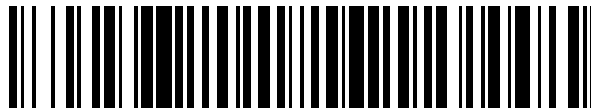


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 528 146**

51 Int. Cl.:

**C08G 69/04** (2006.01)

**C08G 69/28** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.07.2011 E 11730682 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.10.2014 EP 2598554**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de poliamida**

30 Prioridad:

**27.07.2010 FR 1056158**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**04.02.2015**

73 Titular/es:

**RHODIA OPERATIONS (100.0%)  
40 rue de la Haie-Coq  
93306 Aubervilliers, FR**

72 Inventor/es:

**LOMEL, SÉBASTIEN**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

**ES 2 528 146 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 fabricación de poliamida

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de poliamida. Se refiere más en particular a un procedimiento que comprende una etapa de polimerización inicial a presión a partir de monómeros y una etapa de terminación en fase líquida a una presión cercana a la presión atmosférica, llevando a cabo la etapa final una inyección de gas inerte según una dirección esencialmente paralela a la de la corriente del flujo de reacción líquido y en el sentido de esta corriente.

10 La poliamida es del tipo de las obtenidas por policondensación a partir de diácidos y diaminas y/o del tipo de las obtenidas por policondensación a partir de lactamas y/o aminoácidos. El procedimiento está totalmente adaptado a la fabricación de polihexametilenadipamida.

15 Las poliamidas son polímeros que tienen un interés industrial y comercial importante. Las poliamidas termoplásticas se obtienen sea por reacción entre dos monómeros diferentes, sea por policondensación de un solo monómero. La invención se aplica por una parte a las poliamidas procedentes de dos monómeros diferentes, de las cuales la poliamida más importante es la polihexametilenadipamida. Por supuesto, estas poliamidas se pueden obtener a partir de una mezcla de diácidos y diaminas. Por lo tanto, en el caso de la polihexametilenadipamida los monómeros principales son la hexametildiamina y el ácido adípico. Sin embargo, estos monómeros pueden comprender hasta 25% en moles de otros monómeros diaminas o diácidos, o incluso monómeros aminoácidos y lactamas. La invención se aplica, por otra parte, a poliamidas procedentes de un solo monómero, de las cuales la poliamida más importante es la policaprolactama. Por supuesto, estas poliamidas se pueden obtener a partir de una mezcla de lactamas y/o aminoácidos. En el caso de la policaprolactama, el monómero principal es la caprolactama. Sin embargo, estos monómeros pueden comprender hasta 25% en moles de otros monómeros aminoácidos o lactamas, o incluso monómero diaminas o diácidos.

La clase de poliamidas procedentes de dos monómeros diferentes en general se fabrica usando como materia prima una sal obtenida por mezcla en cantidades estequiométricas de un diácido con una diamina, en general en un disolvente como agua.

Por lo tanto, en la fabricación de la polihexametilenadipamida, el ácido adípico se mezcla con la hexametildiamina en general en agua, para obtener el adipato de hexametildiamonio, más conocido con el nombre de sal de Nailon o "Sal N".

La disolución de sal N opcionalmente se concentra por evaporación parcial o total del agua.

La clase de poliamidas procedentes de un solo monómero en general se fabrican usando como materia prima una lactama y/o un aminoácido, y una cantidad pequeña de agua; la proporción en peso de agua en general está comprendida entre 1 y 15%.

La poliamida se obtiene por calentamiento a temperatura y presión elevadas de una disolución acuosa de los monómeros (por ejemplo, una disolución de la sal de nailon como la descrita antes), o de un líquido que comprende los monómeros, para evaporar el agua y/o líquido, evitando la formación de fase sólida.

Se conocen varios procedimientos que usan diferentes tipos de dispositivos para la fabricación de poliamidas.

Se conocen procedimientos en el transcurso de los cuales la policondensación se realiza en fase fundida, que comprenden disolución de sal N o el líquido que comprende los monómeros, fluyendo el flujo de reacción a poca 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 por la reacción de policondensación. El flujo de reacción fundido está en presencia de una fase gaseosa que presenta casi la misma presión en todo el reactor. El vapor de agua es evacuado en parte, de forma que se controle la presión. Por lo 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 sufre después una expansión no adiabática hasta presión atmosférica mediante el paso por un evaporador instantáneo, 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 vaporiza agua residual contenida en el flujo de materia. El vapor y el flujo líquido después se separan en un separador de gas-líquido. La policondensación continua en fase fundida a presión atmosférica o se reduce de forma que se alcance el grado de avance deseado.

Se conocen otros procedimientos en el transcurso de los cuales la policondensación se realiza en fase fundida en reactor tubular, que presenta una relación elevada de longitud/diámetro. 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 del medio de reacción se mezcla con el flujo de materia fundida, 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 transmisor de calor es importante, lo que favorece las transferencias de calor. Los tiempos de permanencia en general son más cortos que en los procedimientos descritos previamente.

- 5 El flujo de materia fundida sufre una policondensación, liberando vapor de agua. Sufre a lo largo del reactor una expansión progresiva, por pérdida de carga.

10 La poliamida sale del serpentín a presión atmosférica, con un grado de avance de la polimerización intermedio; su aumento en masa continúa después a lo largo de una etapa última de terminación. Estos procedimientos tienen la ventaja de aplicar instalaciones muy compactas y de manejo muy cómodo.

15 El peso molecular de la poliamida después de la polimerización inicial a presión es poco elevado, y la etapa de terminación permite continuar la polimerización con el fin de preparar una poliamida con el grado de polimerización deseado, que se puede usar, por ejemplo, para la fabricación de hilos, artículos moldeados etc.

20 La eficacia de esta etapa de terminación está condicionada en particular, por la eficacia de la evacuación del agua producida por la reacción de policondensación. En efecto, cuanto más eficazmente se elimina esta agua, más se desplaza el equilibrio de la reacción de policondensación en favor del avance de la reacción y por lo tanto de un peso molecular mayor.

Se conocen varios métodos de terminación.

25 Un primer método es la terminación a presión atmosférica, según la cual el espacio de cabeza gaseoso autógeno está constituido principalmente de vapor de agua. Este método no resulta ser muy eficaz en términos de evacuación del agua de policondensación, lo que se traduce por una menor productividad de este método.

30 Un segundo método es la terminación a presión reducida. Este método permite una evacuación más eficaz del agua de policondensación, y por lo tanto una mejor productividad de la etapa de terminación. Sin embargo, según este procedimiento a presión reducida, hay que vigilar para eliminar cualquier entrada de aire en el dispositivo de terminación, con el fin de evitar una degradación del polímero por oxidación. Por otra parte, este método de terminación favorece la obstrucción del dispositivo. Este procedimiento requiere muchas precauciones y por lo tanto es difícil de implementar.

35 En los procedimientos continuos de preparación de poliamida también se conoce la inyección de un gas inerte, tal como nitrógeno, en el reactor de terminación, como se describe en el documento FR 1449694. Este método se beneficia de las mismas ventajas que la terminación a vacío, es decir, una mejor productividad de la etapa de terminación, sin presentar sus inconvenientes. En efecto, este método permite limitar de forma fácil el riesgo de degradación del polímero caliente, por eliminación del riesgo de entrada de oxígeno en el reactor de terminación. El gas inerte, en general seco, permite eliminar el agua producida durante la reacción de polimerización, lo que permite acelerar esta última.

45 El método y las condiciones de introducción del gas inerte en el reactor de terminación tienen influencia, en particular, en la reacción de polimerización que interviene durante la etapa de terminación. Se están buscando siempre también medios para controlar y optimizar esta reacción de polimerización. Un buen control y una buena optimización de esta reacción de polimerización pueden permitir aumentar la productividad de esta etapa de terminación, y mejorar la regularidad de las características de la poliamida, tales como la viscosidad.

50 Por otra parte, se están buscando siempre procedimientos de terminación flexibles, que puedan adaptarse fácilmente, por ejemplo, en función de la capacidad deseada de las líneas de producción industrial, pudiendo variar esta capacidad con el tiempo.

55 Con este objetivo, la invención propone un procedimiento de fabricación continuo de una poliamida, que comprende una etapa de polimerización inicial a presión a partir de monómeros y una etapa de terminación en fase líquida a una presión cercana a la presión atmosférica, llevándose a cabo la etapa de terminación en un reactor de eje horizontal, en la parte inferior del cual fluye un flujo de reacción líquido, y en la parte superior del cual, estando constituida la parte superior por un espacio de cabeza gaseoso encima del flujo de reacción líquido, se inyecta un gas inerte, caracterizado porque el gas inerte se inyecta al final del reactor de terminación, siguiendo una dirección esencialmente paralela a la de la corriente del flujo de reacción líquido y en el sentido de esta corriente.

60 Por "presión cercana a la presión atmosférica" se entiende una presión comprendida entre la presión atmosférica y 1,5 veces la presión atmosférica, ventajosamente una presión comprendida entre la presión atmosférica y 1,2 veces la presión atmosférica.

65 Por "reactor de eje horizontal" se entiende un reactor cuyo eje forma un ángulo con la horizontal como máximo de 10°, ventajosamente como máximo de 5°, preferiblemente como máximo de 3°.

Por "final" del reactor de terminación, se entiende la parte del reactor situada entre la sección vertical del reactor en una abscisa (correspondiendo el eje de abscisas al eje horizontal del reactor) igual a  $0,8 \cdot L$ , siendo L la longitud del reactor (correspondiendo la abscisa 0 a la entrada del reactor, y correspondiendo la abscisa 1 L a la salida del reactor), y la sección vertical del reactor situada a una distancia de 0,5 cm, preferiblemente 1 cm y todavía más preferiblemente de 5 cm en relación con la pared vertical que termina el reactor.

Por "una dirección esencialmente paralela a la de la corriente" se entiende que esta dirección de inyección forma un ángulo comprendido entre  $-45^\circ$  y  $+45^\circ$ , y preferiblemente comprendido entre  $-30^\circ$  y  $+30^\circ$ , en relación con el eje que corresponde a la dirección de la corriente del flujo de reacción líquido, sin salir por lo tanto, del marco de la invención.

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

Los monómeros lactamas o aminoácidos se pueden elegir, por ejemplo, entre caprolactama, ácido 6-aminohexanoico; ácido 5-aminopentanoico, ácido 7-aminoheptanoico, ácido 11-aminoundecanoico, dodecanolactama. La lactama preferida es la caprolactama.

Los monómeros ácidos dicarboxílicos se pueden elegir, por ejemplo, entre ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico; ácido 1,2- o 1,3-ciclohexanodicarboxílico; ácido 1,2- o 1,3-fenilendiácético; ácido 1,2- o 1,3-ciclohexanodiacético; ácido isoftálico; ácido tereftálico; ácido 4,4'-benzofenonadicarboxílico; ácido 2,5-naftalenodicarboxílico; y ácido p-t-butil-isoftálico, sales alcalinas del ácido sulfato-5-isoftálico. El ácido dicarboxílico preferido es el ácido adípico.

Los monómeros diaminas se pueden elegir, por ejemplo, entre hexametildiamina; butanodiamina; pentanodiamina; 2-metilpentametildiamina; 2-metilhexametildiamina; 3-metilhexametildiamina; 2,5-dimetilhexametildiamina; 2,2-dimetilpentametildiamina; heptanodiamina; nonanodiamina; 5-metilnonanodiamina; dodecametilendiamina; 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina; 2,2,7,7-tetrametiloctametildiamina; meta-xililendiamina; para-xililendiamina; isoforonodiamina; diaminodiclohexilmetano y las diaminas alifáticas C2-C16 que pueden estar sustituidas con uno o más grupos alquilo. La diamina preferida es la hexametildiamina.

El procedimiento de la invención es un procedimiento de fabricación conocido, realizándose las transformaciones sobre flujos de materia. Los flujos de materia sufren transformaciones en el transcurso de las diferentes etapas, llevadas a cabo en uno o varios equipos. El procedimiento comprende al menos las dos etapas sucesivas descritas antes, que son una etapa de polimerización inicial a presión, y una etapa de terminación en fase líquida a una presión cercana a la presión atmosférica. Por supuesto, puede implicar otras corriente arriba o corriente abajo, o incluso entre estas.

La principal transformación realizada cuando se pone en práctica el procedimiento, en general es la polimerización de un ácido dicarboxílico con una diamina o de una lactama y/o aminoácido. Esta transformación es bien conocida para el experto en la materia, por ejemplo, para la fabricación de poliamida 66 a partir de ácido adípico y hexametildiamina, o para la fabricación de poliamida 6 a partir de caprolactama. Esta polimerización, que es una policondensación en el caso de un ácido dicarboxílico y una diamina, en general libera agua en forma de vapor.

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

Grado de avance (%) =  $\left[ \frac{\text{número de moles de unidades amida formadas}}{\text{número de moles de funciones reactivas iniciales por defecto}} \right] \cdot 100$

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 oligómero de poliamida, prepolímero de poliamida o poliamida.

El grado de avance de la policondensación al final de la etapa de polimerización inicial, ventajosamente es superior a 60%, preferiblemente superior a 90%, todavía más preferiblemente superior a 95%.

La etapa de polimerización inicial del procedimiento de la invención es conocida para el experto en la materia. Comprende, en general, una fase de polimerización a presión a partir de monómeros, y una fase de expansión del medio de polimerización para eliminar el agua por evaporación.

5 La temperatura y la presión durante la etapa de polimerización inicial son tales que no hay solidificación del flujo de materia.

10 La policondensación necesita un aporte de calor al ser en general la temperatura de alimentación muy inferior a la temperatura de fusión del polímero final. Las instalaciones usadas para la implementación de la etapa de polimerización inicial comprenden por lo 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 puedan ser necesarios para su implementación, tales como bombas, medios de análisis, de control, válvulas, medios de introducción o de almacenamiento de flujo de material, mezcladores estáticos.

15 El reactor, durante la etapa de polimerización inicial, se mantiene a una temperatura suficiente para que tenga lugar la policondensación. Ventajosamente, se puede alimentar el reactor con un flujo de monómeros precalentado, cuya temperatura es cercana a la temperatura del inicio de la policondensación.

20 La presión en el reactor de polimerización inicial en general está comprendida entre 0,5 y 3,5 MPa, y la temperatura entre 180 y 320 °C.

El flujo del producto de policondensación sufre después una expansión, para alcanzar una presión en general cercana a la presión atmosférica.

25 El producto de policondensación procedente de la etapa de polimerización inicial es un polímero o prepolímero fundido. Puede comprender una fase de vapor constituida esencialmente de vapor de agua, que se puede haber formado y/o vaporizado en el transcurso de la fase de expansión.

30 Este producto se puede someter a una etapa de separación de la fase de vapor.

35 Este producto después se somete a una etapa de terminación en fase líquida, con el fin de conseguir el grado de polimerización deseado. La terminación consiste en mantener el producto de policondensación en estado fundido, a una presión cercana a la presión atmosférica, durante un tiempo suficiente para conseguir el grado de avance deseado. Una operación de este tipo es conocida para el experto en la materia. La temperatura de la etapa de terminación ventajosamente es superior o igual a 200 °C y en todos los casos superior a la temperatura de solidificación del polímero. El tiempo de permanencia de la fase líquida en el reactor de terminación, ventajosamente es superior a 1 min, preferiblemente superior a 5 min, preferiblemente no supera 60 min.

40 Las instalaciones usadas para la implementación de la etapa de terminación comprenden medios de aporte de calor, con el fin 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 implementación, tales como bombas, medios de análisis, de control, válvulas, medios de introducción o de almacenamiento de flujo de material, mezcladores estáticos.

45 El reactor de terminación puede estar colocado en un recinto o una doble envoltura que comprende un fluido transmisor de calor.

50 El reactor de terminación es de eje horizontal. En general, se trata de un reactor cilíndrico horizontal o de un reactor horizontal de sección ovalada.

La longitud y el diámetro del reactor se eligen, y el caudal del flujo de reacción líquido se puede adaptar y controlar, para obtener el grado de avance deseado.

55 La longitud del reactor de terminación puede ser del orden de tres veces el diámetro interno del reactor.

El reactor de terminación está parcialmente lleno por la fase líquida. En general, la proporción de llenado del reactor de terminación por la fase líquida está comprendida entre 20 y 75% del espacio inicialmente disponible en el reactor.

60 El reactor de terminación en general comprende un agitador. El agitador está montado en horizontal, para su rotación en el interior del reactor. Puede tratarse, por ejemplo, de un tornillo de Arquímedes, un agitador de tipo jaula, o de discos sucesivos, calados o no, montados sobre un árbol. El diámetro del agitador en general es un poco menor que el diámetro interior del reactor de terminación. El eje del agitador puede ser excéntrico con respecto al eje del reactor de terminación. Esto permite en particular, la circulación de la fase gaseosa en el reactor. Esta circulación se puede asegurar también mediante agujeros presentes, por ejemplo, a nivel de los discos del agitador.

65 La velocidad de rotación del agitador puede estar comprendida, por ejemplo, entre 0,1 y 15 revoluciones/min.

5 El agitador puede comprender varios discos que definen compartimentos en el reactor de terminación. El agitador puede comprender, por ejemplo, entre 5 y 15 discos. El último compartimento del reactor de terminación corresponde al espacio comprendido entre el último disco del árbol y la pared vertical que termina el reactor de terminación. Ventajosamente, cuando se implementa dicho agitador en el marco del procedimiento de la invención, la inyección del gas inerte se realiza en el último compartimento del reactor de terminación, como se ha definido anteriormente.

10 El reactor de terminación comprende uno o varios orificios para la inyección de gas inerte y una o varias aberturas para la evacuación de gas. En general, la abertura para la evacuación de gas se sitúa en la primera mitad del reactor de terminación. El orificio para la inyección de gas inerte, en general está situado corriente abajo de la abertura de evacuación de gas, con respecto al sentido de la corriente del flujo de reacción líquido.

15 Se puede aplicar cualquier dispositivo de inyección de gas, en la medida en que permita la inyección de gas siguiendo una dirección esencialmente paralela a la de la corriente del flujo de reacción líquido y en el sentido de esta corriente. La salida del dispositivo de inyección de gas puede consistir en una ranura rectangular orientada hacia la pared vertical que termina el reactor de terminación. Puede tratarse igualmente de una inyección multipunto.

20 El gas inerte puede ser nitrógeno, dióxido de carbono, un gas raro tal como helio, argón, neón. El gas inerte inyectado en el reactor de terminación preferiblemente es nitrógeno. El gas inerte en general está seco.

25 El gas inerte opcionalmente se puede precalentar antes de ser inyectado en el reactor de terminación. La temperatura de precalentamiento en general está comprendida entre 70 y 300 °C.

La presión de inyección del gas inerte en el reactor de terminación ventajosamente es ligeramente superior a la presión de terminación en el reactor.

30 Ventajosamente, el factor de dilución del vapor de agua en el espacio de cabeza del reactor de terminación (parte del espacio de cabeza situado entre la abertura de evacuación de gas y la pared vertical que termina el reactor de terminación), cuando se introduce el gas inerte, es superior a 2. Se define este factor de dilución F según la siguiente fórmula:

35  $F = \text{concentración del vapor de agua antes de la introducción del gas inerte} / \text{concentración del vapor de agua después de la introducción del gas inerte} = (Q \text{ gas inerte} + Q \text{ vapor de agua}) / Q \text{ vapor de agua}$ , representando Q un caudal en m<sup>3</sup>/h.

El caudal Q de gas inerte en la fórmula se calcula en las condiciones de presión y temperatura del reactor de terminación.

40 El factor de dilución se calcula considerando únicamente el espacio de cabeza gaseoso de la zona del reactor de terminación situado entre la abertura de evacuación de gas y la pared vertical que termina el reactor de terminación.

45 El caudal de vapor de agua se evalúa a partir del cálculo de la cantidad de agua de policondensación generada en esta zona. Esta se evalúa a partir de la masa molecular media numérica del polímero a la entrada de esta zona, es decir a nivel de la abertura de evacuación de gas, y la masa molecular media numérica del polímero deseada a la salida del reactor de terminación. La masa molecular media numérica del polímero a nivel de la abertura de evacuación de gas, conociendo la abscisa X (correspondiendo el eje de abscisas al eje horizontal del terminador) de esta abertura, se calcula en una primera aproximación usando la siguiente relación:

50 
$$Mn(X) = Mn(X=0) + [Mn(X=1) - Mn(X=0)] * X$$

con X=0 correspondiente a la entrada del terminador, y X=1 a la salida del terminador, siendo Mn una masa molecular media numérica.

55 Ventajosamente, el tiempo de permanencia de la fase gaseosa en el reactor de terminación (parte del reactor situada entre la abertura de evacuación de gas y la pared vertical que termina el reactor de terminación) es inferior o igual a 30 min, preferiblemente inferior o igual a 20 min.

Se define el tiempo de permanencia t según la siguiente fórmula:

60  $t = V \text{ del espacio de cabeza del reactor} / (Q \text{ gas inerte} + Q \text{ vapor de agua})$ ,

representando V un volumen en m<sup>3</sup>, representando Q un caudal en m<sup>3</sup>/h.

65 El tiempo de permanencia de la fase gaseosa se calcula considerando únicamente el espacio de cabeza gaseoso de la zona del reactor de terminación situado entre la abertura de evacuación de gas y la pared vertical que termina el reactor de terminación. El caudal de vapor de agua y de gas inerte se determinan como se ha descrito anteriormente

para el factor de dilución.

La poliamida obtenida al final de la etapa de terminación se puede enfriar y poner en forma de gránulos. Preferiblemente, después de la etapa de terminación presenta un grado de avance de la policondensación superior a 99%.

La poliamida obtenida por el procedimiento de la invención en forma fundida se puede conformar directamente o se puede extruir y granular, para una etapa opcional de post-condensación y/o para una conformación posterior después de fusión.

La poliamida se puede usar para un gran número de aplicaciones, en particular para la fabricación de hilos, fibras o filamentos, o para la conformación de artículos por moldeo por inyección, extrusión. Se puede usar, en particular, en composiciones de plásticos técnicos.

El procedimiento de la invención presenta numerosas ventajas.

El procedimiento de la invención permite controlar y optimizar la reacción de policondensación durante la etapa de terminación. Así, se mejora la productividad de esta etapa de terminación, y el peso molecular de la poliamida se controla gracias al procedimiento de la invención.

Por otra parte, el procedimiento de la invención es flexible, puesto que se adapta fácilmente, por ejemplo, a una variación de la capacidad de la línea de producción industrial.

La figura 1 representa un esquema de un terminador que funciona según un procedimiento de acuerdo con el procedimiento de la invención, que es ilustrativo y no tiene ningún carácter limitante.

Otros detalles o ventajas de la invención aparecerán más claramente a la vista de los ejemplos dados a continuación.

### **Ejemplos**

Los caudales de nitrógeno mencionados en los ejemplos se miden a temperatura ambiente.

#### Breve descripción de la figura

La figura 1 representa un terminador 1 provisto de un móvil de agitación 2, en la parte inferior del cual fluye un flujo de reacción líquido 3 que es evacuado por una abertura de salida del flujo líquido 4. La parte superior del terminador está constituida por un espacio de cabeza gaseoso. El gas inerte se inyecta por un orificio de inyección de gas 5 según una dirección 7, es decir siguiendo una dirección paralela a la de la corriente del flujo de reacción líquido 9 y en el sentido de esta corriente. El gas inerte circula de forma esquemática según el sentido de la circulación 8, antes de ser evacuado por la abertura de evacuación de gas 6.

#### Ejemplo comparativo 1

Un flujo de aproximadamente 20 t/d de prepolímero de poliamida 66 líquida de masa molecular media numérica de 5600 g/mol obtenido según un procedimiento estándar de prepolimerización de tipo poliamida 66, se introduce a una temperatura cercana a 280 °C en un terminador horizontal que comprende un móvil de agitación horizontal (discos sucesivos montados en un árbol), que funciona a una presión de 1020 hPa y equipado de una salida para la fase de vapor situada en medio del terminador. En el terminador se introduce igualmente un caudal de 2 m<sup>3</sup>/h de nitrógeno seco, según una inyección multipunto (2), a través de un orificio situado entre el último disco del móvil de agitación y la pared vertical que termina el terminador, según una dirección vertical, ortogonal a la dirección de la corriente del flujo líquido. En estas condiciones de presión y de temperatura, el factor de dilución F es de 4,3 y el tiempo de permanencia de la fase gaseosa t es de 17,1 min. Se extrae de este terminador un polímero de masa molecular media numérica igual a 16400 g/mol que permite un funcionamiento satisfactorio de la máquina de hilar acoplada.

Se desea aumentar la capacidad de la línea. El caudal de polímero extraído del terminador se aumenta entonces mediante el aumento del caudal global de la línea y su masa molecular media numérica es regulada fijando la referencia del nivel del terminador al máximo y aumentando el caudal de nitrógeno. El aumento progresivo del caudal de nitrógeno hasta el valor de 5 m<sup>3</sup>/h no permite mantener la masa molecular media numérica del polímero, que desciende en función del caudal del polímero hasta 15100 g/mol cuando se duplica el caudal del polímero. Un polímero con dicha masa molecular no permite el funcionamiento estable de la máquina de hilar, así la calidad del polímero se degrada lo que crea en particular roturas. Adoptando estas condiciones de inyección de nitrógeno de 5 m<sup>3</sup>/h, el factor de dilución F es de 5,1, y el tiempo de permanencia de la fase gaseosa t es de 5,6 min. El aumento del caudal de nitrógeno hasta un valor superior a 7 m<sup>3</sup>/h no implica ningún aumento de la masa de polímero. El caudal de nitrógeno se regula entonces a 10 m<sup>3</sup>/h, es decir F=9,8 y t=3,1 min: la masa molecular del polímero en este caso aumenta de forma incontrolada, hasta un valor de 19350 g/mol, haciendo que el polímero a la salida del

terminador no sea aprovechable debido a una masa demasiado elevada y por lo tanto una viscosidad demasiado grande.

Ejemplo 1

5 En el terminador del ejemplo comparativo 1 que funciona con el mismo flujo de prepolímero de aproximadamente 20 t/d, se modifica la inyección de nitrógeno, de modo que este último se introduzca según una dirección paralela a la de la corriente del flujo líquido y en el sentido de esta corriente. Para las mismas condiciones de operación de la línea de policondensación, la adopción de un caudal de nitrógeno de 2 m<sup>3</sup>/h, es decir F=4,4 y t=17,1 min, en las  
10 condiciones de presión y de temperatura del terminador, permite un aumento significativo de la masa del polímero que alcanza 16800 g/mol, y permite entonces un funcionamiento todavía más estable de las máquinas de hilar.

Un flujo de aproximadamente 40 t/d del mismo prepolímero que el del ejemplo comparativo 1, se introduce en el terminador y se adoptan las mismas condiciones de operación de la línea de policondensación. La adopción de un  
15 caudal de nitrógeno de 10 m<sup>3</sup>/h, es decir F=9,4 y t=3,1 min, permite conservar un polímero de masa molecular 16800 g/mol de forma muy estable y garantiza un funcionamiento muy satisfactorio de las máquinas con el caudal de 40 t/d de polímero para la línea de producción. El procedimiento de la invención permite aumentar la capacidad de la línea de forma cómoda y controlada y producir un hilo de una gran calidad sin residuos.

20 Ejemplo comparativo 2

Un flujo de 1,7 t/h de prepolímero de poliamida 66 líquida con índice de viscosidad (IV) de 50 ml/g (medido con 0,5 g de prepolímero para 100 ml de ácido fórmico al 90%) obtenido según un procedimiento estándar de  
25 prepolimerización de tipo poliamida 66, se introduce a una temperatura cercana a 280 °C en un terminador horizontal que comprende un móvil de agitación horizontal (discos sucesivos montados sobre un árbol), que funciona a una presión de 1100 hPa y equipado de una salida de fase de vapor situada en el medio del terminador. En este terminador se introduce igualmente un caudal de nitrógeno seco de 8 m<sup>3</sup>/h a través de un orificio situado entre el  
30 último disco móvil de agitación y la pared vertical que termina el terminador, según una dirección paralela a la de la corriente del flujo líquido y en el sentido contrario a la de esta corriente, con ayuda de un dispositivo de inyección cuya salida consiste en una ranura rectangular. La referencia del nivel del terminador se fija al máximo y se extrae de este terminador un polímero que tiene una IV de 136 ml/g, que no corresponde a la especificación de producto igual a 140 ml/g.

Ejemplo 2

35 En el terminador del ejemplo comparativo 2, se modifica la inyección de nitrógeno de modo que se introduce este último según una dirección paralela a la de la corriente del flujo líquido y en el sentido de esta corriente.

Adoptando las mismas condiciones de operación, ya sea a nivel de la policondensación o de la inyección de  
40 nitrógeno (en particular el caudal de nitrógeno), la IV medida a la salida del terminador es de 140 ml/g.

El procedimiento de la invención permite producir un polímero perfectamente adaptado a la especificación del producto.



**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento de fabricación en continuo de una poliamida, que comprende una etapa de polimerización inicial a presión a partir de monómeros y una etapa de terminación en fase líquida a una presión cercana a la presión atmosférica, realizándose la etapa de terminación en un reactor de eje horizontal, en la parte inferior del cual fluye un flujo de reacción líquido, y en la parte superior del cual, estando constituida la parte superior por un espacio de cabeza gaseoso encima del flujo de reacción líquido, se inyecta un gas inerte, caracterizado porque el gas inerte se inyecta al final del reactor de terminación, siguiendo una dirección que forma un ángulo comprendido entre  $-45^{\circ}$  y  $+45^{\circ}$  con respecto al eje que corresponde a la dirección de la corriente del flujo de reacción líquido y en el sentido de esta corriente.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los monómeros son un ácido dicarboxílico y una diamina.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la poliamida es una poliamida 66 o una copoliamida cuya mayoría de motivos de repetición son motivos de poliamida 66, siendo el ácido dicarboxílico el ácido adípico y siendo la diamina la hexametildiamina.
- 20 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los monómeros son una lactama y/o un aminoácido.
- 25 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la poliamida es una poliamida 6 o una copoliamida cuya mayoría de motivos de repetición son motivos de poliamida 6, siendo la lactama la caprolactama y/o siendo el aminoácido el ácido aminohexanoico.
- 30 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el grado de avance de la policondensación a la salida de la etapa de polimerización inicial es superior a 90% para una poliamida 66.
- 35 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el factor de dilución del vapor de agua en el espacio de cabeza del reactor de terminación, cuando se introduce el gas inerte, es superior a 2.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el tiempo de permanencia de la fase gaseosa en el reactor de terminación, es inferior o igual a 30 min, preferiblemente inferior o igual a 20 min.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el tiempo de permanencia de la fase líquida en el reactor de terminación es superior a 5 min.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el reactor de polimerización inicial y de terminación están colocados en un recinto o doble envuelta que comprende un fluido transmisor de calor.

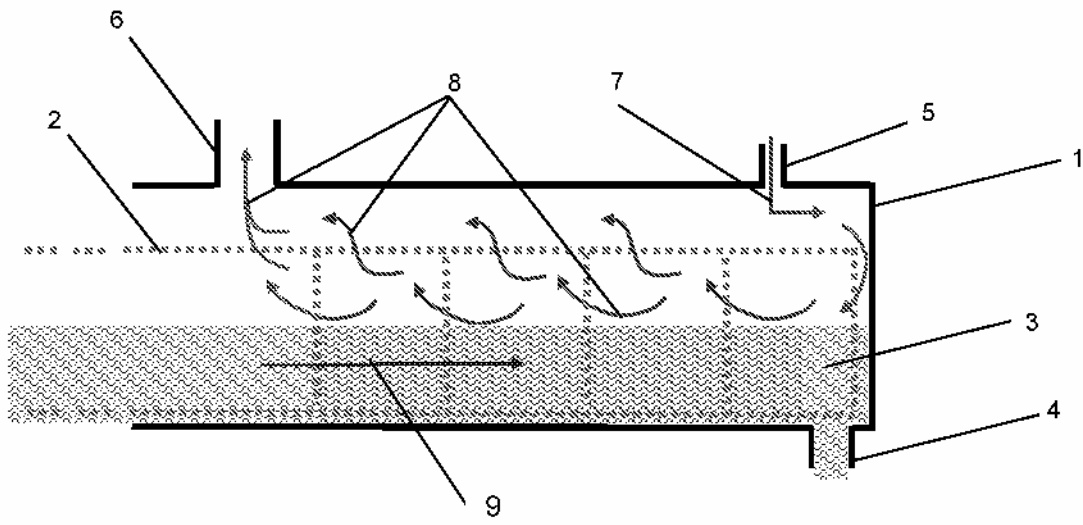


Figura 1