

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 675 318**

51 Int. Cl.:

C08G 69/04 (2006.01)
C08G 69/28 (2006.01)
B29C 47/00 (2006.01)
B29C 47/40 (2006.01)
B29C 47/60 (2006.01)
B29C 47/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.07.2013 PCT/FR2013/051793**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.01.2014 WO14016521**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.07.2013 E 13758912 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.04.2018 EP 2877516**

54 Título: **Procedimiento de preparación de poliamida por extrusión reactiva y extrusora adaptada para la aplicación de dicho procedimiento**

30 Prioridad:

27.07.2012 FR 1257317

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

10.07.2018

73 Titular/es:

**SETUP PERFORMANCE (100.0%)
10 Route du Chaffard
38290 Frontonas, FR**

72 Inventor/es:

**LAGNEAUX, DIDIER;
GIMENEZ, JÉRÔME;
BROSSE, ANNE-CARINE;
GOUJARD, LAURENT y
SAUTEL, HENRI**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 675 318 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 por extrusión reactiva y extrusora adaptada para la aplicación de dicho procedimiento.

5 La presente invención se refiere al campo técnico de la producción de poliamida. En particular, la invención se refiere a un procedimiento de preparación por policondensación de un polímero poliamida por extrusión reactiva y las extrusoras adaptadas para la aplicación de dicho procedimiento.

10 Las poliamidas se preparan, generalmente, por policondensación de una diamina y de un diácido. Dichas reacciones de policondensación se realizan clásicamente en un reactor con un procedimiento continuo o discontinuo. Durante la preparación de poliamidas, la primera etapa consiste en la formación de una sal a partir de los monómeros diácido y diamina. Esta sal, clásicamente denominada sal de nailon, en solución acuosa o no, se introduce en un reactor y se calienta bajo presión hasta la obtención de una mezcla de viscosidad suficiente.

15 El agua introducida al principio y formada durante la reacción se elimina poniendo el reactor a presión reducida. A la salida del reactor, la viscosidad del polímero es en general insuficiente y es necesaria una etapa suplementaria para obtener poliamidas, en particular, del grado extrusión. Esta etapa consiste en una etapa de tratamiento térmico, también denominado recocido, que corresponde a una post-condensación en fase sólida. Esta última etapa puede llevarse a cabo en un reactor de alta temperatura bajo presión reducida o en presencia de un gas inerte, o también en extrusora de manera continua.

20

Dichos procedimientos necesitan, no sólo unos tiempos de reacción elevados (del orden de una a varias horas), sino también la transferencia de la materia durante diferentes etapas del procedimiento: síntesis de la sal, policondensación en reactor y post condensación en fase sólida.

25 En la bibliografía se han propuesto diferentes variantes de dichos procedimientos o intentos de mejora.

En primer lugar, se pueden citar unos procedimientos que utilizan la extrusión que permiten la obtención de poliamidas de altas masas molares partiendo de pre-polímeros. Los pre-polímeros se sintetizan según uno o varios procedimientos convencionales en un reactor, después se realiza una post-condensación en una extrusora bajo presión reducida. Las poliamidas descritas en este caso son, generalmente, unas poliamidas semiaromáticas o aromáticas cuya preparación es menos fácil que las poliamidas alifáticas. La evolución de las masas molares se mide típicamente por un aumento de la viscosidad en solución de las poliamidas (viscosidades reducidas, relativas o inherentes). Para ilustrar dichos procedimientos, se pueden citar los documentos de patentes siguientes:

- la solicitud de patente EP 0410679 describe un procedimiento de preparación de poliamida semiaromática en el que un pre-polímero de poliamida semiaromática terminado en ácido carboxílico de masa 5000 g/mol (viscosidad inherente de 0,25 -0,35 dl/g) se introduce en una extrusora con una solución acuosa de diamina en cantidad estequiométrica. En presencia de un gas inerte, bajo presión reducida, el tratamiento en extrusora permite aumentar la masa molar del producto hasta una viscosidad inherente de 0,3-1,2 dl/g.
- la solicitud de patente JP 7228693 describe la preparación de una poliamida semiaromática con unidades tereftálicas, en tres etapas. Durante una primera etapa, un oligómero se forma en el reactor, y después se post-condensa en fase sólida en una segunda etapa. Al final de esta etapa, su viscosidad inherente es superior a 0,3 dl/g. Este pre-polímero se post-condensa después en extrusora a una temperatura superior al punto de fusión de la poliamida, para obtener una poliamida de viscosidad inherente superior a 0,8 dl/g.
- en la solicitud de patente JP 4337323, una resina poliamida de viscosidad relativa de 1,5 a 2,5 formada a partir de hexametileno adipamida, hexametileno tereftalamida y hexametileno isoftalamida en reactor se post-condensa, en una segunda etapa, en extrusora con un catalizador ácido como el ácido fosfórico o el ácido pirofosfórico.
- en la patente US 4.760.129, una poliamida 6-6 de alta viscosidad (viscosidad relativa entre 4 y 6) se prepara en extrusora a partir de un pre-polímero de viscosidad relativa de 2,5 a 2,7. La materia atraviesa sucesivamente una serie de zonas de presurización por introducción de un flujo de vapor de agua y de zonas de depresión por aplicación de una presión reducida. Las zonas de depresión corresponden a una presión cada vez más baja de 500 a 50 mBares.
- en la patente DE 4329676, la policondensación de una copoliamida aromática a partir de hexametildiamina, de ácido isoftálico y de ácido tereftálico, de viscosidad relativa en solución de 1,1, se completa en una extrusora que comprende varias zonas de desgasificación bajo presión reducida de 10-25 mbares. La poliamida obtenida tiene un índice de viscosidad relativa en solución de 1,46.
- en la solicitud de patente WO 93/14145, una poliamida aromática, la polidodecano tereftalamida o unos copolímeros derivados se preparan en dos etapas: una primera etapa en el reactor que conduce a la

formación de un pre-polímero de viscosidad reducida de 0,1 a 0,4 dl/g, y después una segunda etapa en extrusora mono-tornillo que permite aumentar la viscosidad reducida a por lo menos 0,5 dl/g.

- 5 - en la patente US 3,040,005 se obtiene una poliamida (PA 6-6) de alta masa molar (39000 g/mol) a partir de un pre-polímero de 17000 g/mol (viscosidad inherente de 1,05-1,2 dl/g) con un paso en una extrusora bajo presión reducida en presencia de un gas inerte.
- 10 - en la solicitud de patente WO 99/61509, una poliamida tereftálica (PA 6-T) que contiene por lo menos un 55% de unidades tereftálicas se sintetiza en extrusora bajo presión reducida, a partir de un oligómero Pa6T de viscosidad inherente inferior a 0,3 dl/g, y de un oligómero PA6T que contiene hasta un 50% de unidades tereftálicas de viscosidad inherente de por lo menos 0,9 dl/g. La poliamida final contiene así por lo menos un 55% de unidades tereftálicas.

15 Estos diferentes procedimientos se basan todos en la optimización de la etapa de post-condensación. Todos necesitan la introducción en la extrusora utilizada de un pre-polímero de viscosidad suficiente, que es necesario preparar previamente en un reactor. Estos procedimientos son, por lo tanto, largos y necesitan unas transferencias y manipulaciones que no son fáciles de realizar a escala industrial, especialmente.

20 Otros procedimientos consideran la introducción de una sal de nailon en una extrusora. Estos procedimientos conducen a la obtención de poliamidas que tienen unos índices de viscosidad reducida de 20-60 ml/g, que es bastante bajo. Es por lo tanto necesario preparar la sal de nailon en una etapa previa, y es esta sal la que se introduce en la extrusora. Se puede citar, en primer lugar, la solicitud de patente EP 0410650, en la que, después de la introducción de la sal de nailon en presencia de catalizador en una extrusora de doble tornillo de 21D, se obtiene un pre-polímero de índice de viscosidad inherente de 35 ml/g, que corresponde a una masa molar de 3000 a 5000 g/mol, por la aplicación de condiciones de temperatura y de presión. La originalidad de este 25 procedimiento se basa en la utilización de una sal de nailon anhidra, y no de una sal en fase acuosa, habitualmente utilizada en los reactores discontinuos. La utilización de un catalizador se requiere en el procedimiento descrito para acelerar el proceso de policondensación. Conviene también señalar que los monómeros que componen la sal inicial son, por un lado, unos diácidos aromáticos y, por el otro, unas diaminas alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas.

30 Se puede citar también la solicitud de patente WO 96/33234, en la que se introduce una sal de nailon (Pa 6-6) en una extrusora de doble tornillo contra-rotativa de longitud 36D, siendo D el diámetro de los tornillos, que es igual a 34 mm. El producto obtenido se introduce directamente en una segunda extrusora corrotativa de 40D (siendo D el diámetro de los tornillos, que es igual a 40 mm) con unas zonas de presión diferentes inducidas por unos dispositivos de puesta bajo presión reducida, a fin de obtener un producto que tiene un índice de viscosidad reducida de 49 a 62 ml/g. El producto obtenido a la salida de la extrusora se post-condensa después en fase sólida durante 8 horas a 170°C para obtener una poliamida de índice de viscosidad reducido de 139 a 190 ml/g. En los diferentes ejemplos de esta solicitud de patente, una sal anhidra, producida previamente en fase acuosa, se introduce en la primera extrusora contra-rotativa. Además, los ensayos comparativos demuestran la 35 necesidad de utilizar una primera extrusora contra-rotativa para obtener unas poliamidas que presentan un índice de viscosidad superior a 40 ml/g. Los ensayos 3a a 3g, en particular, realizados con unos montajes de extrusión reactiva sobre 70D, uniendo dos extrusoras corrotativas de respectivamente 30 y 40D para aumentar el tiempo de permanencia, conducen a unas poliamidas que presentan un índice de viscosidad inferior a 20 ml/g, lo que demuestra la necesidad de utilizar una extrusora contra-rotativa en los primeros momentos de reacción.

40 El documento WO A 2008 155271 describe un procedimiento para la preparación de una poliamida, pero no divulga dos operaciones de evacuación o cómo los monómeros se introducen en la extrusora sin preparación de la sal correspondiente. Otros documentos, como el documento GB 1 289 349 y la publicación S. K. HA *et al.*, Continuous Polymerization and Copolymerization of Lauryl Lactam in a Modular Corotating Twin Screw Extruder, Hanser Publishers, Munich, Intern. Polymer Processing XIII (1998) describen unos procedimientos de polimerización de lauril-lactama o de copolimerización de lauril-lactama y de caprolactama en una extrusora de 45 doble tornillo corrotativa. Las reacciones de polimerización utilizadas en estos documentos son unas reacciones de polimerización por apertura de anillo y son muy diferentes de las reacciones de polimerización por policondensación.

50 En efecto, las reacciones de policondensación son unas reacciones de polimerización por etapas, en las que los monómeros, con dos o varios grupos funcionales, reaccionan para formar, en primer lugar, unos dímeros, después unos trímeros o unos cuadrímeros, y después unos oligómeros más o menos largos, para conducir después a unos polímeros de cadena larga.

55 En la polimerización por policondensación, cada etapa es una reacción de condensación que se lleva a cabo con eliminación de pequeñas moléculas, denominadas sub-producto de reacción, tales como H₂O, HCl, etc., en función de los monómeros utilizados. En el caso de la policondensación de diamina y diácido carboxílico o también de un monómero único que comprende al mismo tiempo una función ácido carboxílico y una función amina, tal reacción se lleva a cabo por eliminación de agua, como sub-producto de la reacción de 60

policondensación.

Este tipo de reacción se distingue de las reacciones de polimerización por apertura de anillo, como es el caso de las polimerizaciones de caprolactamas descritas en el documento GB 1 289 349 y la publicación de S. K. HA *et al.*, anterior, que corresponden a unas polimerizaciones en cadena en la que las macromoléculas que han terminado su crecimiento se forman a partir del inicio de la polimerización. Las polimerizaciones en cadena exigen la presencia de un cebador a partir del cual se produce una especie que posee un centro activo capaz de iniciar la reacción. La polimerización se continúa después por la propagación del centro activo y por la adición sucesiva de un gran número de moléculas de monómeros en un tiempo muy corto. A partir del inicio de la reacción, en un tiempo muy corto, se tiene, por lo tanto, largas cadenas de polímeros que se forman. El crecimiento de las cadenas se interrumpe cuando el centro activo se destruye por numerosas reacciones de terminaciones posibles.

Uno de los objetivos de la presente invención es proponer un procedimiento de preparación de poliamidas por policondensación que sea más simple y más rápido que las soluciones propuestas por la técnica anterior.

En este contexto, la presente invención según la reivindicación 1 tiene como objeto un procedimiento de preparación de una poliamida a partir de uno o varios monómeros adecuados para la preparación de poliamida caracterizado por que el o los monómeros se introducen en una extrusora que comprende por lo menos dos tornillos transportadores que giran de manera corrotativa, y por que todas las etapas de reacción y de policondensación, partiendo inicialmente del o de los monómeros seleccionados, y que permiten llegar a la poliamida deseada, se llevan a cabo en una extrusora que comprende por lo menos dos tornillos transportadores que giran de manera corrotativa. La policondensación se realiza realizando por lo menos dos operaciones de evacuación del o de los sub-productos formados por la reacción de policondensación. Cuando la policondensación se realiza con unos monómeros y diácido carboxílico o también con un monómero único que comprende al mismo tiempo una función ácido-carboxílico y una función amina, el sub-producto formado es agua.

En el ámbito de la invención, los monómeros se introducen sin reacción previa y sin preparación previa de la sal correspondiente.

El procedimiento según la invención podrá sustituir ventajosamente los procedimientos tradicionales de producción de poliamidas ahorrando energía, reduciendo el tamaño de las fábricas y el nivel de inversiones, aumentando la productividad, pero sobre todo reduciendo los riesgos industriales, ya que la reacción se realiza en capa delgada y confinada y no ya en volúmenes de varios metros cúbicos bajo presiones de varios bares.

En una extrusora, el medio de reacción está confinado en una carcasa metálica de confinamiento. La relación de la sección del medio de reacción inestable y de la carcasa metálica de confinamiento es en general de como máximo el 0,5% de máximo, de manera que la carcasa es como mínimo 200 veces más resistente a la presión generada por la reacción que la de los procedimientos tradicionales de policondensación de las poliamidas. La reacción no puede quedar fuera de control ya que la masa inercial de temperatura de la carcasa es 1600 veces más elevada que la masa de reacción.

Este procedimiento permite también ensayar la síntesis de nuevos polímeros y después pasar muy fácil y rápidamente de la escala piloto a la producción.

La invención se refiere también a las extrusoras adecuadas para la realización de dicho procedimiento.

De manera preferida, el grado medio de polimerización (DP_n) de la poliamida obtenida según el procedimiento de la invención es por lo menos igual a 50, preferentemente por lo menos igual a 60, preferentemente por lo menos igual a 70, y aún más preferentemente por lo menos igual a 100. Por grado medio de polimerización, se entiende el número medio de unidades estructurales presentes en una cadena de polímero. El grado medio de polimerización se evalúa típicamente a partir de la masa molar media en número (M_n) de la poliamida según la fórmula siguiente:

$$DP_n = \frac{M_n}{M_0}$$

con

M_0 la media de masas molares de los monómeros,
 M_n la masa molar media en número de la poliamida.

Las masas molares de las poliamidas se determinan clásicamente por cromatografía de exclusión estérica, por ejemplo utilizando como disolvente de elución el 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol. A título de ejemplo, las

poliamidas se disuelven en este mismo disolvente a una concentración de $1\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ y el caudal de elución es de $0,75\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. El polímero utilizado para la calibración entre la masa molar y el tiempo de elución es, por ejemplo, el polimetacrilato de metilo.

- 5 Este método permite determinar las masas molares medias en número M_n y en masa M_w y el índice de polidispersidad de un polímero dado.

10 De manera ventajosa, la poliamida obtenida según el procedimiento de la invención presenta una masa molar media en masa (M_w) por lo menos igual a 14000 g/mol , preferentemente por lo menos igual a 20000 g/mol , y pertenece preferentemente al intervalo comprendido entre 30000 y 100000 g/mol y/o un índice de viscosidad por lo menos igual a 80 ml/g , preferentemente por lo menos igual a 100 ml/g , y preferentemente que pertenece al intervalo comprendido entre 120 y 250 ml/g .

15 El índice de viscosidad ("viscosity number: VN") se puede determinar siguiendo las directivas de la norma ISO 307:2007. Tal índice de viscosidad se mide, preferentemente, a 25°C , por ejemplo utilizando las condiciones siguientes: el disolvente utilizado para formar las soluciones de la poliamida cuya viscosidad debe medirse es una mezcla de fenol y de diclorobenceno con una distribución másica del 50% cada uno. La poliamida se disuelve a 135°C durante 45 minutos para una concentración final de $5\text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$. Después del enfriamiento a temperatura ambiente, los tiempos de flujo de las soluciones de polímeros y de la mezcla disolvente sola se miden a 25°C en un baño termostatzado con la ayuda de un viscosímetro de tipo Ubbelohde que comprende un capilar con un diámetro interno de $1,03\text{ mm} \pm 2\%$ (norma ISO3105).

20 Se admite mediante la norma ISO 307:2007 que la relación de los tiempos de flujo entre el disolvente y una solución de polímero en este mismo disolvente es igual a la relación de viscosidad entre el disolvente (η_0) y la solución de polímero (η). Por lo tanto, el índice de viscosidad (VN) se puede calcular a partir de esta relación según la fórmula:

$$VN = \left(\frac{\eta}{\eta_0} - 1 \right) \cdot \frac{l}{c}$$

30 en la que

η/η_0 es la viscosidad relativa de la solución de polímero en el disolvente utilizado,
c es su concentración en mg/ml .

35 La descripción siguiente, en referencia a las figuras adjuntas, permite comprender mejor la invención.

La figura 1 es una representación esquemática de las diferentes zonas de una extrusora utilizada en el ámbito de la invención.

40 Las figuras 2 y 3 son unas representaciones esquemáticas en perspectiva de los tornillos transportadores, respectivamente en el caso de una extrusora de doble tornillo corrotativa y de una extrusora de 12 tornillos corrotativa.

45 La figura 4 representa unos ejemplos de diferentes elementos de transporte que pueden utilizarse en el ámbito de la invención sobre los tornillos transportadores.

La figura 5 representa unos ejemplos de diferentes elementos de cizallamiento que pueden utilizarse en el ámbito de la invención sobre los tornillos transportadores.

50 La figura 6 representa unos ejemplos de dos elementos de retención que pueden utilizarse en el ámbito de la invención son los tornillos transportadores.

La figura 7 representa un ejemplo de un elemento de estrechamiento del paso para la materia que puede utilizarse en el ámbito de la invención sobre los tornillos transportadores.

55 La figura 8 es una representación esquemática de las diferentes zonas de una de las extrusoras utilizadas en los ejemplos.

60 Los monómeros adaptados para la formación de poliamida por policondensación pueden ser:

o bien un monómero único que comprende al mismo tiempo una función ácido carboxílico y una función amina, del tipo aminoácido;

O bien por lo menos dos monómeros, llevando uno dos funciones amina y el otro dos funciones ácido carboxílico

o un monómero equivalente del tipo dicloruro de ácido o anhídrido de ácido. Lo más frecuentemente, se utilizará un par de monómeros diamina/diácido, diamina/dicloruro de ácido o diamina/anhídrido de ácido, aunque el uso de una mezcla de monómeros diamina y una mezcla de monómeros del tipo diácido y/o además un monómero de tipo aminoácido no está excluido.

5 Por monómero aminoácido, se entiende una molécula por lo menos en parte hidrocarbonada con una función amina y una función ácido carboxílico que comprende, en general, de 2 a 40 átomos de carbono.

10 Por monómero de diamina se entiende una molécula por lo menos en parte hidrocarbonada con dos funciones aminas que comprenden, en general, de 2 a 40 átomos de carbono.

Por monómero diácido se entiende una molécula por lo menos en parte hidrocarbonada con dos funciones de ácido carboxílico que comprenden, en general, de 2 a 40 átomos de carbono.

15 Por monómero del dicloruro de ácido se entiende una molécula por lo menos en parte hidrocarbonada con dos funciones de cloruro de ácido que comprenden, en general, de 2 a 40 átomos de carbono.

20 Por monómero anhídrido de ácido, se entiende una molécula por lo menos en parte hidrocarbonada con una o dos funciones de anhídrido de ácido que comprende, en general, de 2 a 40 átomos de carbono.

Se utilizará preferentemente una pareja de monómeros diamina/diácido.

25 En el ámbito de la invención, se pueden utilizar unos monómeros de diamina, diácido, de dicloruro de ácido, anhídrido de ácido y/o de aminoácido aromáticos, semiaromáticos o alifáticos. Los ácidos utilizados son, por ejemplo, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido pimélico, el ácido subérico, el ácido azelaico, el ácido sebácico, el ácido undecanodioico, el ácido 1,12-dodecanodioico, el ácido dioleico, el ácido ftálico, el ácido tereftálico, el ácido isoftálico, el ácido 5-sulfoisoftálico, los dímeros ácidos graso o unas mezclas de dichos ácidos dicarboxílicos. Se puede utilizar en particular como diamina, la etilendiamina, la propano-1,3-diamina, la tetrametilendiamina, la pentano-1,5-diamina, la hexametilendiamina, la octametilendiamina, la dexametilendiamina, la dodecametilendiamina, la m-xililendiamina, el bis-(4-aminofenol)metano, el bis-(4-aminofenol)propano-2,2, el bis-(4-aminociclohexil)metano, la metafenilendiamina, la parafenilendiamina, la 2,2,4 o 2,4,4-trimetilhexametilendiamina o unas mezclas de dichas diaminas. En particular, el procedimiento según la invención es perfectamente adecuado para la realización de monómeros alifáticos, ya se trate de diaminas o de diácidos (o dicloruros de ácido o anhídridos de ácido) conocidos por ser menos reactivos que los monómeros aromáticos.

35 El o los monómeros introducidos en la extrusora contienen, preferentemente, un contenido en agua inferior al 5% en masa, preferentemente inferior al 1% en masa, más específicamente inferior al 0,6% en masa. Una cantidad reducida de agua al inicio en el o los monómeros seleccionados favorece el avance de la reacción, ya que la cantidad de agua a eliminar durante el procedimiento se encuentra disminuida.

40 El o los monómeros utilizados se conservan, por lo tanto, ventajosamente bajo atmósfera inerte, por ejemplo bajo atmósfera de nitrógeno, argón o helio, antes de su introducción en la extrusora. El gas utilizado es preferentemente el nitrógeno. La utilización de un gas inerte permite evitar la oxidación de los monómeros, sobre todo si se introducen en caliente. Además, esto permite también limitar la introducción de oxígeno en la extrusora, a fin de reducir los riesgos de oxidación de los monómeros, oligómeros, pre-polímeros y polímeros durante el procedimiento. Tal oxidación sería perjudicial para el avance de la reacción, ya que desequilibraría la relación estequiométrica deseada y programada en el ámbito del procedimiento.

45 El o los monómeros utilizados se conservan, por lo tanto, ventajosamente bajo atmósfera inerte, por ejemplo bajo atmósfera de nitrógeno, argón o helio, antes de su introducción en la extrusora. El gas utilizado es preferentemente el nitrógeno. La utilización de un gas inerte permite evitar la oxidación de los monómeros, sobre todo si se introducen en caliente. Además, esto permite también limitar la introducción de oxígeno en la extrusora, a fin de reducir los riesgos de oxidación de los monómeros, oligómeros, pre-polímeros y polímeros durante el procedimiento. Tal oxidación sería perjudicial para el avance de la reacción, ya que desequilibraría la relación estequiométrica deseada y programada en el ámbito del procedimiento.

50 En el ámbito de la invención, se propone un procedimiento de preparación de poliamidas a partir de uno o varios monómeros, y en particular de un par de monómeros de diamina y diácido, de dicloruro de ácido o anhídrido de ácido, exclusivamente por extrusión reactiva. Dicho procedimiento realizado íntegramente en extrusora permite conducir a unas poliamidas que corresponden a un grado denominado de extrusión o de inyección. En el ámbito del procedimiento según la invención, la poliamida deseada, que corresponde en particular a un grado medio de polimerización, a una masa molar y/o a índice de viscosidad anteriormente mencionado(s), se obtiene directamente a la salida de la extrusora, sin realización de una etapa ulterior de condensación realizada fuera de la extrusora. No es necesario ningún tratamiento térmico complementario, tal como un recocido en fase sólida, para obtener la poliamida que presenta las propiedades deseadas.

55 Además, no es necesaria ninguna etapa previa de preparación de una sal o de un prepolímero. El o los monómeros seleccionados se introducen directamente en la extrusora. La extrusora comprende una primera zona de introducción del o de los monómeros. Cuando se introducen varios monómeros, en particular en forma de una pareja de monómeros de diamina/diácido, de diamina/dicloruro de ácido o de diamina/anhídrido de ácido, que es lo más frecuente, los diferentes monómeros pueden incorporarse a nivel de una misma entrada o bien a nivel de entradas distintas. De manera ventajosa, ya se proporcionen una o varias entradas, la extrusora se alimenta de manera independiente en cada uno de los monómeros utilizados. El caudal de alimentación de

monómeros se controla de manera independiente, de modo que es posible controlar el avance de la reacción y la relación ácido/amina, en particular a nivel de las funciones terminales, de las poliamidas finales.

El caudal de alimentación total (es decir la suma de los caudales de monómeros si están presentes varias entradas) de monómeros variará típicamente de 2 a 480 lg/h, y se ajustará en función de la longitud y del diámetro de la extrusora utilizada. En la medida en la que el o los subproductos formados por la reacción de policondensación se eliminan durante la estancia en la extrusora y pueda tener lugar una pérdida de monómeros durante operaciones de desgasificación y los monómeros de partida puedan contener agua eliminada con el o los subproductos, el caudal de alimentación es superior al caudal de producción. La cantidad de subproducto(s) depende de su naturaleza (H₂O, HCl y ácido orgánico) y de la masa molar de los monómeros iniciales. En la mayoría de los casos, el caudal de producción corresponderá al 65%-98% del caudal de alimentación total de monómeros.

El o los monómeros seleccionados, y en particular la diamina y el diácido (o el dicloruro de ácido o anhídrido de ácido) se introducen en la extrusora en caliente o a temperatura ambiente. Pueden introducirse en forma sólida, en particular en forma de gránulos, escamas, polvo o en cualquier otra forma sólida, o también en estado fundido en forma líquida. En este caso, se calientan a una temperatura superior a su temperatura de fusión y, en particular, superior de 5°C, y más específicamente superior de 10°C. Se prefiere una introducción del o de los monómeros seleccionados en la extrusora en una forma fusionada líquida por las razones siguientes:

- es posible un mejor control de la estequiometría, en particular efectuando la alimentación de la extrusora con monómero(s), gracias a un dispositivo de alimentación tal como una bomba acoplada a un caudalímetro másico. El dispositivo de alimentación utilizado permite, preferentemente, un control del caudal con una diferencia del 0,5% másico máximo, preferentemente del 0,1% másico máximo. Estas condiciones facilitan la obtención de manera reproducible de las poliamidas que pueden alcanzar una masa molar media en masa de por lo menos 14000 g/mol, preferentemente por lo menos igual a 20000 g/mol, y preferentemente de 30000 a 100000 g/mol, con un control de la naturaleza ácido o amina de las funciones terminales.
- la cantidad de oxígeno presente en la materia se reduce, lo que facilita la inertización del o de los monómeros antes de su introducción en la extrusora.
- cuando el o los monómeros están en forma líquida, la mezcla es más rápida. El procedimiento de preparación de una poliamida según la invención comprende las etapas sucesivas siguientes, todas realizadas dentro de la extrusora:
 - una etapa de mezcla del o de los monómeros seleccionados,
 - y una etapa de policondensación llevada a cabo realizando sucesivamente unas operaciones de cizallamiento y de depresión sobre la materia transportada por los tornillos transportadores.

De manera preferida, se procede también a una etapa de formación de un tapón o junta de materia renovada de manera continua por transporte de la materia sobre los tornillos transportadores, entre las etapas de mezcla y de policondensación. De manera ventajosa, el tapón o junta constituida por la materia que está avanzando llena todo el volumen disponible para el paso de la materia y constituye una zona que es hermética a los vapores, y en particular a los vapores de monómero que pueden generarse.

Asimismo, se suceden varias zonas de extrusión, a fin de producir, según un procedimiento continuo, la poliamida deseada: una zona de introducción (Z₀) del o de los monómeros, seguida de una zona de mezcla (Z₁) del o de los monómeros, seguida, preferentemente, de una zona de aislamiento (Z₂) que permite la formación de un tapón de manera renovada de manera continua por transporte de esta última, seguida de una zona de policondensación (Z₃). El tapón formado por la materia hace el paso de la materia hermético a los vapores de monómeros que son volátiles en las condiciones de extrusión utilizadas en la zona siguiente de policondensación, incluso en las condiciones de temperatura utilizada en la zona de mezcla, y permite así conservar la estequiometría en la zona de policondensación, a pesar del hecho de que la temperatura de la extrusora supere las temperaturas de evaporación de dichos monómeros. Así, la zona de aislamiento (Z₂) permite evitar el paso de vapores de monómeros que podrían intervenir de la zona de mezcla (Z₁) hacia la zona de policondensación (Z₃) o de la zona de policondensación (Z₃) hacia la zona de mezcla (Z₁).

Estas zonas se suceden en el sentido de transporte de la materia durante la extrusión. En función de la zona en cuestión, la materia que está avanzando estará constituida por monómero(s), oligómero, prepolímero, polímero con un grado de policondensación más o menos elevado, eventualmente en mezcla. La zona de policondensación (Z₃) puede ir seguida, ventajosamente, de una zona de transporte y de enfriamiento (Z₄). Tal sucesión se presenta esquemáticamente en la figura 1.

De manera preferida, en el ámbito de la invención, todas las etapas de reacción y de policondensación que

5 permiten llegar a la poliamida deseada a partir del o de los monómeros seleccionados se realizan en una extrusora única. De manera ventajosa, la zona de introducción del o de los monómeros, la zona de mezcla del o de los monómeros, la zona de aislamiento que permite formar un tapón de materia que está avanzando de transporte cuando está presente, y la zona de policondensación, incluso la zona de transporte y de enfriamiento final cuando está presente, se reúnen en una extrusora única. La zona de introducción del o de los monómeros se sitúa entonces a la entrada de la extrusora y la poliamida deseada se recupera a la salida de la extrusora, después de la zona de policondensación, incluso la zona de transporte y de enfriamiento.

10 Por supuesto, será posible realizar estas diferentes etapas en dos extrusoras corrotativas posicionadas en serie segmentando la zona de policondensación en particular.

15 En una extrusora, cada tornillo transportador está constituido por diferentes elementos que se suceden según el sentido de transporte. Estos diferentes elementos se colocan los unos al lado de los otros en un eje de rotación. En una extrusora corrotativa, todos los tornillos transportadores giran en el mismo sentido, que corresponde lo más frecuentemente al sentido contrario a las agujas del reloj. Los elementos están situados los unos al lado de los otros sobre una misma línea en el caso de una extrusora lineal, o en un círculo en el caso de una extrusora anular. Los diferentes tornillos transportadores constitutivos de una extrusora presentan todos un mismo diámetro, que permanece constante a lo largo del tornillo transportador. Lo más frecuentemente, este diámetro pertenece al intervalo comprendido entre 6 y 134 mm. En general, los elementos situados en un mismo plano transversal a la dirección de transporte son todos idénticos. La figura 2 representa esquemáticamente los dos tornillos transportadores 1 y 2 de una extrusora de doble tornillo, estando cada uno constituido por una serie de elementos indicados respectivamente $3_{11}...3_{1n}$ y $3_{21}...3_{2n}$ montados en los ejes 4₁ y 4₂. La figura 3, por su parte, representa esquemáticamente los doce tornillos transportadores 1 a 12, de una extrusora de 12 tornillos, estando cada uno o por una serie de elementos indicados respectivamente $3_{11}...3_{1n}$, $3_{21}...3_{2n}, \dots, 3_{121}...3_{12n}$ montados sobre los ejes 4₁, 4₂...4₁₂ de cada uno de los doce tornillos.

20 La velocidad de rotación de los tornillos transportadores depende de la naturaleza de la extrusora, pero es idéntica para todos los tornillos constitutivos de la extrusora. La velocidad de rotación del tornillo será, en general, de 50 rpm a 6000 rpm, en función de la extrusora.

30 Cuando se utilizan varios monómeros, y en particular un par de monómeros anteriormente citados, los monómeros pueden introducirse en la extrusora con un exceso del monómero más volátil, típicamente la diamina. En efecto, este exceso puede ser necesario para compensar las pérdidas en monómero volátil que pueden intervenir a lo largo de la extrusora. Esta compensación puede ser necesaria para alcanzar unos avances elevados de la reacción de policondensación. La relación estequiométrica de los monómeros introducidos puede, por ejemplo, variar de 1,2 a 0,8, típicamente de 1,1 a 0,9. Se utilizará por lo tanto, ventajosamente, un exceso estequiométrico en monómero más volátil, que corresponde a una relación estequiométrica que puede ir hasta 1,2.

40 La introducción de los monómeros en la zona de introducción se puede realizar directamente con el exceso estequiométrico seleccionado. Es asimismo posible realizar la introducción de los monómeros en la zona de introducción con una relación estequiométrica de 1 e introducir posteriormente el monómero que debe introducirse en exceso. Tal introducción se puede realizar, en particular, en la zona de policondensación, preferentemente antes del último tramo de cizallamiento presente.

45 La utilización de un exceso de uno de los dos monómeros permite, en particular, limitar, si se desea, las masas molares finales y/o generar unas poliamidas funcionalizadas ácido o amina.

50 La extrusora utilizada en el ámbito de la invención presenta las secuencias necesarias para permitir realizar:

la mezcla del o de los monómeros introducidos, después preferentemente la formación de un tapón de materia renovada de manera continua y que hace el paso de la materia hermético a los vapores; y finalmente una policondensación suficiente para alcanzar la poliamida deseada, con unas operaciones de eliminaciones del o de los sub-productos de policondensación formados.

55 Un elemento de transporte corresponde a un elemento unitario de tornillo de 1, 2 o 3 roscas (mono, bi o tri lobulados) con un paso más o menos importante. Un elemento de transporte se puede designar de la manera siguiente:

60 S X/A/Y: un elemento de transporte con una rosca que gira hacia la derecha (A=R) que corresponde al sentido de las agujas del reloj, o hacia la izquierda (A=L) que corresponde al sentido contrario a las agujas del reloj (que corresponde generalmente al sentido de rotación de los tornillos transportadores) y con un paso de X mm con un elemento de longitud Y mm.

65 Un elemento que gira en el sentido inverso al sentido de rotación de los tornillos transportadores (elemento de tipo R en el caso en el que los tornillos transportadores giran en el sentido contrario a las agujas del reloj),

facilitará el transporte de la materia en el sentido de transporte, mientras que un elemento que gira en el sentido de rotación de los tornillos transportadores (elemento de tipo L en el caso en el que los tornillos transportadores giran en el sentido contrario a las agujas del reloj), se opondrá al transporte de la materia en el sentido de transporte.

5 Un elemento que gira en el sentido inverso al sentido de rotación de los tornillos transportadores se denomina "elemento directo" y un elemento que gira en el sentido de rotación de los tornillos transportadores se denomina "elemento inverso".

10 En la figura 4, se representan unos elementos de transporte directo en el caso en el que los tornillos transportadores giran en el sentido contrario a las agujas del reloj con diferentes pasos.

Unos ejemplos de elementos de transporte en el sentido de transporte de la materia (transporte directo), en el caso en el que los tornillos transportadores giran en el sentido contrario a las agujas del reloj, se pueden designar de la siguiente manera:

S 26/R/26 (denominado también 1D) que corresponde a un elemento de transporte directo hacia la derecha con un paso de 26 mm, y una longitud total igual al diámetro de 26 mm.

20 S 19,5/R/26 (denominado también 0,75D) que corresponde a un elemento de transporte directo con un paso de 19,5 mm, y una longitud total igual al diámetro de 26 mm.

S 39/R/26 (denominado también 1,5D) que corresponde a un elemento de transporte directo con un paso de 39 mm, y una longitud total igual al diámetro de 26 mm.

25 En el ámbito de la invención, se prefieren los elementos de transporte de dos roscas (bi-lobulados).

Un elemento de cizallamiento corresponde a un "bloque de amasado" (del inglés, "kneading bloc") constituido por una serie de álabes mono, bi o trilobulados, desplazándose los álabes angularmente entre sí según el sentido de rotación del elemento. Puede comprender de 4 a 9 álabes. Los álabes pueden desplazarse en un ángulo más o menos grande. Este ángulo puede, en particular, ser de 30, 45, 60 o 90°. Dicho elemento permite la mezcla de la materia y facilita su trabajo y por lo tanto las reacciones que deben producirse.

35 En el ámbito de la invención, se prefiere un elemento de cizallamiento constituido por álabes bilobulados.

La figura 5 presenta, de izquierda a derecha, unos elementos de cizallamiento según una vista de frente (arriba) y de perfil (abajo) que comprenden cada uno cuatro álabes desplazados en un ángulo de 30°, 60° y 90° en el sentido de las agujas del reloj (desplazados hacia la derecha), por lo tanto opuesto al sentido S de rotación de los tornillos cuando éstos giran según el sentido contrario a las agujas del reloj, y que facilita el transporte de la materia en el sentido de transporte.

Los elementos de cizallamiento pueden designarse de la siguiente manera:

45 KB X/Y/A/Z: Elemento de cizallamiento ("Kneading Block": KB) con Y álabes desplazados en un ángulo de X° entre sí hacia la derecha (A=R) o hacia la izquierda (A=L), en un elemento de longitud total de Z mm.

KB 30/4/R/26 (también denominado 30°1D) corresponde a un elemento de cizallamiento con cuatro álabes desplazados en un ángulo de 30° entre sí hacia la derecha, y una longitud total igual al diámetro de 26 mm,

50 KB 60/4/R/26 (también denominado 60°1D) corresponde a un elemento de cizallamiento con cuatro álabes desplazados en un ángulo de 60° entre sí hacia la derecha, y una longitud total igual al diámetro de 26 mm.

KB 90/4/R/26 (también denominado 90°1D) corresponde a un elemento de cizallamiento con cuatro álabes desplazados en un ángulo de 90° entre sí, y una longitud total igual al diámetro de 26 mm.

55 Un elemento de retención es un elemento que permite ralentizar la materia y tiene por lo tanto una acción de compresión sobre esta última. Puede tratarse de un elemento de cizallamiento con unos álabes desplazados angularmente entre sí en el sentido de rotación de los tornillos transportadores. Puede tratarse también de un elemento de transporte inverso que gira en el sentido de rotación de los tornillos transportadores.

60 En el ámbito de la invención, el elemento de cizallamiento se denominará por lo tanto elemento de cizallamiento que gira en sentido inverso al sentido de rotación de los tornillos transportadores (en lugar de hablar de elemento de cizallamiento directo), por el contrario, se denominará elemento de retención un elemento de cizallamiento que gira en el sentido de rotación de los tornillos transportadores (en lugar de hablar de elemento de cizallamiento inverso).

65

Asimismo, se hablará de elemento de transporte cuando este último gira en el sentido inverso al sentido de rotación de los tornillos transportadores (en lugar de hablar de elemento de transporte directo), por el contrario, se denominará elemento de retención un elemento de transporte que gira en el sentido de rotación de los tornillos transportadores (en lugar de hablar de elemento de transporte inverso).

La figura 6 presenta, de izquierda a derecha, un elemento de cizallamiento según una vista de frente (arriba) y de perfil (abajo) que comprende cuatro álabes desplazados en un ángulo de 60° en el sentido contrario a las agujas del reloj (desplazados hacia la izquierda), por lo tanto el sentido S de rotación de los tornillos cuando éstos giran según el sentido contrario a las agujas del reloj, y un elemento de transporte cuyas dos roscas giran en el sentido contrario a las agujas del reloj (hacia la izquierda), por lo tanto también en el sentido S de rotación de los tornillos.

Corresponden por lo tanto a un elemento de retención que corresponde a un elemento de retención de cizallamiento en el primer caso, y a un elemento de transporte inverso en el segundo caso.

Un ejemplo de elemento de retención de cizallamiento puede designarse de la siguiente manera, en el caso en el que los tornillos transportadores giren en el sentido contrario a las agujas del reloj:

KB 60/4/L/26 (también denominado rev 60°1D) que corresponde a un elemento de retención de cizallamiento con cuatro álabes desplazados en un ángulo de 60° entre sí hacia la izquierda, y en una longitud total igual al diámetro.

Un ejemplo de elemento de transporte inverso puede designarse de la siguiente manera, en el caso en el que los tornillos transportadores giren en el sentido contrario a las agujas del reloj:

S 26/L/26 (denominado también rev 1D) que corresponde a un elemento de transporte inverso con un paso de 26 mm, y una longitud total igual al diámetro.

Tal nomenclatura es la utilizada por unos proveedores de elementos de tornillos y de extrusora como Extricom GmbH Blach Extruder & Components.

También se pueden utilizar otros elementos capaces de transportar, cizallar y/o retener la materia conocidos por el experto en la materia. Al ser el experto en la materia capaz de evaluar las diferentes capacidades de transporte, de cizallamiento y de retención de la materia de un elemento de tornillo, los seleccionará en consecuencia.

De manera preferida, la extrusora utilizada en el procedimiento según la invención comprende, en cada tornillo transportador que la constituye, por lo menos varias partes que unen cada una por lo menos dos elementos de cizallamiento y un elemento de retención. En particular, la extrusora utilizada comprende, en la zona de mezcla, unos elementos de transporte sobre cada tornillo transportador. De manera ventajosa, estos elementos de transporte podrán estar seguidos por, por lo menos un, y en particular uno o dos, tramos(s) de cizallamiento que enlazan por lo menos uno, en particular por lo menos dos, incluso por lo menos tres, elementos de cizallamiento. Cuando se suceden varios elementos de cizallamiento, éstos presentarán preferentemente unos álabes desplazados según un ángulo que aumenta según el sentido inverso de rotación de los tornillos transportadores, en el sentido de transporte de la materia.

De manera ventajosa, sobre cada tornillo transportador, la zona de aislamiento está constituida por uno o varios elementos de estrechamiento del paso para la materia, comúnmente denominado tapón por el especialista de los elementos de extrusión. Un ejemplo de tal elemento, cuya parte que corresponde al estrechamiento presenta una longitud de 0,5D, está presentada en la figura 7. Tal elemento de estrechamiento de la sección de paso de la materia permite evitar las pérdidas en monómero volátil, especialmente cuando está cerca de un dispositivo de eliminación del o de los subproductos de reacción formados (que es agua en la mayoría de los casos) presente en la zona de policondensación siguiente. La zona de aislamiento es una zona en la que la materia continúa avanzando pero llena todo el volumen disponible para su paso, evitando el paso de vapor. Es por ello que se indica en esta zona que se forma un tapón de materia renovada de manera continua por transporte de la materia.

Esta zona de aislamiento puede también estar constituida por una sucesión de por lo menos dos elementos de retención que crean una acumulación de materia que llega entonces a llenar todo el volumen que corresponde al paso disponible, que permite así complementar la misma función que un elemento de estrechamiento del paso de la materia.

La formación del tapón de materia se realiza después de la introducción y el transporte asegurando la mezcla del o de los monómeros en la entrada de la extrusora. En la zona de mezcla del o de los monómeros, después en la zona de aislamiento que conlleva la formación de un tapón de materia que lo sigue, el o los monómeros seleccionados se transportan, después se cizallan, a una temperatura superior a la temperatura de fusión. Típicamente, en la zona de mezcla y en la zona de aislamiento cuando está presente, la materia se mantiene a

una temperatura superior de por lo menos 5°C con respecto a la temperatura de fusión del monómero que tiene la temperatura de fusión más alta (o del umbral monómero utilizado, en el caso de la utilización de un solo monómero aminoácido), no siendo al mismo tiempo superior a 100°C como máximo con respecto a la temperatura de fusión del monómero que tiene la temperatura de fusión más alta. Es decir que, durante la etapa de mezcla del o de los monómeros y de la etapa de formación del tapón cuando está presente, la materia se mantiene a una temperatura superior a cómo máximo 100°C con respecto a la temperatura de fusión del monómero que tiene el punto de fusión más alto, y superior de más de 5°C. En la zona de mezcla y en la zona de aislamiento, se utiliza, preferentemente, un gradiente de subida de temperatura. En la salida de la zona de aislamiento, la mezcla se encontrará, por ejemplo, a una temperatura superior a por lo menos 20°C con respecto a la temperatura de la zona de introducción del o de los monómeros.

Cada tornillo transportador comprende preferentemente, en la zona de policondensación, por lo menos tres, en particular tres, cuatro, cinco o seis, y preferentemente por lo menos cuatro tramos de cizallamiento, uniendo sucesivamente cada uno por lo menos dos elementos de cizallamiento y un elemento de retención. De manera preferida, en estos tramos de cizallamiento los álabes estarán desplazados en un ángulo creciente según el sentido inverso al sentido de rotación de los tornillos transportadores, en el sentido de transporte de la materia. Tal tramo de cizallamiento corresponde, ventajosamente, a la sucesión de un elemento de cizallamiento que comprende 4 álabes desplazados en un ángulo de 60° según el sentido inverso al sentido de rotación de los tornillos transportadores, de un elemento de cizallamiento que comprende 4 álabes desplazados en un ángulo de 90° según el sentido inverso al sentido de rotación de los tornillos transportadores, a fin de transportar la materia en el sentido de transporte, y de un elemento de retención que puede ser, en particular un elemento de transporte inverso o un elemento de cizallamiento que comprende 4 álabes desplazados en un ángulo de 60° según el sentido de rotación de los tornillos transportadores.

De manera particularmente ventajosa, cada tornillo transportador comprende, y preferentemente de manera adicional a los tramos de cizallamiento anteriormente descritos, en la zona de policondensación, por lo menos un tramo de cizallamiento que une sucesivamente por lo menos tres elementos de cizallamiento y un elemento de retención. De manera preferida, los álabes estarán desplazados en un ángulo creciente del primer al tercer elemento de cizallamiento según el sentido inverso al sentido de rotación de los tornillos transportadores, a fin de transportar la materia en el sentido de transporte. Tal tramo de cizallamiento corresponde, ventajosamente, a la sucesión de un elemento de cizallamiento que comprende 4 álabes desplazados en un ángulo de 30° según el sentido inverso al sentido de rotación de los tornillos transportadores, de un elemento de cizallamiento que comprende 4 álabes desplazados en un ángulo de 60° según el sentido inverso al sentido de rotación de los tornillos transportadores, de un elemento de cizallamiento que comprende 4 álabes desplazados en un ángulo de 90° según el sentido inverso al sentido de rotación de los tornillos transportadores, a fin de transportar la materia en el sentido de transporte, y de un elemento de retención que puede ser, en particular, un elemento de transporte inverso o un elemento de cizallamiento que comprende 4 álabes desplazados en un ángulo de 60° según el sentido de rotación de los tornillos transportadores, a fin de retener la materia.

El procedimiento según la invención utiliza por lo menos dos etapas de eliminación de los subproductos formados durante la reacción de policondensación dentro de la extrusora. Asimismo, la extrusora está también equipada de por lo menos dos dispositivos de evacuación del o de los subproductos de reacción formados por la reacción de policondensación (que es agua en la mayoría de los casos). Dichos dispositivos se denominan también, a continuación en la descripción, dispositivos de desgasificación. Estos dispositivos se sitúan, generalmente, en la zona de policondensación. Tal dispositivo puede estar previsto en particular entre dos tramos de cizallamiento. Estarán colocados a nivel de un elemento de transporte, preferentemente con un paso de hélice amplio. Tal dispositivo puede también estar situado en la zona de mezcla. Un dispositivo de eliminación del o de los subproductos de policondensación formados, y en particular del agua formada, puede estar constituido por una salida en el exterior a presión atmosférica, o preferentemente de una salida unida a un dispositivo que permite crear una zona de depresión en la extrusora, tal como una bomba al vacío. Tal dispositivo permite en particular realizar una presión reducida, por ejemplo de 0,001 mbar a 500 mbares, y típicamente de 0,01 a 200 mbares a nivel del elemento de la extrusora a la que está conectado.

El vapor de agua, o más generalmente el o los subproductos de reacción generados por la reacción de policondensación, y las materias de más alto punto de ebullición como los monómeros y los oligómeros, que se eliminan así, pueden separarse por unos dispositivos convencionales de destilación. El o los monómeros y/o los oligómeros recuperados durante esta separación pueden reintroducirse.

De manera ventajosa, la extrusora está equipada de por lo menos dos dispositivos de evacuación del agua formada por la reacción de policondensación, o más generalmente del o de los subproductos de reacción generados por la reacción de policondensación, que integra un sistema que permite reinyectar, en la extrusora, el o los monómeros arrastrados con el agua formada, o más generalmente con el o los subproductos de reacción generados por la reacción de policondensación. Dichos dispositivos incluyen, por ejemplo, un sistema de destilación o un cebador lateral (en inglés "side-feeder") que permite crear una zona de depresión.

De manera preferida, los dispositivos de evacuación del agua formada por la reacción de policondensación (o

más generalmente del o de los subproductos de reacción generados por la reacción de policondensación), que integran un sistema que permite reinyectar, en la extrusora, el o los monómeros arrastrados con el agua formada permiten crear una zona de depresión. Puede también estar previsto enmarcar la salida unida a un dispositivo de creación de una zona de depresión, de dos elementos de estrechamiento del paso para la materia, a fin de limitar también la pérdida en monómero y/o prepolímero.

Las zonas de cizallamiento y de depresión, o más generalmente el conjunto de la zona de policondensación, se mantiene a una temperatura superior a las temperaturas de la zona de mezcla y de la zona de aislamiento, que pertenecen, preferentemente, al intervalo comprendido entre 150 y 350°C, y preferentemente entre 250 y 320°C. Es decir que, durante la etapa de policondensación, la materia se mantiene a una temperatura superior a las temperaturas aplicadas durante las etapas de mezcla y de formación del tapón de materia, que pertenece, por ejemplo, al intervalo comprendido entre 150 y 350°C, y preferentemente entre 250 y 320°C.

Por supuesto, la temperatura óptima se ajustará por el experto en la materia, en función del o de los monómeros utilizados y del grado medio de polimerización deseado. Es posible que el último tramo de cizallamiento de la zona de policondensación se mantenga a una temperatura más baja que los tramos anteriores, por ejemplo a una temperatura inferior de 10°C, típicamente de 20°C, a la de las zonas de cizallamiento y de depresión anteriores.

Puede también ser ventajoso que la extrusora comprenda una o varias entradas de gas inerte anhidro tal como el nitrógeno o el argón. Tal entrada puede proporcionarse a nivel de la zona de introducción del o de los monómeros y/o antes de los dispositivos de eliminación del agua (o más generalmente del o de los subproductos de reacción generados por la reacción de policondensación), en la zona de policondensación. Esto permite mejorar la eliminación del agua formada durante el procedimiento ya que el gas inerte anhidro se cargará de agua, y así facilitar su eliminación. Esta introducción de nitrógeno permite también limitar la degradación durante la reacción de policondensación.

De manera ventajosa, los tornillos transportadores terminarán en una zona de transporte y de enfriamiento. Esta zona de transporte se mantendrá a una temperatura inferior a la temperatura del último tramo de la zona de policondensación, por ejemplo, a una temperatura inferior de 10 a 20°C con respecto a la temperatura del último tramo de la zona de policondensación. La zona de transporte y de enfriamiento podrá comprender por lo menos un elemento de retención para aumentar aún más el grado de polimerización. Esta zona comprenderá, preferentemente, un dispositivo de desgasificación a fin de facilitar y estabilizar la salida de la materia, gracias a una disminución de la presencia de vapor, a nivel de la terraja, generalmente presente en salida.

A la salida de la extrusora, se puede utilizar cualquier sistema de granulación conocido por el experto en la materia, como la granulación bajo agua o bajo aire. Es ventajoso tener una bomba de engranajes seguida por un sistema de filtración, a la salida de la materia antes del sistema de granulación. La bomba de engranajes permite controlar el flujo de materia aguas arriba de la terraja y estabilizar el caudal de salida. Tal bomba de engranajes se denomina bomba de descarga.

La extrusora utilizada en el ámbito de la invención comprende una serie de elementos que permiten llevar a cabo la reacción de policondensación durante un tiempo suficiente para alcanzar el grado medio de polimerización deseado a la salida de la extrusora. La sucesión de estos elementos se adaptará por el experto en la materia, en particular en función del o de los monómeros utilizados y del grado medio de polimerización deseado.

De manera ventajosa, la extrusora utilizada en el procedimiento según la invención comprende, en cada tornillo transportador que la constituye, por lo menos 14 elementos de transporte, y preferentemente por lo menos 25 elementos de transporte, por lo menos 18 elementos de cizallamiento, y preferentemente por lo menos 37 elementos de cizallamiento, y por lo menos 6 elementos de retención, y preferentemente por lo menos 15 elementos de retención. Preferentemente, la extrusora utilizada comprenderá, en cada tornillo transportador que la constituye, por lo menos uno, incluso dos, tres o cuatro elementos de estrechamiento del paso para la materia.

La longitud de la extrusora utilizada y sus elementos constitutivos se seleccionan con el fin de obtener un tiempo de permanencia suficiente para obtener la poliamida deseada. En particular, se ha puesto en evidencia que era preferible utilizar una extrusora seleccionada de entre:

- las extrusoras de doble tornillo que presentan una longitud de trabajo de por lo menos 50D, típicamente superior o igual a 70D, ventajosamente superior o igual a 90D, y muy ventajosamente superior o igual a 120D,
- las extrusoras de 3 tornillos planos que presentan una longitud de trabajo de por lo menos 33D, típicamente superior o igual a 40D, ventajosamente superior o igual a 50D, y muy ventajosamente superior o igual a 80D,
- las extrusoras de 4 tornillos planos que presentan una longitud de trabajo de por lo menos 24D,

típicamente superior o igual a 30D, ventajosamente superior o igual a 40D, y muy ventajosamente superior o igual a 60D,

- 5 - las extrusoras de 6 tornillos planos que presentan una longitud de trabajo de por lo menos 16D, típicamente superior o igual a 20D, ventajosamente superior o igual a 25D, y muy ventajosamente superior o igual a 40D,
- 10 - las extrusoras de 8 tornillos planos que presentan una longitud de trabajo de por lo menos 12D, típicamente superior o igual a 15D, ventajosamente superior o igual a 20D, y muy ventajosamente superior o igual a 30D,
- 15 - las extrusoras de 4 tornillos anulares que presentan una longitud de trabajo de por lo menos 36D, típicamente superior o igual a 44D, ventajosamente superior o igual a 56D, y muy ventajosamente superior o igual a 88D,
- las extrusoras de 6 tornillos anulares que presentan una longitud de trabajo de por lo menos 29D, típicamente superior o igual a 36D, ventajosamente superior o igual a 46D, y muy ventajosamente superior o igual a 72D,
- 20 - las extrusoras de 8 tornillos anulares que presentan una longitud de trabajo de por lo menos 24D, típicamente superior o igual a 28D, ventajosamente superior o igual a 36D, y muy ventajosamente superior o igual a 56D,
- 25 - las extrusoras de 10 tornillos anulares que presentan una longitud de trabajo de por lo menos 19D, típicamente superior o igual a 24D, ventajosamente superior o igual a 31D, y muy ventajosamente superior o igual a 48D, y
- 30 - las extrusoras de 12 tornillos anulares que presentan una longitud de trabajo de por lo menos 14D, típicamente superior o igual a 16D, ventajosamente superior o igual a 32D, y muy ventajosamente superior o igual a 40D.

35 D representa el diámetro de los tornillos transportadores. La longitud de trabajo dentro de una extrusora se puede definir como la longitud de los tramos constituidos exclusivamente de elementos de cizallamiento y de elementos de retención y que comprenden una serie sucesiva de por lo menos cuatro de estos elementos.

Dichas longitudes de trabajo en particular, con una sucesión de zonas de cizallamiento de la materia y de las zonas de depresión en la zona de policondensación, permiten alcanzar unos tiempos de reacción suficientes y los grados medios de polimerización deseados.

40 El tiempo de permanencia en la extrusora de la materia será, preferentemente, superior o igual a 3 o 4 minutos, y en particular de 3 a 30 minutos y típicamente de 6 a 20 minutos, en función del número de tornillos transportadores presentes en la extrusora.

45 De manera ventajosa, la extrusora es una extrusora que comprende más de dos tornillos transportadores. La utilización de tal extrusora permitirá también reducir la longitud de trabajo necesaria para obtener unas poliamidas de grado de polimerización equivalente o superior, obteniendo al mismo tiempo un caudal equivalente o superior. Dichas extrusoras multitornillos presentan varias ventajas con respecto a una extrusora de doble tornillo.

50 En las zonas de paso de un tornillo al otro que corresponden a las zonas de interpenetración, la mezcla distributiva y dispersiva será más importante que para un doble tornillo. Estas zonas de paso son unas zonas de cizallamiento elongacional y unas zonas de compresión y descompresión de la materia. El número de dichas zonas es más elevado que para una extrusora de doble tornillo, por lo tanto la materia permanecerá más tiempo. Asimismo, a tiempo de permanencia idéntico, la frecuencia de paso de la materia en las zonas de cizallamiento aumenta con el número de tornillos transportadores. Por ejemplo, según un enfoque empírico, esta frecuencia de paso se ha evaluado como 3 veces superior en el caso de una extrusora de 12 tornillos anulares, con respecto a una extrusora de doble tornillo.

60 La extracción del agua (o más generalmente del o de los subproductos de reacción generados por la reacción de policondensación), será más eficaz en una multi-tornillos que en una de doble tornillo. La renovación de la materia y la relación superficie de intercambio materia/presión reducida sobre volumen de materia son más importantes.

65 Se facilita la introducción del o de los monómeros ya que la superficie disponible a nivel de la zona de introducción es más importante sobre una multi-tornillos que sobre una de doble tornillo equivalente.

Como ejemplos de extrusora multi-tornillos disponibles en el mercado, se puede citar la extrusora anular de doce tornillos RE "ring extruder" de Extricom y las extrusoras de cuatro y ocho tornillos lineales de la gama WDR de Technovel.

5 Los caudales de producción que se pueden alcanzar con el procedimiento según la invención dependen de la extrusora utilizada. En particular, los caudales de poliamida producida varían de 2 a 15 kg/h sobre una extrusora de doble tornillo de diámetro D 26 mm, de 3 a 110 kg/h sobre una extrusora de diámetro D32 mm de longitud 110D y de 100 a 300 kg/h sobre una extrusora de diámetro D 43 a 60 mm. Los caudales de materia van de 5 a 40 kg/h sobre una extrusora de 12 tornillos de diámetro D18 mm y de longitud 34D y de 10 a 80 kg/h para una longitud de 40D.

15 El procedimiento según la invención puede utilizar o no utilizar catalizador. Si se utiliza el catalizador, éste se puede introducir separadamente o en mezcla con un monómero. Su introducción puede llevarse a cabo en la zona de introducción del o de los monómeros, o en una zona de trabajo ulterior, o también en dos sitios: por ejemplo, en la zona de introducción del o de los monómeros, después en una zona de trabajo ulterior.

20 El catalizador puede ser típicamente: un fósforo pentavalente como el ácido fosfórico (H_3PO_4) el ácido fosforoso (H_3PO_3), el ácido hipofosforoso (H_3PO_2), el ácido fenilfosfónico (H_2PO_3Ph), los ácidos poli-fosfóricos como el anidrito fosfórico, el ácido tetrapolifosfórico, el ácido pirofosfórico ($H_4P_2O_7$), el ácido trimetafosfórico, el pentacloruro fosfórico, un éster fosforoso como la trifenilfosfita ($P(OPh)_3$), un hipofosfito tal como el amonio hipofosfito, el sodio hipofosfito, el ácido bórico y sus derivados como el anhídrido bórico (B_2O_3). Se puede utilizar ventajosamente un catalizador capaz de absorber químicamente el agua, como el anhídrido fosfórico (P_2O_5) o el ácido pirofosfórico ($H_4P_2O_7$). En este caso, su efecto es doble, permite absorber una parte del agua formada durante la reacción o presente en el o los monómeros utilizados y catalizar la reacción. También se pueden utilizar mezclas de catalizadores.

30 De manera preferida, se utilizará el anhídrido fosfórico, como catalizador, introducido en la extrusora, en una cantidad que corresponde a un porcentaje relativo de la masa total de monómeros expresada en unidad "pcr", preferentemente comprendido entre 0,01 pcr y 1 pcr. Tal catalizador puede utilizarse solo o en complemento de otro catalizador. El anhídrido fosfórico puede también disolverse en el dimetilsulfóxido (DMSO) antes de solubilizarse en uno de los monómeros fundidos.

35 Cuando es imposible introducir en la extrusora el anhídrido fosfórico de manera satisfactoria y que el DMSO no puede utilizarse, se aconseja sustituirlo por el ácido fosfórico. Las cantidades introducidas expresadas en unidad "pcr" están entonces comprendidas entre 0,01 pcr y 0,1 pcr, preferentemente entre 0,04 pcr y 0,07 pcr.

40 Es asimismo posible introducir en la extrusora, separadamente o en mezcla con un monómero, cualquier aditivo habitual utilizado en la preparación de poliamidas, tales como antioxidantes, estabilizantes UV, agentes nucleantes, o también pigmentos. Asimismo, es posible introducir en la extrusora cualquier compuesto que pueda injertarse en una cadena de poliamida, se entiende así una sustitución del hidrógeno unido al nitrógeno del enlace amida o una reacción con las funciones aminas y ácidas. Se seleccionará un modo de incorporación que permita evitar las reacciones de los compuestos a injertar con las funciones aminas y ácidas de los monómeros, por ejemplo mediante una inyección a nivel de una zona de la línea de extrusión en la que el rendimiento de la reacción es suficientemente elevado.

45 Se puede considerar también la introducción de uno o varios monómeros que comprenden más de dos funciones ácida o amina, a fin de obtener unas estructuras ramificadas.

50 Se puede considerar también la introducción de uno o varios alargadores de cadenas, a fin de acceder al aumento de las masas molares y/u obtener unas poliamidas de mayor masa molar.

55 La invención tiene también por objeto las extrusoras adecuadas para la realización de un procedimiento según la invención. La invención se refiere por lo tanto a las extrusoras que presentan una u otra de las características anteriormente descritas, solas o en combinación, incluso todas las características anteriormente descritas que son, en particular:

- 60 - la extrusora comprende varias zonas que se suceden en el sentido de transporte de la materia, a fin de producir según un procedimiento continuo, la poliamida deseada: una zona de introducción (Z_0) del o de los monómeros, seguida de una zona de mezcla (Z_1), seguida de una zona de aislamiento (Z_2) que permite la formación de un tapón de materia renovada de manera continua por transporte de la materia, seguida de una zona de policondensación (Z_3); la zona de policondensación (Z_3) puede ir seguida de una zona de transporte y de enfriamiento (Z_4);
- 65 - la extrusora comprende, en cada tornillo transportador que la constituye, varios, preferentemente por lo menos cuatro, tramos de cizallamiento que une cada uno por lo menos dos elementos de cizallamiento y un elemento de retención; dichas zonas de cizallamiento están presentes preferentemente al mismo

tiempo en la zona de mezcla y en la zona de policondensación;

- 5 - la extrusora comprende, en cada tornillo transportador que la constituye, a nivel de la zona de mezcla, varios, preferentemente por lo menos tres o cuatro, elementos de transporte, ventajosamente seguidos de por lo menos un, y en particular uno o dos, tramo(s) de cizallamiento que unen por lo menos un, preferentemente por lo menos dos, incluso por lo menos tres, elementos de cizallamiento. Los elementos de cizallamiento presentarán, preferentemente, unos álabes desplazados según un ángulo que aumenta según el sentido inverso al sentido de rotación de los tornillos transportadores, en el sentido de transporte de la materia;
- 10 - la zona de mezcla puede comprender un dispositivo de desgasificación;
- 15 - la zona de aislamiento puede estar constituida por uno o varios elementos que aseguran un estrechamiento del paso de la materia o por una sucesión de por lo menos uno, preferentemente de por lo menos dos, elementos de retención;
- 20 - la extrusora utilizada comprende, en la zona de policondensación, en cada tornillo transportador que la constituye, por lo menos uno, y en particular dos, tres o cuatro, tramos de cizallamiento que unen por lo menos dos elementos de cizallamiento y un elemento de retención;
- 25 - la extrusora utilizada comprende, en su zona de policondensación, en cada tornillo transportador que la constituye, por lo menos uno, y en particular uno o dos, tramos de cizallamiento que unen por lo menos tres elementos de cizallamiento y un elemento de retención;
- 30 - la extrusora utilizada comprende, en su zona de policondensación, en cada tornillo transportador que la constituye, por lo menos un tramo de cizallamiento que une un elemento de cizallamiento que comprende 4 álabes desplazados en un ángulo de 30° según el sentido inverso al sentido de rotación de los tornillos transportadores, un elemento de cizallamiento que comprende 4 álabes desplazados en un ángulo de 60° según el sentido inverso al sentido de rotación de los tornillos transportadores, un elemento de cizallamiento que comprende 4 álabes desplazados en un ángulo de 90° según el sentido inverso al sentido de rotación de los tornillos transportadores, a fin de transportar la materia en el sentido de transporte, y un elemento de retención que puede ser, en particular, un elemento de transporte inverso o un elemento de cizallamiento que comprende 4 álabes desplazados en un ángulo de 60° según el sentido de rotación de los tornillos transportadores, a fin de retener la materia,
- 35 - la extrusora está unida a por lo menos dos dispositivos de evacuación del agua formada por la reacción de policondensación (o más generalmente del o de los subproductos de reacción generados por la reacción de policondensación), equipados de un sistema que permite reinyectar en la extrusora el o los monómeros arrastrados con el o los subproductos de condensación formados. Preferentemente, dichos dispositivos permiten crear unas zonas de depresión dentro de la extrusora. Dichos dispositivos se encuentran ventajosamente en la zona de policondensación. Están precedidos, preferentemente, de una entrada de gas inerte y pueden también estar precedidos, y eventualmente seguidos, por un elemento de estrechamiento del paso de la materia;
- 40 - la extrusora comprende una serie de elementos que permiten llevar a cabo la reacción de policondensación durante un tiempo suficiente para llegar al grado de polimerización deseado en la salida de la extrusora; el tiempo de permanencia de la materia en la extrusora es, preferentemente, superior o igual a 3 o 4 minutos, y en particular de 3 a 30 minutos y típicamente, de 6 a 20 minutos,
- 45 - la extrusora se selecciona entre:
 - 50 o las extrusoras de doble tornillo que presentan una longitud de trabajo de por lo menos 50D, típicamente superior o igual a 70D, ventajosamente superior o igual a 90D, y muy ventajosamente superior o igual a 120D,
 - 55 o las extrusoras de 3 tornillos planos que presentan una longitud de trabajo de por lo menos 33D, típicamente superior o igual a 40D, ventajosamente superior o igual a 50D, y muy ventajosamente superior o igual a 80D,
 - 60 o las extrusoras de 4 tornillos planos que presentan una longitud de trabajo de por lo menos 24D, típicamente superior o igual a 30D, ventajosamente superior o igual a 40D, y muy ventajosamente superior o igual a 60D,
 - 65 o las extrusoras de 6 tornillos planos que presentan una longitud de trabajo de por lo menos 16D, típicamente superior o igual a 20D, ventajosamente superior o igual a 25D, y muy ventajosamente superior o igual a 40D,

- 5 ◦ las extrusoras de 8 tornillos planos que presentan una longitud de trabajo de por lo menos 12D, típicamente superior o igual a 15D, ventajosamente superior o igual a 20D, y muy ventajosamente superior o igual a 30D,
- las extrusoras de 4 tornillos anulares que presentan una longitud de trabajo de por lo menos 36D, típicamente superior o igual a 44D, ventajosamente superior o igual a 56D, y muy ventajosamente superior o igual a 88D,
- 10 ◦ las extrusoras de 6 tornillos anulares que presentan una longitud de trabajo de por lo menos 29D, típicamente superior o igual a 36D, ventajosamente superior o igual a 46D, y muy ventajosamente superior o igual a 72D,
- 15 ◦ las extrusoras de 8 tornillos anulares que presentan una longitud de trabajo de por lo menos 24D, típicamente superior o igual a 28D, ventajosamente superior o igual a 36D, y muy ventajosamente superior o igual a 56D,
- 20 ◦ las extrusoras de 10 tornillos anulares que presentan una longitud de trabajo de por lo menos 19D, típicamente superior o igual a 24D, ventajosamente superior o igual a 31D, y muy ventajosamente superior o igual a 48D, y
- 25 ◦ las extrusoras de 12 tornillos anulares que presentan una longitud de trabajo de por lo menos 14D, típicamente superior o igual a 16D, ventajosamente superior o igual a 32D, y muy ventajosamente superior o igual a 40D;
- la extrusora es una extrusora que comprende más de dos tornillos transportadores.

30 Tal extrusora estará unida a una unidad de control que permite en particular controlar los caudales de alimentación de monómero(s) y la velocidad de rotación de los tornillos transportadores. Además, la extrusora estará equipada de dispositivos de calentamiento y de regulación de la temperatura, que permite mantener la temperatura deseada, que corresponde a las temperaturas anteriormente mencionadas, en cada una de las zonas en cuestión.

35 Los ejemplos siguientes permiten ilustrar la invención.

Ejemplos 1 a 6:

40 Una de las extrusoras utilizadas en los ensayos 2 y 5 se representa esquemáticamente en la figura 8. Los tornillos de la extrusora giran de manera corrotativa, según el sentido contrario a las agujas del reloj.

45 Para el conjunto de los ensayos, una bomba de descarga denominada "melt-pump" (modelo EX22, Eprotech) se coloca después de la zona Z₄.

50 Una poliamida 6-10 se policondensa de la siguiente manera, a partir de hexametildiamina y de ácido sebácico sobre una extrusora de doble tornillo corrotativa de marca TSA que tiene un diámetro (D) de 26 mm y de relación longitud/diámetro (L/D) de 80 (ensayo 1 y 3) o 110 (ensayo 2 y 4).

55 Para los ensayos 1, 2, 3, 5 y 6, la amina calentada a 70°C y el ácido a 150°C se introducen separadamente en forma líquida en la extrusora con un exceso de amina, la relación molar amina/ácido es de 1,046. El caudal total es de 6 kg/h.

60 Para el ensayo 4, la amina calentada a 70°C en forma líquida y el ácido conservado en forma sólida a temperatura ambiente se introducen separadamente en la extrusora con un exceso de amina, la relación molar amina/ácido es de 1,046. El caudal total es de 6 kg/h.

65 Para los ensayos 3, 4 y 6, el catalizador utilizado es el P₂O₅. Para los ensayos 3 y 6, se prefiere disolver previamente en el dimetilsulfóxido (DMSO) y después se mezcla con el ácido sebácico en una relación másica 0,1/99,9 para obtener un contenido final de 0,06 pcr.

Para el ensayo 4, el P₂O₅, se mezcla directamente en el ácido sólido en una relación másica 0,1/99,9 para obtener un contenido final de 0,06 pcr.

Para el ensayo 5, el catalizador utilizado es el H₃PO₄. Éste se mezcla con el ácido sebácico fundido en una relación másica 0,1/99,9 para obtener un contenido final de 0,06 pcr.

En la zona de introducción Z₀ y en la zona de mezcla Z₁ de los monómeros y en la zona Z₂ de formación del

tapón de materia, la temperatura es de 140-200°C. Para los ensayos 1, 2, 3, 5 y 6, la zona de mezcla de monómeros y la zona de formación del tapón de materia está constituida por una serie [S26/R/26]-[KB30/4/R/263~[KB90/4/R/26]-[S26/R/26].

5 Para el ensayo 4, la zona de mezcla de los monómeros y la zona de formación del tapón de materia termina por una serie [S26/R/26]-[K830/4/R/26]-[KB60/4/R/26]-[K890/4/R/26], terminada por un elemento de estrechamiento (tapón). La temperatura es de 200°C a nivel del tapón.

10 Después, en la zona de policondensación, que une unos tramos de cizallamiento y por lo menos una zona de depresión a 100 mbares que forma una zona Z_{31} , la temperatura es de 290°C. Esta zona de policondensación comprende diferentes series [KB60/4/R/26]-[KB90/4/R/26]-[KB60/4/L/26] o [S26/L/26], y por lo menos una serie [KB30/4/R/26]-[HB60/4/R/26]-[K890/4/R/26]-[KB60/4/L/26] o [S26/L/26] que, para algunas, se separan por una zona de introducción de nitrógeno seguida de una zona de depresión. Están presentes diferentes zonas de introducción de nitrógeno, en primer lugar a nivel de la introducción de los monómeros, después antes de cada zona de depresión a lo largo de la extrusora con un caudal total de 4 l/h. En el último tramo Z_{32} de la zona de policondensación, la temperatura disminuye a 250°C y está presente una abertura para el desgasificado de la materia. Una zona de transporte Z_4 termina la extrusión. Las temperaturas de la zona Z_4 y de la bomba de descarga ("melt-pump") se regulan a la misma temperatura que la de la zona Z_{32} , es decir 250°C.

20 Para los ensayos 1, 3, 4 y 5, la longitud total de los tornillos transportadores es de 80D y están presentes dos zonas de depresión, lo que corresponde a una longitud de trabajo de 50D. Los ensayos 3 y 4 utilizan el pentóxido de fósforo (P_2O_5) como catalizador y el ensayo 5 utiliza el ácido fosfórico (H_3PO_4). Los dos catalizadores se utilizan a una cantidad de 0,06 pcr con respecto a la masa total de los monómeros.

25 Para los ensayos 2 y 6, la longitud total de los tornillos transportadores es de 110D y están presentes tres zonas de depresión, lo que corresponde a una longitud de trabajo de 70D. El ensayo 6 utiliza un catalizador (pentóxido de fósforo) a una cantidad de 0,06 pcr con respecto a la masa total de los monómeros.

30 Ejemplo 7 a 10:

Los ensayos 7 a 10 se realizan en unas condiciones idénticas al ensayo 1 (salvo las diferencias mencionadas a continuación), pero se han realizado sobre una extrusora multitornillos de 12 tornillos de 18 mm de diámetro con un caudal total de 11 kg/h.

35 Para los ensayos 7 y 9, están presentes dos zonas de depresión y la extrusora tiene una longitud total de 30D lo que corresponde a una longitud de trabajo de 16D. El ensayo 7 utiliza un catalizador (pentóxido de fósforo) a una cantidad de 0,06 pcr con respecto a la masa total de los monómeros. Se ha solubilizado previamente en DMSO antes de su adición en el ácido sebácico.

40 Para los ensayos 8 y 10, están presentes cuatro zonas de depresión y la extrusora tiene una longitud total de 40D lo que corresponde a una longitud de trabajo de 22D. El ensayo 10 utiliza un catalizador (pentóxido de fósforo) a una cantidad de 0,06 pcr con respecto a la masa total de los monómeros. Se ha solubilizado previamente en DMSO antes de su adición en el ácido sebácico.

45 El índice de viscosidad ("viscosity number: VN") se determina siguiendo las directivas de la norma ISO 307:2007. El disolvente utilizado para formar las soluciones de polímero es una mezcla de fenol y de diclorobenceno con una distribución másica del 50% cada uno. La poliamida se disuelve a 135°C durante 45 minutos para una concentración final de 5mg.ml. Después del enfriamiento a temperatura ambiente, el tiempo de flujo de las soluciones de polímeros y de la mezcla disolvente sola se mide a 25°C en un baño termostatzado con la ayuda de un viscosímetro de tipo Ubbelohde que comprende un capilar con un diámetro interno de 1,03 mm +/- 2% (norma ISO3105).

50 Las masas molares de las poliamidas se determinan por cromatografía de exclusión estérica utilizando como disolvente de elución el 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol. Las poliamidas se disuelven en este mismo disolvente a una concentración de 1mg.ml y el caudal de elución es de 0,75 ml.min⁻¹. El polímero utilizado para la calibración entre masas molares y el tiempo de elución es típicamente el polimetacrilato de metilo.

55 Las propiedades mecánicas se midieron después de la conformación por inyección sobre probetas H2 a una velocidad de tracción de 50 mm/min, según la norma ISO 527. El porcentaje de alargamiento a la ruptura y la tensión umbral se han elevado.

60

ES 2 675 318 T3

Ensayo con la doble tornillo de 26 mm

Ensayo	1	2	3	4	5	6
L/D	80	110	80	80	80	110
Zona de depresión	2	3	2	2	2	3
Catalizador			0,06	0,06	0,06	0,06
Catalizador			P2O5	H3PO4	P2O5	P2O5
Temperatura zona Z ₃₁	290	290	290	290	290	290
IV ml/g	111	160	164	152	159	218
Mn	20,5	31,2	31,4	28,4	30,7	40,9
Mw	38,1	63,3	69,8	55,3	63,3	86,1
IP	1,86	1,98	2,05	1,98	1,98	2,1
Alargamiento a la ruptura (%)	25	83	93	89	91	103
Tensión umbral (MPa)	57	58	59	54	58	61

Ensayos con la multi-tornillos (12)

5

Ensayo	7	8	9	10
L/D	30	40	30	40
Zona de vacío	2	4	2	4
Catalizador			0,06	0,06
Temperatura zona Z ₃₁	290	290	290	290
IV ml/g	113	162	152	219
Mn	20,5	31,6	29,3	44,6
Mw	38,1	63,5	58,3	95,4
IP	1,86	2,01	1,98	2,13
Alargamiento a la ruptura (%)	35	90	95	105
Tensión umbral (MPa)	58	57	59	61

Destaca de los resultados obtenidos:

- Los ensayos 1 y 2 muestran el efecto de la longitud de la extrusora sobre el producto en la salida.
- Los ensayos 3, 4 y 5 muestran el efecto de la presencia del catalizador con respecto a los ejemplos 1 y 2.
- Los ensayos 3 y 4 muestran el interés de tener los dos monómeros en forma líquida.
- Los ensayos 7 y 8 muestran la ventaja de una multi-tornillos con respecto a una de doble tornillo y los ensayos 9 y 10 muestran el efecto de la presencia del catalizador con respecto a los ensayos 7 y 8.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de una poliamida por policondensación a partir de uno o varios monómeros adecuados para la preparación de poliamida caracterizado por que:
- 5
- el o los monómeros seleccionados, son introducidos, sin reacción previa y sin preparación previa de la sal correspondiente, en una extrusora que comprende por lo menos dos tornillos transportadores que giran de manera corrotativa,
- 10
- todas las etapas de reacción y de policondensación, partiendo inicialmente del o de los monómeros seleccionados, y que permiten alcanzar la poliamida deseada, se llevan a cabo en una extrusora única que comprende por lo menos dos tornillos transportadores que giran de manera corrotativa,
- 15
- la policondensación se lleva a cabo realizando por lo menos dos operaciones de evacuación del o de los subproductos formados por la reacción de policondensación,
- y por que comprende las etapas sucesivas siguientes:
- una etapa de mezcla del o de los monómeros seleccionados,
- 20
- una etapa de policondensación llevada a cabo realizando sucesivamente unas operaciones de cizallamiento y de depresión sobre la materia transportada por los tornillos transportadores,
- 25
- una etapa de formación de un tapón de materia renovado de manera continua por transporte de la materia sobre los tornillos transportadores, entre las etapas de mezcla y de policondensación; llenando dicho tapón de materia constituido por la materia que está avanzando todo el volumen disponible para el paso de la materia y constituyendo una zona que es hermética a los vapores, y en particular a los vapores de monómero que pueden generarse.
- 30
2. Procedimiento de preparación de una poliamida según la reivindicación 1, caracterizado por que el grado medio de polimerización (DP_n) de la poliamida obtenida es por lo menos igual a 50, preferentemente por lo menos igual a 100.
- 35
3. Procedimiento de preparación de una poliamida según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la poliamida obtenida presenta una masa molar media en masa (M_w) por lo menos igual a 14000 g/mol, y preferentemente que pertenece al intervalo comprendido entre 30000 y 100000 g/mol.
- 40
4. Procedimiento de preparación de una poliamida según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la poliamida obtenida presenta un índice de viscosidad por lo menos igual a 80 ml/g, y preferentemente que pertenece al intervalo comprendido entre 120 y 250 ml/g.
- 45
5. Procedimiento de preparación de una poliamida según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que, durante la etapa de mezcla del o de los monómeros, y durante la etapa de formación del tapón, la materia se mantiene a una temperatura superior a 100°C como máximo con respecto a la temperatura de fusión del monómero que tiene el punto de fusión más alto, y superior a 5°C como máximo con respecto a la temperatura de fusión del monómero que tiene el punto de fusión más alto.
- 50
6. Procedimiento de preparación de una poliamida según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que, durante la etapa de policondensación, la materia se mantiene a una temperatura superior a las temperaturas aplicadas durante las etapas de mezcla y de formación del tapón de materia, que pertenece, por ejemplo al intervalo comprendido entre 150 y 350°C, y preferentemente entre 250 y 320°C.
- 55
7. Procedimiento de preparación de una poliamida según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la extrusora utilizada comprende, en cada uno de los tornillos transportadores que la constituye, varios, preferentemente por lo menos cuatro, tramos de cizallamiento que unen cada uno por lo menos dos elementos de cizallamiento y un elemento de retención.
- 60
8. Procedimiento de preparación de una poliamida según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la extrusora utilizada comprende varias zonas que se suceden en el sentido de transporte de la materia, con el fin de producir según un procedimiento continuo, la poliamida deseada: una zona de introducción (Z_0) del o de los monómeros, seguida de una zona de mezcla del o de los monómeros (Z_1), seguida de una zona de policondensación (Z_3).
- 65
9. Procedimiento de preparación de una poliamida según la reivindicación 8, caracterizado por que la zona de mezcla (Z_1) y la zona de policondensación (Z_3) están separadas por una zona de aislamiento (Z_2), con el fin de evitar el paso de vapores de monómeros.

- 5 10. Procedimiento de preparación de una poliamida según la reivindicación 9, caracterizado por que la zona de aislamiento (Z_2) está constituida, sobre cada tornillo transportador, por al menos un elemento de estrechamiento del paso de la materia o por al menos dos elementos de retención.
- 10 11. Procedimiento de preparación de una poliamida según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado por que la extrusora utilizada comprende, en la zona de mezcla (Z_1), sobre cada tornillo transportador que la constituye, varios elementos de transporte, seguido de por lo menos uno, y en particular uno o dos, tramo(s) de cizallamiento que unen por lo menos uno, preferentemente por lo menos dos elementos de cizallamiento y un elemento de retención.
- 15 12. Procedimiento de preparación de una poliamida según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, caracterizado por que la extrusora utilizada comprende, en la zona de policondensación (Z_3), sobre cada tornillo transportador que la constituye, por lo menos tres, y en particular tres, cuatro, cinco o seis tramo(s) de cizallamiento que unen por lo menos dos elementos de cizallamiento y un elemento de retención.
- 20 13. Procedimiento de preparación de una poliamida según la reivindicación 12, caracterizado por que la extrusora utilizada comprende, también en su zona de policondensación (Z_3), sobre cada tornillo transportador que la constituye; por lo menos uno, y en particular uno o dos, tramo(s) de cizallamiento que unen por lo menos tres elementos de cizallamiento y un elemento de retención.
- 25 14. Procedimiento de preparación de una poliamida según la reivindicación 11, 12 o 13, caracterizado por que en el o los tramo(s) de cizallamiento, los elementos de cizallamientos comprenden unos álabes desplazados en un ángulo creciente según el sentido inverso al sentido de rotación de los tornillos transportadores, en el sentido de transporte de la materia.
- 30 15. Procedimiento de preparación de una poliamida según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que las operaciones de evacuación del o de los subproductos formados por la reacción de policondensación están acompañados de una reinyección en la extrusora del o de los monómeros arrastrados con el o los subproductos formados.
- 35 16. Procedimiento de preparación de una poliamida según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que las operaciones de evacuación del o de los subproductos formados están acompañadas de la creación de una zona de depresión dentro de la extrusora.
- 40 17. Procedimiento de preparación de una poliamida según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que las operaciones de evacuación del o de los subproductos formados están precedidas de una inyección en la extrusora de gas inerte.
- 45 18. Procedimiento de preparación de una poliamida según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la extrusora comprende una serie de elementos que permiten llevar a cabo la reacción de policondensación durante un tiempo suficiente para alcanzar la tasa de conversión deseada en la salida de la extrusora.
- 50 19. Procedimiento de preparación de una poliamida según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la extrusora se selecciona entre:
- las extrusoras de doble tornillo que presentan una longitud de trabajo de por lo menos 50D, típicamente superior o igual a 70D, ventajosamente superior o igual a 90D, y muy ventajosamente superior o igual a 120D,
 - las extrusoras de 3 tornillos planos que presentan una longitud de trabajo de por lo menos 33D, típicamente superior o igual a 40D, ventajosamente superior o igual a 50D, y muy ventajosamente superior o igual a 80D,
 - las extrusoras de 4 tornillos planos que presentan una longitud de trabajo de por lo menos 24D, típicamente superior o igual a 30D, ventajosamente superior o igual a 40D, y muy ventajosamente superior o igual a 60D,
 - las extrusoras de 6 tornillos planos que presentan una longitud de trabajo de por lo menos 16D, típicamente superior o igual a 20D, ventajosamente superior o igual a 25D, y muy ventajosamente superior o igual a 40D,
 - las extrusoras de 8 tornillos planos que presentan una longitud de trabajo de por lo menos 12D, típicamente superior o igual a 15D, ventajosamente superior o igual a 20D, y muy ventajosamente superior o igual a 30D,
- 65

- 5 - las extrusoras de 4 tornillos anulares que presentan una longitud de trabajo de por lo menos 36D, típicamente superior o igual a 44D, ventajosamente superior o igual a 56D, y muy ventajosamente superior o igual a 88D,
- las extrusoras de 6 tornillos anulares que presentan una longitud de trabajo de por lo menos 29D, típicamente superior o igual a 36D, ventajosamente superior o igual a 46D, y muy ventajosamente superior o igual a 72D,
- 10 - las extrusoras de 8 tornillos anulares que presentan una longitud de trabajo de por lo menos 24D, típicamente superior o igual a 28D, ventajosamente superior o igual a 36D, y muy ventajosamente superior o igual a 56D,
- 15 - las extrusoras de 10 tornillos anulares que presentan una longitud de trabajo de por lo menos 19D, típicamente superior o igual a 24D, ventajosamente superior o igual a 31D, y muy ventajosamente superior o igual a 48D, y
- 20 - las extrusoras de 12 tornillos anulares que presentan una longitud de trabajo de por lo menos 14D, típicamente superior o igual a 16D, ventajosamente superior o igual a 32D, y muy ventajosamente superior o igual a 40D.

20. Procedimiento de preparación de una poliamida según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la extrusora es una extrusora que comprende más de dos tornillos transportadores.

25 21. Procedimiento de preparación de una poliamida según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la extrusora comprende, en cada tornillo transportador que la constituye, por lo menos 14 elementos de transporte, y preferentemente por lo menos 25 elementos de transporte, por lo menos 18 elementos de cizallamiento, y preferentemente por lo menos 37 elementos de cizallamiento, y por lo menos 6 elementos de retención, y preferentemente por lo menos 15 elementos de retención.

30 22. Procedimiento de preparación de una poliamida según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el tiempo de permanencia de la materia en la extrusora es superior o igual a 3 o 4 minutos, y en particular de 4 a 30 minutos y típicamente, de 6 a 20 minutos.

35 23. Procedimiento de preparación de una poliamida según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el o los monómeros introducidos en la extrusora contienen, preferentemente, una cantidad de agua inferior al 5% en masa, preferentemente inferior al 1% en masa, más preferentemente inferior al 0,6 % en masa.

40 24. Procedimiento de preparación de una poliamida según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que un par de monómeros constituidos por una diamina y un diácido se introduce en la extrusora y se realizan por lo menos dos operaciones de evacuación del agua formada por la reacción de policondensación.

45 25. Procedimiento de preparación según la reivindicación 24, caracterizado por que utiliza un exceso estequiométrico en monómero más volátil, que corresponde, preferentemente, a una relación estequiométrica que puede ir hasta 1,2.

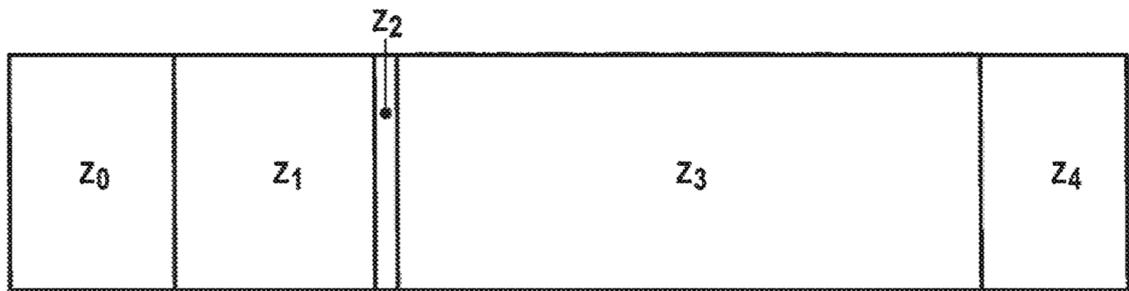
50 26. Procedimiento de preparación de una poliamida según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el o los monómeros son introducidos en la extrusora en forma fusionada líquida.

27. Procedimiento de preparación de una poliamida según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que utiliza un catalizador seleccionado de entre los siguientes:

55 un fósforo pentavalente como el ácido fosfórico (H_3PO_4), el ácido fosforoso (H_3PO_3), el ácido hipofosforoso (H_3PO_2), el ácido fenilfosfínico (H_2PO_3Ph), los ácidos poli-fosfóricos como el anhídrido fosfórico, el ácido tetrapolifosfórico, el ácido pirofosfórico ($H_4P_2O_7$), el ácido trimetafosfórico, el pentacloruro fosfórico, un éster fosforoso como la trifenilfosfita ($P(OPh)_3$), un hipofosfito tal como el amonio hipofosfito, el sodio hipofosfito, el ácido bórico y sus derivados como el anhídrido bórico (B_2O_3), el anhídrido fosfórico (P_2O_5) y el ácido pirofosfórico ($H_4P_2O_7$), capaz de absorber químicamente el agua, siendo preferidos.

60

28. Extrusora adecuada para la realización de un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.



Z₀: zona de introducción de los monómeros
 Z₁: zona de mezcla
 Z₂: zona de aislamiento
 Z₃: zona de policondensación
 Z₄: zona de transporte y enfriamiento

FIG.1

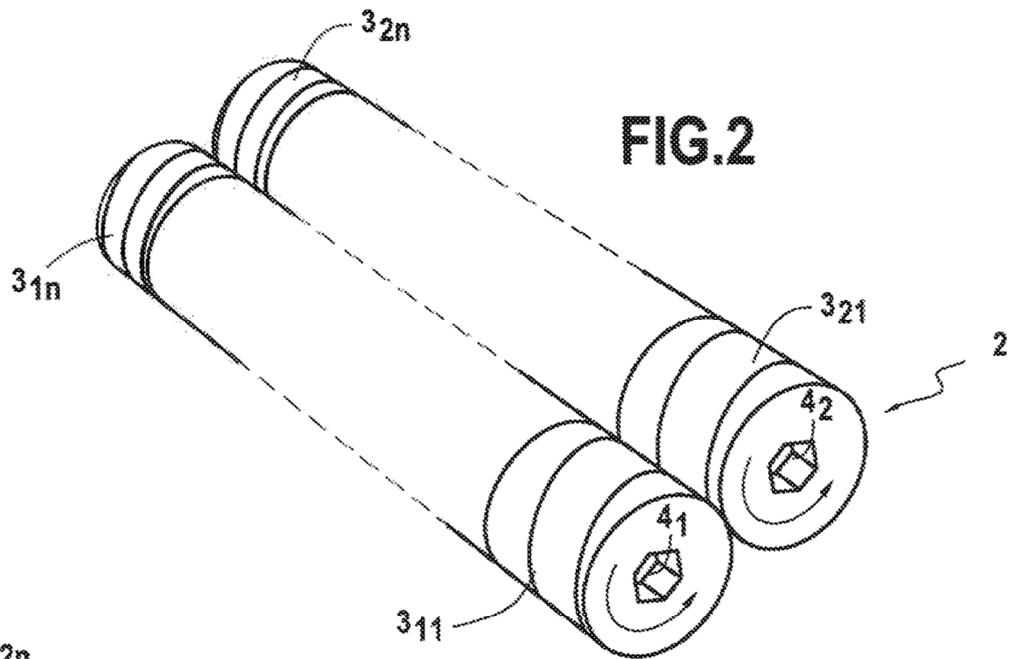


FIG.2

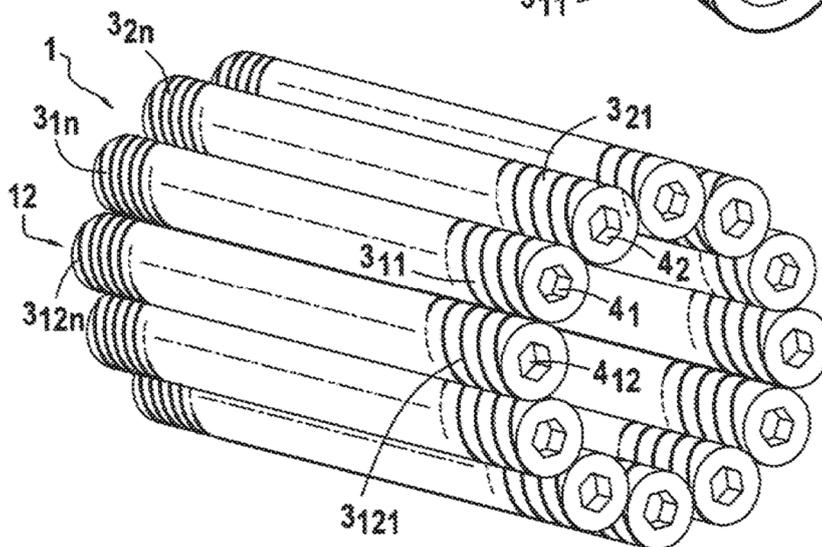


FIG.3

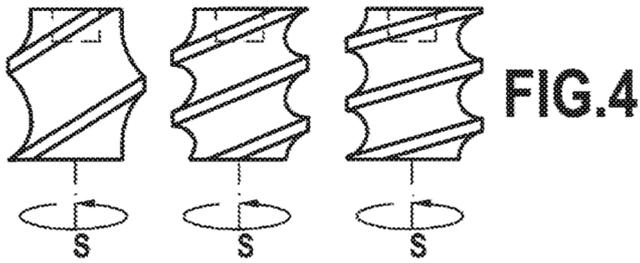


FIG. 7

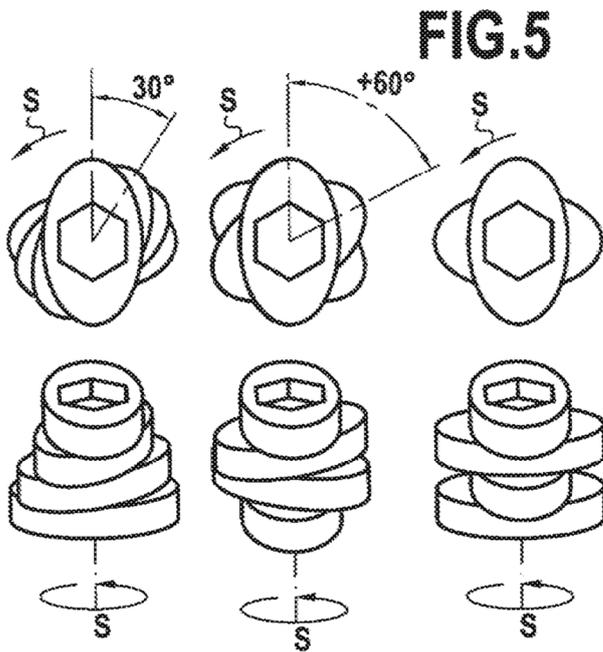


FIG. 6

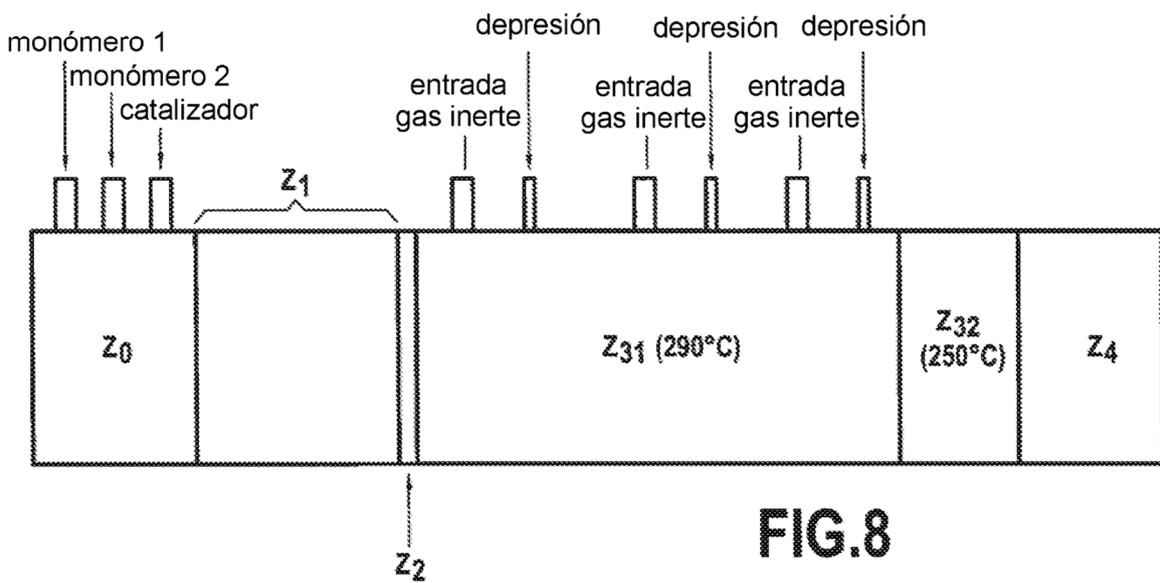
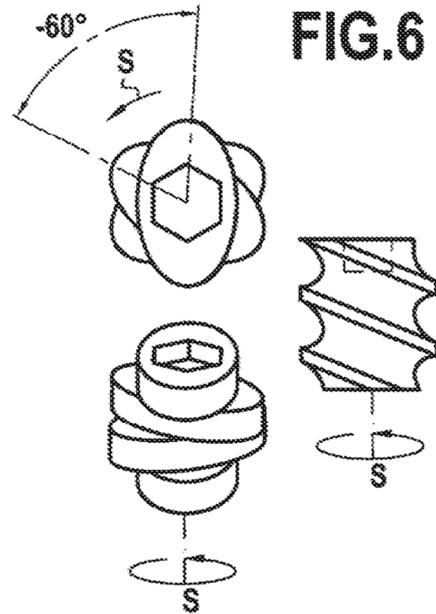


FIG. 8