República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0808584-6 A2

(22) Data de Depósito: 25/03/2008
(43) Data da Publicação: 12/08/2014
(RPI 2275)

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

(54) Título: "PROCESSO DE FABRICAÇÃO CONTÍNUA DE UMA POLIAMIDA"

(57) Resumo:

(30) Prioridade Unionista: 27/03/2007 FR 07 02199

(73) Titular(es): RHODIA OPERATIONS

(72) Inventor(es): CÉDRIC FILLON, JEAN-FRANÇOIS THIERRY, MATTHIEU HELFT, SÉBASTIEN LOMEL, VINCENT MOLLET

(74) Procurador(es): Priscila Penha de Barros Thereza

(86) Pedido Internacional: PCT EP2008053491 de 25/03/2008

(87) Publicação Internacional: WO 2008/125429de 23/10/2008

"PROCESSO DE FABRICAÇÃO CONTÍNUA DE UMA POLIAMIDA"

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção trata de um processo de fabricação de poliamida. A poliamida é do tipo das obtidas por policondensação a partir de diácidos e de diaminas, e/ou do tipo das obtidas por policondensação a partir de lactamas e/ou aminoácidos. O processo é perfeitamente apropriado para a fabricação de poli-hexametileno adipamida.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

As poliamidas são polímeros que apresentam um interesse industrial e comercial importante. As poliamidas termoplásticas são obtidas por reação entre dois monômeros diferentes, ou então por policondensação de um único monômero. A presente invenção aplica-se, de um lado, às poliamidas provenientes de dois monômeros diferentes, cuja poliamida mais importante é a poli(hexametileno adipamida). De forma evidente, essas poliamidas podem ser obtidas a partir de uma mistura de diácidos e de diaminas. Assim, no caso da poli(hexametileno adipamida), os principais monômeros são hexametileno diamina e ácido adípico. Todavia, esses monômeros podem compreender até 25% molar de outros monômeros diaminas ou diácidos, ou mesmo monômeros de aminoácidos ou lactamas. A presente invenção aplica-se, de outro lado, às poliamidas provenientes de um único monômero, cuja poliamida mais importante é a policaprolactama. Evidentemente, essas poliamidas podem ser obtidas a partir de uma mistura de lactamas e/ou aminoácidos. Assim, no caso da policaprolactama, o principal monômero é a caprolactama. Todavia, esses monômeros podem compreender até 25% molar de outros monômeros aminoácidos ou lactamas, ou mesmo monômeros diaminas ou diácidos.

A classe de poliamidas provenientes de dois monômeros diferentes é geralmente fabricada utilizando como matéria prima um sal obtido por mistura em uma quantidade estequiométrica geral, em um solvente como a

água de um diácido com uma diamina.

Assim, na fabricação da poli(hexametileno adipamida), o ácido adípico é misturado com hexametileno diamina, geralm ente na água, para obter adipato de hexametileno diamônio mais conhecido com o nome de sal Nylon ou "Sal N".

A solução de sal N é geralmente concentrada por evaporação parcial ou total da água.

A classe de poliamidas proveniente de um único monômero é geralmente fabricada utilizando como matéria prima uma lactama e/ou u m aminoácido, e uma quantidade baixa de água; a proporção em peso de água está geralmente compreendida entre 1 e 15%.

A poliamida é obtida por aquecimento à temperatura e pressão elevadas de uma solução aquosa de monômeros (por exemplo, uma solução de sal Nylon tal como descrita acima), ou de um líquido que compreende os monômeros, para evaporar a água evitando ao mesmo tempo a formação de uma fase sólida, a fim de evitar o endurecimento.

São conhecidos diversos processos que utilizam diferentes tipos de dispositivos para a fabricação de poliamidas.

São conhecidos processos durante os quais a policondensação é efetuada em fase fundida, que compreendem a solução de sal N ou o líquido que compreende os monômeros, e o fluxo reacional escoa em baixa velocidade na parte inferior de um reator de eixo horizontal. A parte superior do reator compreende vapor de água, evaporado a partir da solução inicial ou produzido pela reação de policondensação. O fluxo reacional fundido fica em presença de uma fase gasosa que apresenta sensivelmente a mesma pressão em todo o reator. O vapor de água é, em parte, evacuado de modo a controlar a pressão. A reação de policondensação é assim efetuada a uma pressão de aproximadamente 0,5-2,5 MPa a uma temperatura de aproximadamente 215-

300°C. O fluxo reacional sofre, em seguida, uma distensão não adiabática até a pressão atmosférica, por passagem em um clareador, ou seja, um dispositivo tubular aquecido que apresenta uma superfície de troca suficiente para evitar a cristalização do produto. Durante essa operação, a água residual contida no fluxo de matéria é vaporizada. O vapor e o fluxo líquido são separados em seguida em um separador gás-líquido. A policondensação continua em fase fundida à pressão atmosférica ou reduzida, de modo a atingir o grau de adiantamento desejado.

São conhecidos outros processos, durante os quais a policondensação é efetuada em fase fundida em reator tubular, que apresenta uma relação de comprimento/diâmetro importante. O fluxo reacional se escoa com grande velocidade, ocupando toda a seção do reator. O regime hidrodinâmico desse reator é tal que o vapor de água proveniente da reação é misturado ao fluxo de matéria, por exemplo, em forma de bolhas. A velocidade, a composição, a pressão e a temperatura da fase gasosa de vapor de água variam ao longo do reator. A superfície de troca entre o meio reacional e o fluído portador de calor é importante, uma vez que favorece as trocas de calor. Os tempos de permanência são geralmente mais curtos que nos processos descritos anteriormente.

Os reatores tubulares são, geralmente, serpentinas compreendidas em um recinto que compreendem um fluido portador de calor ou compreendidas em um invólucro duplo de circulação de fluido portador de calor. Essas instalações apresentam a vantagem de serem muito compactas.

Os processos de fabricação de poliamida em reator tubular estão descritos nos documentos FR 1505307, FR 1352650, FR 1520190. Nos processos descritos, injeta-se um fluxo de uma solução de sal N a uma pressão da ordem de 1 a 5 MPa, em uma serpentina cujo diâmetro aumenta progressivamente.

O fluxo de matéria fundida sofre uma policondensação, liberando vapor de água. Ele sofre ao longo do reator uma distensão progressiva, por perda de carga.

A poliamida sai da serpentina à pressão atmosférica, com um grau de progresso de polimerização elevado e, portanto uma viscosidade fundida elevada e suficiente para assegurar seu aumento em massa em uma etapa final de acabamento. Esses processos apresentam a vantagem de utilizar instalações muito compactas e de operação muito fácil.

Eles apresentam, todavia, inconvenientes. Na extremidade da serpentina, a velocidade de escoamento da poliamida é baixa e a do vapor de água é forte. O regime de escoamento pode ser anulado, com um fluxo de vapor muito rápido no centro e um fluxo lento de poliamida fundida muito viscoso na periferia. Por acúmulo ao longo do tempo, formam-se depósitos sólidos de poliamida degradada nas paredes. Esses depósitos são suscetíveis de se destacarem bruscamente, alternado assim a qualidade final da poliamida. Eles modificam ainda os escoamentos e, portanto o curso do processo. Tornam necessária uma limpeza freqüente das instalações e, portanto, uma parada da produção e uma desmontagem que provocam custos elevados de manutenção. Além disso, esses processos são pouco flexíveis. De fato, seu curso (pressão, temperatura, progresso) está diretamente ligado à geometria das instalações. Uma modificação das vazões em função das necessidades de produção modifica os regimes de escoamento e de troca de calor. Em particular, para uma geometria dada, quando a vazão diminui, o regime de escoamento tem a tendência de favorecer os depósitos.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

A presente invenção propõe um processo contínuo de fabricação da poliamida, em particular em um reator tubular, melhorado. Ele utiliza uma instalação compacta. É flexível e fácil de conduzir.

Para esse fim, a presente invenção propõe um processo de fabricação contínua de uma poliamida que compreende pelo menos as seguintes etapas:

- Etapa 1: Policondensação em um reator de um fluxo de líquido que compreende os monômeros, a uma pressão P1 superior à pressão atmosférica, e o fluxo de matéria na saída do reator é constituído de uma fase de vapor que compreende pelo menos o vapor de água e uma fase líquida que compreende pelo menos o produto de policondensação

- Etapa 2: Alimentação do fluxo de matéria em um recinto, evacuação ao nível do recinto de pelo menos uma parte da fase de vapor e recuperação de pelo menos a fase líquida que compreende pelo menos o produto de policondensação, em que a pressão P2 no recinto é regulada para um valor prefixado tal que seja superior à pressão atmosférica, e que o tempo de permanência da fase líquida no recinto seja inferior a 5 minutos, de preferência, inferior a 1 minuto

- Etapa 3: Distensão de pelo menos a fase líquida que compreende pelo menos o fluxo do produto de policondensação, recuperada na etapa 2.

O processo de fabricação de acordo com a presente invenção é um processo de fabricação de poliamidas do tipo das que são obtidas a partir de ácidos dicarboxílicos e de diaminas e/ou do tipo das que são obtidas por policondensação a partir de lactamas e/ou aminoácidos.

Os monômeros lactamas ou aminoácidos podem, por exemplo, ser escolhidos entre a caprolactama, o ácido 6-aminohexanóico, o ácido 5-aminopentanóico, o ácido 7-amino-heptanóico, o ácido aminoundecanóico, a dodecanolactama. A lactama preferida é a caprolactama.

Os monômeros ácidos dicarboxílicos podem, por exemplo, ser escolhidos entre o ácido glutárico, o ácido adípico, o ácido subérico, o ácido

sebácico, o ácido dodecanóico; o ácido 1,2-ou 1,3-ciclo-hexano dicarboxílico; o ácido 1,2-ou 1,3-fenileno diacético; o ácido 1 ,2-ou 1,3-ciclo-hexano diacético; o ácido isoftálico; o ácido tereftálico; o ácido 4,4'-benzofenona dicarboxílico; o ácido 2,5-naftaleno dicarboxílico; e o ácido p-t-butil isoftálico. O ácido dicarboxílico preferido é o ácido adípico.

Os monômeros diaminas podem, por exemplo, ser escolhidos entre a hexametileno diamina; a butano diamina; a 2-metil pentametileno diamina; a 2-metil hexametileno diamina; a 3-metil hexametileno diamina; a 2,5-dimetil hexametileno diamina; a 2,2-dimetilpentametileno diamina; a nonano diamina; a 5-metilnonana diamina; a dodecametileno diamina; a 2,2,4-e 2,4,4-trimetil hexametileno diamina; a 2,2,7,7-tetrametil octametileno diamina; a meta-xilileno diamina; a paraxilileno diamina; a isoforona diamina; o diaminodiciclo-hexil metano e as diaminas alifáticas com C2 -C16 que podem ser substituídas por um ou mais grupos alquilas. A di amina p referida é a hexametileno diamina.

Trata-se de um processo de fabricação contínua, e as transformações são efetuadas sobre fluxos de matéria. Os fluxos de matéria sofrem transformações no decorrer das diferentes etapas, efetuadas em uma ou mais instalações. O processo compreende pelo menos as três etapas sucessivas descritas acima. Ele pode evidentemente comportar outras a montante ou a jusante, ou mesmo entre essas etapas.

A principal transformação operada durante a realização do processo é geralmente a policondensação de um ácido dicarboxílico com uma diamina ou de uma lactama e/ou aminoácido. Essa transformação é bem conhecida do técnico no assunto, por exemplo, para a fabricação de poliamida 66 a partir de ácido adípico e de hexametileno diamina, ou para a fabricação de poliamida 6 a partir de caprolactama. Essa policondensação libera geralmente água, na forma de vapor.

Define-se o grau de progresso da policondensação da seguinte maneira:

Grau de progresso (%) = [(número de mols de unidades amida formadas)/(número de mols de funções reativas iniciais)]*100

O número de mols de funções reativas iniciais em falta é:

- seja o número de mols de funções ácidos carboxílicos provenientes dos monômeros presentes inicialmente no meio reacional, se as funções reativas em falta inicialmente nesse meio forem às funções ácidos carboxílicos (em relação às funções aminas),

- seja o número de mols de funções aminas provenientes dos monômeros presentes inicialmente no meio reacional, se as funções reativas em falta inicialmente nesse meio forem as funções aminas (em relação às funções ácidos carboxílicos).

De acordo com o grau de progresso da policondensação, o produto obtido pode ser qualificado de aminado, de oligômero de poliamida, de pré-polímero de poliamida ou de poliamida.

A policondensação é, de preferência, efetuada principalmente durante a etapa 1. É durante essa etapa que o grau de progresso aumenta mais. A policondensação pode, porém, continuar durante as etapas 2 ou 3, ou durante as etapas ulteriores.

O grau de progresso da policondensação no final da etapa 3 é vantajosamente superior a 60%, de preferência, superior a 90 %.

A temperatura durante a etapa 1 é tal que não haja solidificação do fluxo de matéria.

A policondensação requer um aporte de calor, pois a temperatura de alimentação é geralmente muito inferior à temperatura de fusão do polímero final. As instalações utilizadas para a realização do processo compreendem, portanto, meio de aporte de calor, com a finalidade de manter o meio reacional

na temperatura suficiente para evitar o aparecimento de uma fase sólida. Elas compreendem ainda todos os meios que possam ser necessários para sua realização, como bombas, meios de análise, de controle, válvulas, meios de introdução de armazenamento de fluxo de matéria, misturadores estáticos.

Para a realização da etapa 1 de policondensação, introduz-se no reator um fluxo líquido que compreende os monômeros da poliamida a ser preparada. Para preparar uma poliamida de tipo PA66, os monômeros são ácidos dicarboxílicos e diaminas. Para preparar uma poliamida de tipo PA6, os monômeros são lactamas e/ou aminoácidos. Esses compostos constituem os monômeros principais. Pode se tratar se uma solução aquosa. O ácido e a diamina estão vantajosamente em proporções sensivelmente estequiométrico, no caso da preparação de poliamida de tipo PA66.

O ácido dicarboxílico é, de preferência, o ácido adípico e a diamina é de preferência a hexametileno diamina. O fluxo pode compreender outros monômeros, tais como outros ácidos dicarboxílicos ou outras diaminas, ou aminoácidos ou lactamas, tal como a caprolactama.

A lactama é, de preferência, a caprolactama. O fluxo pode compreender outros monômeros, tais como outras lactamas e/ou aminoácidos, ou ácidos dicarboxílicos ou diaminas, tais como a hexametileno diamina ou o ácido adípico.

Para a preparação de poliamida de tipo PA66, o fluxo alimentado é de preferência um fluxo de uma solução aquosa de sal N, que compreende ácido adípico ou uma de suas formas iônicas e hexametileno diamina ou uma de suas formas iônicas, em proporções sensivelmente estequiométricas. Para a preparação de poliamida de tipo PA6, o fluxo alimentado é de preferência constituído de uma mistura de caprolactama e de água. O fluxo alimentado compreende vantajosamente 50 a 100% em peso de monômeros, por exemplo ele compreende de preferência 50 a 80% de sal N no caso da produção de

PA66.

Essa solução pode, por exemplo, ser obtida por dissolução de um sal sólido ou por dissolução do ácido e da diamina com um controle da estequiometria com um meio apropriado, por exemplo, uma análise pH-métrica ou no infravermelho próximo. A solução pode ter sofrido uma operação de pré-aquecimento antes da introdução no reator. A solução pode ter sofrido uma operação de concentração, por evaporação de água, e/ou de pré-aquecimento antes da introdução no reator.

O fluxo que compreende o ácido dicarboxílico e a diamina pode também ser obtido par aquecimento do sal sólido ou do ácido e da diamina.

O fluxo que compreende os monômeros é alimentado no reator a uma pressão superior à pressão atmosférica, e a uma temperatura tal que o fluxo seja líquido.

O fluxo que compreende os monômeros é alimentado no reator. O fluxo de matéria escoa (flui) no reator. Durante o progresso do fluxo no reator, em particular no reator tubular, ocorre uma policondensação entre a diamina e o diácido para formar cadeias de poliamida, com formação de água da qual uma parte pode se vaporizar.

O fluxo de matéria, antes da saída do reator pode ser constituído unicamente de uma fase líquida que compreende o produto de policondensação e água dissolvida. Nesse caso, uma fase é produzida, compreendendo água que se vaporizou a partir da fase líquida, por exemplo utilizando uma válvula um pouco antes da saída do reator.

O fluxo de matéria na saída do reator contém uma fase líquida que compreende pelo menos o produto de policondensação em forma fundida e eventualmente água dissolvida, e uma fase de vapor que compreende pelo menos vapor de água. O regime hidrodinâmico no reator vai depender do arranjo escolhido e das condições operatórias, e a fase gasosa que

compreende vapor de água e a fase líquida podem ou não ser misturadas. Trata-se então de um escoamento gás-líquido. As duas fases escoam-se em co-corrente no reator.

O reator é mantido a uma temperatura suficiente para que a policondensação ocorra. Pode-se vantajosamente alimentar o reator com um fluxo pré-aquecido, cuja temperatura está próxima temperatura de início de policondensação.

A pressão P1 no reator está geralmente compreendida entre 0,5 e 3,5 MPa, e a temperatura entre 180 e 320 °C.

De acordo com um modo de realização particular do processo da presente invenção, na etapa 1 alimenta-se o fluxo de líquido a uma pressão P'1 superior à pressão atmosférica, e o fluxo de matéria na saída do reator está a uma pressão P"1 inferior à pressão de alimentação P'1 e superior à pressão atmosférica.

A pressão de alimentação P'1 do fluxo no reator é vantajosamente superior a 1 MPa, de preferência superior a 1,5 MPa, mais preferencialmente ainda superior a 1,8 MPa ou mesmo 3,0 MPa, por exemplo se a vazão de produção for elevada.

O reator é, de preferência, um reator tubular. Ele apresenta vantajosamente uma relação comprimento para o diâmetro superior a 100. Ela é de preferência superior a 500. No reator, a velocidade superficial da fase líquida é de preferência superior a 0,1 m/segundo. A velocidade é definida pela relação entre a vazão volúmica da fase líquida e a seção do escoamento do fluxo de matéria. O tempo de permanência da fase líquida no reator é vantajosamente superior a 1 minuto, de preferência superior a 5 min. Ele não ultrapassa de preferência 60 minutos.

O grau de progresso da policondensação na saída do reator é vantajosamente superior a 60%, de preferência, superior a 90%. O

comprimento, o diâmetro do reator tubular e a velocidade do fluxo podem ser adaptados e controlados para obter o grau de progresso desejado.

A pressão no reator de policondensação diminui geralmente por perda de carga da entrada para a saída do reator. A pressão de saída P"1 é todavia superior à pressão atmosférica. Ela é vantajosamente superior a 0,5 MPa, de preferência superior a 1,0 MPa.

De acordo com um modo de realização preferido da presente invenção, o reator tubular é uma serpentina de relação comprimento para o diâmetro superior a 500. O comprimento da serpentina é de preferência superior a 200 m. O diâmetro interno é de preferência inferior a 200 mm.

A serpentina pode compreender várias partes de diâmetros diferentes, e o diâmetro aumenta progressivamente ou de maneira seqüenciada da entrada para a saída do reator. Esse dispositivo permite diminuir a pressão de modo controlado e progressivo e também de diminuir globalmente a diferença de pressão entre a pressão de entrada e a pressão de saída do reator. A relação comprimento/diâmetro do reator quando ele compreende várias partes de diâmetro diferente é vantajosamente superior a 10, de preferência superior a 500.

O reator tubular está geralmente situado em um recinto ou um invólucro duplo que compreende um fluido portador de calor. O fluido portador de calor é por exemplo o Therminol VP-1®. Quando o fluido portador de calor estiver na forma de vapor, ele é mantido nessa forma por meio de um reboiler. O reator é por exemplo uma serpentina helicoidal situada em um recinto assim aquecido.

De acordo com a presente invenção, a fase líquida que compreende o produto de policondensação e a fase de vapor que compreende vapor de água na saída do reator são alimentadas em um dispositivo destinado a evacuar pelo menos uma parte do vapor de água.

A fase líquida que compreende o produto de policondensação se dirigirá para o fundo do recinto e a fase de vapor ocupará a parte superior. A pressão P2 no recinto é superior à pressão atmosférica. Ela está, de preferência, compreendida entre 0,5 e 2,5 MPa. A pressão P2 é inferior ou igual à pressão P"1.

O dispositivo de evacuação compreende um meio para evacuar a fase de vapor e um meio de recuperação da fase líquida que compreende o produto de policondensação, na forma fundida.

A pressão P2 no recinto pode ser regulada pela vazão de evacuação da fase de vapor. Para aumentar a pressão pode-se, por exemplo, diminuir o grau de abertura da válvula de evacuação da fase de vapor.

A pressão P2 no recinto é vantajosamente regulada de modo que não haja retenção da fase líquida no recinto. É preferível que o tempo de permanência da fase líquida no recinto de evacuação seja reduzido ao mínimo, e mesmo que ele seja quase nulo (ou seja, inferior a alguns segundos e mesmo alguns décimos de segundos, ou da ordem de alguns segundos e mesmo alguns décimos de segundos). O tempo de permanência da fase líquida no recinto equivale a um tempo de passagem dessa fase líquida no recinto.

De acordo com um modo de realização preferencial, o fluxo de vapor evacuado, e, portanto também a pressão no recinto, estão subordinados a uma detecção de nível de líquido no recinto em que é efetuada a evacuação, mais particularmente na parte do recinto destinada à recuperação da fase líquida. Um nível prefixado da fase líquida na parte do recinto destinada à recuperação da fase líquida, por exemplo uma altura de líquido nessa parte de recinto, é escolhido. Quando o nível de líquido ultrapassar o nível prefixado, atua-se sobre uma válvula de evacuação da fase de vapor a fim de limitar o fluxo de fase de vapor evacuado e aumentar assim a pressão no recinto. O

aumento da pressão favorece o escoamento da fase líquida que compreende o produto de policondensação no dispositivo de distensão da etapa 3, o que tem por efeito reduzir o nível de líquido no recinto. O nível prefixado é vantajosamente escolhido de tal forma que a quantidade de fase líquida no recinto de evacuação seja mínima. Por exemplo, se o nível prefixado for uma altura de líquido dada na parte do recinto destinada à recuperação da fase líquida, essa altura prefixada será de preferência escolhida a menor possível. É possível, se esse nível for ajustado a um valor suficientemente baixo, que uma parte da fase de vapor que provém do recinto acompanhe a fase líquida no dispositivo da etapa 3.

Um método que pode ser usado para determinar o tempo de permanência da fase líquida no recinto consiste em injetar um marcador a montante do recinto, em recuperá-lo a jusante do recinto, e em medir o tempo entre a injeção e a recuperação do marcador. O marcador é uma substância inerte que não tem interação química ou física com o meio reacional. Esse método é conhecido do técnico no assunto e está descrito em particular na obra « Génie de la réaction chimique », Daniel Schweich, Ed.Technique e Documentation, 2001 , p.137-141 . O tempo de permanência da fase líquida no recinto pode igualmente ser determinado, no caso de existir um controle do nível de líquido na parte do recinto destinada à recuperação da fase líquida, pela relação entre p volume dessa parte do recinto e a vazão volúmica de líquido.

O dispositivo de evacuação é de preferência um dispositivo de tipo ciclone. Tal dispositivo é conhecido do técnico no assunto. Ele compreende uma parte cilíndrica na qual é alimentado tangencialmente o fluxo de matéria proveniente da etapa 1, uma parte cônica destinada à recuperação da fase líquida que compreende o produto de policondensação, e um dispositivo de evacuação da fase de vapor. Na parte cônica, o fluxo de matéria forma um

filme sobre as paredes do ciclone. De acordo com um modo prático, o ciclone é dotado de meios de mensuração do nível do produto líquido de policondensação recuperado, mesure à qual está subordinada a pressão de funcionamento do ciclone. Quando um nível prefixado é ultrapassado, aumenta-se então a pressão no ciclone reduzindo a vazão de evacuação da fase de vapor. O ciclone pode ser aquecido par um fluido portador de calor.

Durante a etapa 3, o fluxo de produto de policondensação proveniente da etapa 2 sofre uma distensão não adiabática, para atingir uma pressão geralmente próxima da pressão atmosférica. Essa distensão é, de preferência, efetuada por perda de carga em um dispositivo tubular aquecido e dimensionado de modo que o escoamento gere uma perda de carga sensivelmente igual à diferença entre a pressão de funcionamento desejada para o recinto da etapa 2 e a pressão atmosférica. Esse dispositivo tubular está vantajosamente situado em um recinto que compreende um fluido portador de calor. O dispositivo de distensão pode ser uma serpentina helicoidal constituída, se for o caso, de várias seções. Pode-se tratar do mesmo recinto que àquele que compreende o reator tubular. Essa disposição apresenta a vantagem de ser muito compacta.

É possível que o grau de progresso da policondensação aumente durante essa etapa.

O fluxo no final da etapa 3 apresenta vantajosamente um grau de progresso da policondensação superior a 90 %.

O produto de policondensação proveniente da etapa 3 é um polímero ou pré-polímero fundido. Ele pode compreender uma fase de vapor essencialmente constituída de vapor de água, suscetível de ter sido formada e/ou vaporizada no decorrer da fase de distensão.

Esse produto pode ser submetido a etapas de separação de fase de vapor e de acabamento a fim de atingir o grau de policondensação

desejado. S separação da fase de vapor pode, por exemplo, ser realizada em um dispositivo de tipo ciclone. Tais dispositivos são conhecidos.

O acabamento consiste em manter o produto de policondensação no estado fundido, sob uma pressão próxima da pressão atmosférica ou sob pressão reduzida, durante um tempo suficiente para atingir o grau de progresso desejado. Essa operação é conhecida do técnico no assunto. A temperatura da etapa de acabamento é vantajosamente superior ou igual a 200 °C e em todos os casos superior à temperatura de solidificação do polímero. O tempo de permanência no dispositivo de acabamento é de preferência superior ou igual a 5 minutos.

O fluxo de líquido proveniente da etapa 3 ou da etapa de acabamento pode igualmente ser submetido a uma etapa de pós-condensação na fase sólida. Essa etapa é conhecida do técnico no assunto e permite aumentar o grau de policondensação para um valor desejado.

A poliamida obtida no fim da etapa de acabamento pode resfriada e modelada em forma de granulados. Ela apresenta, de preferência, após a etapa de acabamento ou de pós-condensação na fase sólida um grau de progresso de policondensação superior a 99%.

De acordo com uma variante particular da presente invenção, o processo comporta várias etapas sucessivas de policondensação / evacuação da fase líquida e da fase de vapor, que antecedem a etapa de distensão à pressão próxima da pressão atmosférica. De acordo com um modo de realização particular da presente invenção, o processo compreende, entre as etapas 2 e 3, pelo menos uma série de etapas sucessivas de policondensação i e de evacuação j análogas respectivamente às etapas 1 e 2 a partir da fase líquida proveniente da etapa 2, e as pressões no reator tubular de policondensação da etapa i e no recinto de evacuação da etapa j são superiores à pressão atmosférica, e a pressão P'i de entrada no reator tubular

de policondensação da etapa i é superior à pressão P"i de saída desse reator. As etapas i e j podem ser repetidas pelo menos duas vezes, e o fluxo de alimentação da etapa de policondensação i+1 é proveniente da etapa de evacuação j. A pressão Pj é inferior ou igual à pressão P"i. Na prática, vários reatores tubulares de policondensação e vários dispositivos de evacuação tais como ciclones descritos acima são montados em série. De preferência, eles estão situados em um mesmo recinto que compreende um fluido portador de calor. Os parâmetros, em particular de pressão, temperatura, tempo de permanência, geometria nos diferentes reatores de policondensação são escolhidos em função do grau de policondensação desejado na saída de cada etapa de policondensação e do grau de policondensação final desejado. Cada dispositivo de evacuação tal como um ciclone é utilizado a uma pressão superior à pressão atmosférica, e a pressão no interior de cada ciclone é regulada de modo que não haja ou que haja pouca retenção da fase líquida no recinto de evacuação, por exemplo por meio da subordinação da vazão de fase de vapor evacuada a um nível prefixado de líquido presente no recinto de evacuação.

A poliamida obtida pelo processo da presente invenção em forma fundida pode ser diretamente modelada ou ser extrudada e granulada, para uma modelagem ulterior após a fusão.

A poliamida pode ser usada para um grande número de aplicações, em particular para a fabricação de fios, fibras ou filamentos, ou para modelagens em forma de artigos por moldagem de injeção, extrusão. Ela pode, em particular, ser usada em composições de técnicas plásticas.

O processo da presente invenção apresenta numerosas vantagens. Trata-se de um processo contínuo que permite a obtenção de um produto uniforme, de um lado, e uma grande flexibilidade da vazão de funcionamento – por regulagem de evacuação da fase de vapor ao nível do

dispositivo de evacuação – limitando ao mesmo tempo o entupimento da instalação por resíduos sólidos de polímero degradado. Esse processo minimiza o número de máquinas giratórias que precisam ser usadas (por exemplo, o número de bombas) bem como a poluição pelos compostos orgânicos contidos nos efluentes (por exemplo, a hexametileno diamina presente na fase de vapor). Além disso, a fase gasosa sob pressão evacuada ao nível do dispositivo de evacuação, essencialmente constituída de vapor de água, pode facilmente recuperada e reutilizada como fonte de energia, por exemplo, para o aquecimento do fluxo de alimentação com monômeros.

Detalhes ou vantagens adicionais da presente invenção aparecerão mais claramente nos exemplos dados a seguir.

Índice de viscosidade: medido no ácido fórmico 90% de acordo com a norma ISO 307:2003.

EXEMPLO

Alimentam-se 1157 kg/h de uma solução aquosa que contém 70% em peso de adipato de hexametileno diamônio a 150°C, em um tubo de aço inoxidável enrolado em espirais situado em um recinto cilíndrico de 1 m de diâmetro e 4 m de altura, aquecido por um fluido térmico 280°C. Esse tubo de 40,9 mm de diâmetro interno e 440 metros de comprimento conduz o fluxo reacional para um separador de tipo ciclone igualmente aquecido por um fluido térmico a 280°C. O fluxo que sai do tubo e entra no separador é constituído de uma solução aquosa de pré-polímero com um índice de viscosidade aproximadamente igual a 30 mL/g e de uma fase de vapor composta predominantemente de água.

A duração da reação no tubo é de aproximadamente 15 minutos e a pressão na entrada do tubo é igual a 2,6 MPa. A pressão no separador é regulada a 1,9 MPa por meio de uma válvula de distensão que permite eliminar uma parte da fase de vapor à altura de 346 kg/h. O fluxo restante constituído

pela fase líquida e pelo remanescente de fase de vapor é evacuado em um dispositivo de distensão constit uído por uma série de tubos enrolados em espirais, também integrado no recinto aquecido e que permite distender o meio até uma pressão próxima da pressão atmosférica. Essa série de tubos consiste em um primeiro enrolamento de 163 metros de comprimento e de 32,5 mm de diâmetro interno seguido de um segundo enrolamento de 27 metros de comprimento e de 36,6 mm de diâmetro interno. A duração da etapa de distensão é de aproximadamente 4 minutos. Obtém-se uma fase de vapor e um pré-polímero líquido com um índice de viscosidade de 47 mL/g.

Essa mistura reacional é introduzida temperatura próxima de 280^{9}C em um finalizador vertical que funciona a uma pressão próxima da pressão atmosférica e dotado de uma saída para a fase de vapor. Retira-se desse finalizador um polímero com um índice de viscosidade igual a 131 mL/g a uma vazão de 698 kg/h.

REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO DE FABRICAÇÃO CONTÍNUA DE UMA POLIAMIDA, caracterizado pelo fato de que compreende pelo menos as seguintes etapas:

- Etapa 1: Policondensação em um reator de um fluxo de líquido que compreende os monômeros a uma pressão P1 superior à pressão atmosférica, e o fluxo de matéria na saída do reator é constituído de uma fase de vapor que compreende pelo menos o vapor de água e de uma fase líquida que compreende pelo menos o produto de policondensação

- Etapa 2: Alimentação do fluxo de matéria em um recinto, evacuação ao nível do recinto de pelo menos uma parte da fase de vapor e recuperação de pelo menos a fase líquida que compreende pelo menos o produto de policondensação, em que a pressão P2 no recinto é regulada para um valor prefixado tal que seja superior à pressão atmosférica e que o tempo de permanência da fase líquida no recinto seja inferior a 5 minutos, de preferência, inferior a 1 minuto

- Etapa 3: Distensão de pelo menos a fase líquida que compreende pelo menos o fluxo do produto de policondensação, recuperada na etapa 2.

2. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que na etapa 1 o fluxo de líquido é alimentado a uma pressão P'1 superior à pressão atmosférica, e o fluxo de matéria na saída do reator está a uma pressão P"1 inferior à pressão de alimentação P'1 e superior à pressão atmosférica.

3. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que na etapa 2 a pressão P2 no recinto é regulada para um valor prefixado tal que não haja retenção da fase líquida no recinto.

4. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 3,

caracterizado pelo fato de que o reator é um reator tubular.

5. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que os monômeros são um ácido dicarboxílico e uma diamina.

6. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que a poliamida é uma poliamida 66 ou uma copoliamida cuja maior parte das unidades de repetição representa unidades poliamida 66, sendo que o ácido dicarboxílico é o ácido adípico e a diamina é a hexametileno diamina.

7. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que os monômeros são uma lactama e/ou um aminoácido.

8. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que a poliamida é uma poliamida 6 ou uma copoliamida cuja maior parte das unidades de repetição representa unidades poliamida 6, sendo que a lactama é a caprolactama e/ou o aminoácido é o ácido aminohexanóico.

9. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que o fluxo de líquido compreende os monômeros em uma solução aquosa.

10. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que o fluxo de líquido compreende entre 50% e 100% em peso de monômeros.

11. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que o fluxo alimentado no reator tubular está a uma pressão P'1 superior a 1 Mpa, de preferência, superior ou igual a 1,5 Mpa.

12. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de que o fluxo de matéria na saída do reator tubular

está a uma pressão P"1 superior a 0,5 Mpa, de preferência, superior ou igual a 1 Mpa e a uma temperatura superior a 200°C.

13. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de que o grau de progresso da policondensação na saída do reator é superior a 90% para uma poliamida 66.

14. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo fato de que o tempo de permanência da fase líquida no reator é superior a 5 minutos.

15. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 14, caracterizado pelo fato de que o reator tubular compreende um ou mais segmentos de diâmetros diferentes, cuja relação entre comprimento/diâmetro é superior a 100, de preferência superior a 500.

16. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 15, caracterizado pelo fato de que o reator tubular comporta vários segmentos cujo diâmetro aumenta da entrada para a saída do reator.

17. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 16, caracterizado pelo fato de que a velocidade superficial da fase líquida no reator é superior a 0,1 m/s.

18. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 17, caracterizado pelo fato de que o reator está situado em um recinto ou em um invólucro duplo que compreende um fluido portador de calor.

19. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 18, caracterizado pelo fato de que a pressão P2 no recinto onde é efetuada a evacuação, é regulada para um valor prefixado tal que P2 esteja compreendida entre 0,5 e 2,5 Mpa.

20. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 19, caracterizado pelo fato de que a vazão de fase de vapor evacuada está subordinada a uma detecção de nível da fase líquida no recinto em que é

efetuada a evacuação, mais particularmente, na parte do recinto destinada à recuperação da fase líquida, e a vazão de evacuação da fase de vapor é diminuída quando um nível prefixado é ultrapassado.

21. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 20, caracterizado pelo fato de que a evacuação é efetuada em um dispositivo do tipo ciclone, que compreende uma parte cilíndrica na qual é alimentado fluxo de matéria, e uma parte cônica destinada à recuperação da fase líquida do produto de policondensação, e um dispositivo de evacuação da fase de vapor.

22. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 21, caracterizado pelo fato de que a distensão de pelo menos a fase líquida, que compreende pelo menos o fluxo de produto de policondensação, é realizada em um dispositivo tubular que compreende eventualmente vários segmentos de seções constantes.

23. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de que o dispositivo tubular de distensão está situado em um recinto ou em um invólucro duplo que compreende um fluido portador de calor.

24. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de que um gerador de fluido térmico em forma de vapor está presente no recinto.

25. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 24, caracterizado pelo fato de que o grau de progresso da policondensação do fluxo de produto proveniente da etapa 3 é, de preferência, superior a 90% para uma poliamida 66.

26. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 25, caracterizado pelo fato de que a etapa 3 é seguida de uma etapa de acabamento da policondensação na fase fundida, ou de uma pós-condensação em fase sólida.

27. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de que a etapa de acabamento ou de pós-condensação na fase sólida é antecedida por uma etapa de separação da fase de vapor, compreendida no fluxo que sai da etapa de distensão.

28. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 26 ou 27, caracterizado pelo fato de que o dispositivo de acabamento é aquecido por um fluido portador de calor.

29. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 28, caracterizado pelo fato de que compreende, entre as etapas 2 e 3, pelo menos uma série de etapas sucessivas de policondensação (i) e de evacuação (j) análogas, respectivamente às etapas 1 e 2, a partir da fase líquida proveniente da etapa 2, e as pressões no reator tubular de policondensação da etapa (i) e no recinto de evacuação da etapa (j) são superiores à pressão atmosférica, e a pressão P'i de entrada no reator tubular de policondensação da etapa (i) é superior à pressão P''i de saída desse reator.

RESUMO

"PROCESSO DE FABRICAÇÃO CONTÍNUA DE UMA POLIAMIDA"

A presente invenção é um processo de fabricação de poliamida do tipo das obtidas por policondensação a partir de diácidos e de diaminas e/ou do tipo das obtidas por policondensação a partir de lactamas e/ou aminoácidos. O processo é perfeitamente apropriado para a fabricação de poli-hexametileno adipamida.