapor). Además la fase gaseosa a presión evacuada a nivel del dispositivo de evacuación, esencialmente constituida por vapor de agua, puede recuperarse fácilmente y reutilizarse como fuente de energía, por ejemplo para el calentamiento del flujo de alimentación con monómeros.

Otros detalles y ventajas de la invención aparecerán más claramente a la vista de los ejemplos facilitados a continuación.

Índice de viscosidad: medido en ácido fórmico al 90% según la norma ISO 307:2003.

Ejemplo

Se alimentan 1.157 kg/h de una disolución acuosa que contiene el 70% en peso de adipato de hexametildiamonio a 150°C, en un tubo de acero inoxidable enrollado en espirales situado en un recinto cilíndrico de 1 m de diámetro y 4 m de altura, calentado mediante un fluido térmico a 280°C. Este tubo de 40,9 mm de diámetro interno y 440 metros de longitud conduce el flujo de reacción a un separador de tipo ciclón también calentado mediante un fluido térmico a 280°C. El flujo que sale del tubo y entra en el separador está constituido por una disolución acuosa de prepolímero con un índice de viscosidad aproximadamente igual a 30 mL/g y por una fase de vapor compuesta mayoritariamente por agua.

La duración de la reacción en el tubo es de aproximadamente 15 minutos y la presión a la entrada del tubo es igual a 2,6 MPa. La presión en el separador se regula a 1,9 MPa con ayuda de una válvula de disminución de la presión que permite eliminar una parte de la fase de vapor del orden de 346 kg/h. El flujo restante constituido por la fase líquida y por el resto de la fase de vapor se evacua en un dispositivo de disminución de la presión constituido por una serie de tubos enrollados en espirales, también integrado en el recinto calentado y que permite disminuir la presión del medio hasta una presión próxima a la presión atmosférica. Esta serie de tubos consiste en un primer enrollamiento de 163 metros de longitud y de 32,5 mm de diámetro interno seguido por un segundo enrollamiento de 27 metros de longitud y de 36,6 mm de diámetro interno. La duración de la etapa de disminución de la presión es de aproximadamente 4 minutos. Se obtiene una fase de vapor y un prepolímero líquido con un índice de viscosidad de 47 mL/g.

Se introduce esta mezcla de reacción a una temperatura próxima a 280°C en un terminador vertical que funciona a una presión próxima a la presión atmosférica y equipado con una salida para la fase de vapor. Se extrae de este terminador un polímero con un índice de viscosidad igual a 131 mL/g a un caudal de 698 kg/h.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación en continuo de una poliamida, que comprende al menos las siguientes etapas:
- 5 - etapa 1: policondensación en un reactor de un flujo de líquido que comprende los monómeros, a una presión P1 superior a la presión atmosférica, estando constituido el flujo de material en la salida del reactor por de una fase de vapor que comprende al menos vapor de agua y por una fase líquida que comprende al menos el producto de policondensación;
- 10 - etapa 2: alimentación del flujo de material en un recinto, evacuación a nivel del recinto de al menos una parte de la fase de vapor y recuperación de al menos la fase líquida que comprende al menos el producto de policondensación, regulándose la presión P2 en el recinto a un valor de consigna de tal manera que es superior a la presión atmosférica y que el tiempo de permanencia de la fase líquida en el recinto es inferior a 5 minutos, preferiblemente inferior a 1 minuto;
- 15 - etapa 3: disminución de la presión de al menos la fase líquida que comprende al menos el flujo de producto de policondensación, recuperada durante la etapa 2.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa 1 se alimenta el flujo de líquido a una presión P'1 superior a la presión atmosférica, estando el flujo de material en la salida del reactor a una presión P''1 inferior a la presión de alimentación P'1 y superior a la presión atmosférica.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque en la etapa 2 la presión P2 en el recinto se regula a un valor de consigna de tal manera que no hay retención de la fase líquida en el recinto.
- 25 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el reactor es un reactor tubular.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los monómeros son un ácido dicarboxílico y una diamina.
- 30 6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la poliamida es una poliamida 66 o una copoliamida la mayoría de cuyos motivos de repetición son motivos de poliamida 66, siendo el ácido dicarboxílico el ácido adípico y siendo la diamina la hexametildiamina.
- 35 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque los monómeros son una lactama y/o un aminoácido.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la poliamida es una poliamida 6 o una copoliamida la mayoría de cuyos motivos de repetición son motivos de poliamida 6, siendo la lactama la caprolactama y/o siendo el aminoácido el ácido aminohexanoico.
- 40 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el flujo de líquido que comprende los monómeros es una disolución acuosa.
- 45 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el flujo de líquido comprende entre el 50% y el 100% en peso de monómeros.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el flujo alimentado en el reactor tubular está a una presión P'1 superior a 1 MPa preferiblemente superior o igual a 1,5 MPa.
- 50 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el flujo de material en la salida del reactor tubular está a una presión P''1 superior a 0,5 MPa preferiblemente superior o igual a 1 MPa y a una temperatura superior a 200°C.
- 55 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el grado de avance de la policondensación en la salida del reactor es superior al 90% para una poliamida 66.
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tiempo de permanencia de la fase líquida en el reactor es superior a 5 minutos.
- 60 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el reactor tubular comprende uno o varios segmentos de diámetros diferentes cuya razón de longitud/diámetro es superior a 100, preferiblemente superior a 500.
- 65 16. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el reactor tubular comprende varios segmentos cuyo diámetro aumenta desde la entrada hacia la salida del reactor.

17. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la velocidad superficial de la fase líquida en el reactor es superior a 0,1 m/s.
- 5 18. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el reactor se coloca en un recinto o doble envuelta que comprende un fluido caloportador.
19. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la presión P2 en el recinto en el que se realiza la evacuación se regula a un valor de consigna de tal manera que P2 está comprendida entre 0,5 y 2,5 MPa.
- 10 20. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el caudal de fase de vapor evacuado está sujeto a una detección de nivel de la fase líquida en el recinto en el que se realiza la evacuación, más particularmente en la parte del recinto destinada a la recuperación de la fase líquida, disminuyéndose el caudal de evacuación de la fase de vapor cuando se supera un nivel de consigna.
- 15 21. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la evacuación se realiza en un dispositivo de tipo ciclón, que comprende una parte cilíndrica en la que se alimenta flujo de material, y una parte cónica destinada a la recuperación de la fase líquida del producto de policondensación, y un dispositivo de evacuación de la fase de vapor.
- 20 22. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la disminución de la presión de al menos la fase líquida que comprende al menos el flujo de producto de policondensación se realiza en un dispositivo tubular que comprende eventualmente varios segmentos de secciones crecientes.
- 25 23. Procedimiento según la reivindicación 22, caracterizado porque el dispositivo tubular de disminución de la presión se coloca en un recinto o una doble envuelta que comprende un fluido caloportador.
24. Procedimiento según la reivindicación 23, caracterizado porque el fluido caloportador se mantiene en forma de vapor con ayuda de un evaporador.
- 30 25. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el grado de avance de la policondensación del flujo de producto procedente de la etapa 3 es preferiblemente superior al 90% para una poliamida 66.
- 35 26. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la etapa 3 va seguida por una etapa de terminación de la policondensación, en fase fundida, o por una postcondensación en fase sólida.
27. Procedimiento según la reivindicación 26, caracterizado porque la etapa de terminación o de postcondensación en fase sólida va precedida por una etapa de separación de la fase de vapor comprendida en el flujo que sale de la etapa de disminución de la presión.
- 40 28. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende, entre las etapas 2 y 3, al menos una serie de etapas sucesivas de policondensación i y de evacuación j análogas respectivamente a las etapas 1 y 2 a partir de la fase líquida procedente de la etapa 2, siendo las presiones en el reactor tubular de policondensación de la etapa i y en el recinto de evacuación de la etapa j superiores a la presión atmosférica, y siendo la presión Pⁱ de entrada en el reactor tubular de policondensación de la etapa i superior a la presión P^j de salida del mismo.
- 45