

Procédé de préparation de polyamide par extrusion réactive et extrudeuse adaptée pour la mise en œuvre d'un tel procédé

La présente invention concerne le domaine technique de la production de polyamide. En particulier, l'invention concerne un procédé de préparation par
5 polycondensation d'un polymère polyamide par extrusion réactive et les extrudeuses adaptées pour la mise en œuvre d'un tel procédé.

Les polyamides sont, le plus souvent, préparés par polycondensation d'une diamine et d'un diacide. De telles réactions de polycondensation sont classiquement réalisées dans un réacteur avec un procédé continu ou
10 discontinu. Lors de la préparation de polyamides, la première étape consiste en la formation d'un sel à partir des monomères diacide et diamine. Ce sel, classiquement nommé sel de nylon, en solution aqueuse ou non, est introduit dans un réacteur et chauffé sous pression jusqu'à obtention d'un mélange de viscosité suffisante. L'eau introduite au départ et formée au cours de la
15 réaction est éliminée par une mise sous pression réduite du réacteur. En sortie de réacteur, la viscosité du polymère est en général insuffisante et une étape supplémentaire est nécessaire pour obtenir des polyamides de grade extrusion notamment. Cette étape consiste en une étape de traitement thermique, également nommé recuit, qui correspond à une post-
20 condensation en phase solide. Cette dernière étape peut se faire en réacteur à haute température sous pression réduite ou en présence d'un gaz inerte, ou encore en extrudeuse de façon continue.

De tels procédés nécessitent, non seulement des temps de réaction élevés (de l'ordre de une à plusieurs heures), mais également le transfert de
25 la matière au cours des différentes étapes du procédé : synthèse du sel, polycondensation en réacteur et post condensation en phase solide.

Différentes variantes de tels procédés ou tentatives d'amélioration ont été proposées dans la littérature.

Tout d'abord, on peut citer des procédés utilisant l'extrusion qui
30 permettent l'obtention de polyamides de hautes masses molaires en partant de pré-polymères. Les pré-polymères sont synthétisés selon un ou plusieurs procédés conventionnels en réacteur, puis une post-condensation est réalisée

dans une extrudeuse sous pression réduite. Les polyamides décrits dans ce cas sont généralement des polyamides semi-aromatiques ou aromatiques dont la préparation est moins aisée que les polyamides aliphatiques. L'évolution des masses molaires est typiquement mesurée par une
5 augmentation de la viscosité en solution des polyamides (viscosités réduite, relative ou inhérente). Pour illustrer de tels procédés, on peut citer les documents brevet suivants :

- La demande de brevet EP 0410649 décrit un procédé de préparation de polyamide semi-aromatique dans lequel un pré-polymère de
10 polyamide semi aromatique terminé acide carboxylique de masse 5000 g/mol (viscosité inhérente de 0,25-0,35 dl/g) est introduit dans une extrudeuse avec une solution aqueuse de diamine en quantité stœchiométrique. En présence d'un gaz Inerte, sous pression réduite, le traitement en extrudeuse permet d'augmenter la masse molaire du produit jusqu'à une viscosité
15 inhérente de 0,3-1,2 dl/g.

- La demande de brevet JP 7228693 décrit la préparation d'un polyamide semi aromatique avec des unités téréphtaliques, en trois étapes. Lors d'une première étape, un oligomère est formé en réacteur, puis il est post-condensé en phase solide dans une seconde étape. A la fin de cette
20 étape, sa viscosité inhérente est supérieure à 0,3 dL/g. Ce pré-polymère est ensuite post-condensé en extrudeuse à une température supérieure au point de fusion du polyamide, pour obtenir un polyamide de viscosité inhérente supérieure à 0,8 dl/g.

- Dans la demande de brevet JP 4337323, une résine polyamide de
25 viscosité relative de 1,5 à 2,5 formée à partir d'hexaméthylène adipamide, hexaméthylène téréphtalamide et hexaméthylène isophtalamide en réacteur est dans une deuxième étape post-condensée en extrudeuse avec un catalyseur acide comme l'acide phosphorique ou l'acide pyrophosphorique.

- Dans le brevet US 4,760,129, un polyamide 6-6 de haute viscosité
30 (viscosité relative entre 4 et 6) est préparé en extrudeuse à partir d'un pré-polymère de viscosité relative de 2,5 à 2,7. La matière traverse successivement une série de zones de mise sous pression par introduction

d'un flux de vapeur d'eau et de zones de dépression par application d'une pression réduite. Les zones de dépression correspondent à une pression de plus en plus faible de 500 à 50 mBar.

- Dans le brevet DE 4329676, la polycondensation d'un copolyamide aromatique à partir de hexaméthylènediamine, d'acide isophtalique et d'acide téréphtalique, de viscosité relative en solution de 1,1, est achevée dans une extrudeuse comportant plusieurs zones de dégazage sous une pression réduite de 10-25 mbar. Le polyamide obtenu a un indice de viscosité relative en solution de 1,46.

- Dans la demande de brevet WO 93/14145, un polyamide aromatique, le polydodécane téréphtalamide ou des copolymères dérivés sont préparés en deux étapes : une première étape en réacteur qui conduit à la formation d'un pré-polymère de viscosité réduite de 0,1 à 0,4 dl/g, puis une deuxième étape en extrudeuse mono-vis permettant d'augmenter la viscosité réduite à au moins 0,5 dL/g.

- Dans le brevet US 3,040,005 un polyamide (PA 6-6) de haute masse molaire (39000 g/mol) est obtenu à partir d'un pré-polymère de 17000 g/mol (viscosité inhérente de 1,05-1,2 dl/g) avec un passage dans une extrudeuse sous pression réduite en présence d'un gaz inerte.

- Dans la demande de brevet WO 99/61509, un polyamide téréphtalique (PA 6-T) contenant au moins 55 % d'unités téréphtaliques est synthétisé en extrudeuse sous pression réduite, à partir d'un oligomère PA6T de viscosité inhérente inférieure à 0,3 dL/g et d'un oligomère PA6T contenant jusqu'à 50 % d'unités téréphtaliques de viscosité inhérente d'au moins 0,9 dl/g. Le polyamide final contient ainsi au moins 55 % d'unités téréphtaliques.

Ces différents procédés reposent tous sur l'optimisation de l'étape de post-condensation. Tous nécessitent l'introduction dans l'extrudeuse utilisée d'un pré-polymère de viscosité suffisante qu'il est nécessaire de préalablement préparer en réacteur. Ces procédés sont donc longs et nécessitent des transferts et manipulations qui ne sont pas aisés à mettre en œuvre à l'échelle industrielle, notamment.

D'autres procédés envisagent d'introduire un sel de nylon dans une extrudeuse. Ces procédés conduisent à l'obtention de polyamides ayant des indices de viscosité réduite de 20-60 ml/g, ce qui est assez faible. Il est donc nécessaire de préparer le sel de nylon dans une étape préalable et c'est ce sel qui est introduit dans l'extrudeuse. On peut citer, tout d'abord, la demande de brevet EP 0410650, dans laquelle, après introduction du sel de nylon en présence de catalyseur dans une extrudeuse bi-vis de 21D, un pré-polymère d'indice de viscosité inhérente de 35 ml/g correspondant à une masse molaire de 3000 à 5000 g/mol est obtenu par l'application de conditions de température et de pression. L'originalité de ce procédé repose sur l'utilisation d'un sel de nylon anhydre, et non d'un sel en phase aqueuse habituellement utilisé dans les réacteurs discontinus. L'utilisation d'un catalyseur est requise dans le procédé décrit pour accélérer le processus de polycondensation. Il convient également de noter que les monomères qui composent le sel de départ sont d'un côté des diacides aromatiques et de l'autre des diamines aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique.

On peut également citer la demande de brevet WO 96/33234, dans laquelle un sel de Nylon (PA 6-6) est introduit dans une extrudeuse bi-vis contro-rotative de longueur 36 D, D étant le diamètre des vis qui est égal à 34 mm. Le produit obtenu est directement introduit dans une seconde extrudeuse co-rotative de 40D (D étant le diamètre des vis qui est égal à 40 mm) avec des zones de pression différentes induites par des dispositifs de mise sous pression réduite, afin d'obtenir un produit ayant un indice de viscosité réduite de 49 à 62 ml/g. Le produit obtenu en sortie d'extrudeuse est ensuite post-condensé en phase solide pendant 8 heures à 170°C pour obtenir un polyamide d'indice de viscosité réduite de 139 à 190 ml/g. Dans les différents exemples de cette demande de brevet un sel anhydre, produit au préalable en phase aqueuse, est introduit dans la première extrudeuse contre-rotative. De plus, les essais comparatifs démontrent la nécessité d'utiliser une première extrudeuse contro-rotative pour obtenir des polyamides présentant un indice de viscosité supérieur à 40 ml/g. Les essais 3a à 3g, notamment, réalisés avec des montages d'extrusion réactive sur

70D, en reliant deux extrudeuses co-rotatives de respectivement 30 et 40D pour rallonger le temps de séjour, conduisent à des polyamides présentant un indice de viscosité inférieur à 20 ml/g, ce qui démontre la nécessité d'utiliser une extrudeuse contro-rotative dans les premiers temps de
5 réaction.

D'autres documents comme le document GB 1 289 349 et la publication de S. K. HA *et al.* décrivent des procédés de polymérisation de lauryl lactame ou de copolymérisation de lauryl lactame et de caprolactame dans une extrudeuse bi-vis co-rotative. Les réactions de polymérisation mises en
10 œuvre dans ces documents sont des réactions de polymérisation par ouverture de cycle et sont très différentes des réactions de polymérisation par polycondensation.

En effet, les réactions de polycondensation sont des réactions de polymérisation par étapes, dans lesquelles les monomères avec deux ou
15 plusieurs groupes fonctionnels réagissent pour former d'abord des dimères, ensuite des trimères ou des quadrimères, puis des oligomères plus ou moins longs, pour ensuite arriver à des polymères à longue chaîne.

Dans la polymérisation par polycondensation, chaque étape est une réaction de condensation qui se fait avec élimination de petites molécules, nommées sous-produit de réaction, telles que H₂O, HCl, ..., en fonction des
20 monomères mis en jeu. Dans le cas de la polycondensation de diamine et diacide carboxylique ou encore d'un monomère unique comportant à la fois une fonction acide-carboxylique et une fonction amine, une telle réaction se fait par élimination d'eau, en tant que sous-produit de la réaction de
25 polycondensation.

Ce type de réaction est à distinguer des réactions de polymérisation par ouverture de cycle, comme c'est le cas des polymérisations de caprolactames décrites dans le document GB 1 289 349 et la publication de S. K. HA *et al.*, qui correspondent à des polymérisations en chaîne où des macromolécules
30 ayant terminé leur croissance sont formées dès le début de la polymérisation. Les polymérisations en chaîne exigent la présence d'un amorceur à partir duquel est produite une espèce qui possède un centre actif

capable d'amorcer la réaction. La polymérisation se poursuit ensuite par la propagation du centre actif et par l'addition successive d'un grand nombre de molécules de monomères en un temps très court. Dès le début de la réaction, en un temps très court, on a donc de longues chaînes polymères
5 qui se forment. La croissance des chaînes est interrompue dès que le centre actif est détruit par une des nombreuses réactions de terminaisons possibles.

Un des objectifs de la présente invention est de proposer un procédé de préparation de polyamides par polycondensation qui soit plus simple et plus rapide que les solutions proposées par l'art antérieur.

10 Dans ce contexte, la présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un polyamide à partir d'un ou plusieurs monomères adaptés à la préparation de polyamide caractérisé en ce que le ou les monomères, sont introduits dans une extrudeuse comportant au moins deux vis
15 d'acheminement tournant de manière co-rotative et en ce que toutes les étapes de réaction et de polycondensation, en partant initialement du ou des monomères sélectionnés, et permettant d'aboutir au polyamide désiré, sont menées dans une extrudeuse comportant au moins deux vis d'acheminement
20 tournant de manière co-rotative. La polycondensation est réalisée en réalisant au moins deux opérations d'évacuation du ou des sous-produit(s) formé(s) par la réaction de polycondensation. Lorsque la polycondensation est réalisée avec des monomères diamine et diacide carboxylique ou encore avec un monomère unique comportant à la fois une fonction acide-
carboxylique et une fonction amine, le sous-produit formé est de l'eau.

Dans le cadre de l'invention et ce de manière avantageuse, les
25 monomères, sont introduits, sans réaction préalable et sans préparation préalable du sel correspondant.

Le procédé selon l'invention pourra remplacer avantageusement les procédés traditionnels de production des polyamides en économisant de l'énergie, en réduisant la taille des usines et le niveau des investissements,
30 en augmentant la productivité, mais surtout en réduisant les risques industriels car la réaction se fait en couche mince et confinée et non plus

dans des volumes de plusieurs mètres cube sous des pressions de plusieurs bars.

Dans une extrudeuse, le milieu réactionnel est confiné dans une enveloppe métallique de confinement. Le rapport de la section du milieu réactionnel instable et de l'enveloppe métallique de confinement est en général d'au plus 0,5% grand maximum, de sorte que l'enveloppe est au minimum 200 fois plus résistante à la pression générée par la réaction que celle des procédés traditionnels de polycondensation des polyamides. La réaction ne peut pas s'emballer car la masse inertielle de température de l'enveloppe est 1600 fois plus importante que la masse réactionnelle.

Ce procédé permet également de tester la synthèse de nouveaux polymères et ensuite de passer très facilement et rapidement de l'échelle pilote à la production.

L'invention concerne également les extrudeuses adaptées à la mise en œuvre d'un tel procédé.

De manière préférée, le degré moyen de polymérisation (DP_n) du polyamide obtenu selon le procédé de l'invention est au moins égal à 50, de préférence au moins égal à 60, préférentiellement au moins égal à 70, et encore préférentiellement au moins égal à 100. Par degré moyen de polymérisation, on entend le nombre moyen d'unités structurales présentes dans une chaîne de polymère. Le degré moyen de polymérisation est typiquement évalué à partir de la masse molaire moyenne en nombre (M_n) du polyamide selon la formule suivante :

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

avec,
 M_0 la moyenne des masses molaires des monomères,
 M_n la masse molaire moyenne en nombre du polyamide.

Les masses molaires des polyamides sont classiquement déterminées par chromatographie d'exclusion stérique, par exemple en utilisant comme solvant d'élution le 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol. A titre d'exemple, les polyamides sont dissous dans ce même solvant à une concentration de

1mg.mL⁻¹ et le débit d'élution est de 0,75 mL.min⁻¹. Le polymère utilisé pour la calibration entre la masse molaire et le temps d'élution est, par exemple, le polyméthacrylate de méthyle.

Cette méthode permet de déterminer les masses molaires moyennes en nombre Mn et en masse Mw et l'indice de polydispersité d'un polymère donné.

De façon avantageuse, le polyamide obtenu selon le procédé de l'invention présente une masse molaire moyenne en masse (Mw) au moins égale à 14000 g/mol, de préférence au moins égale à 20000 g/mol, et
10 préférentiellement appartenant à la gamme allant de 30000 à 100000 g/mol et/ou un indice de viscosité au moins égal à 80 ml/g, de préférence au moins égale à 100 ml/g, et préférentiellement appartenant à la gamme allant de 120 à 250 ml/g.

L'indice de viscosité (« viscosity number : VN ») peut être déterminé en
15 suivant les Directives de la norme ISO 307 :2007. Un tel indice de viscosité est, de préférence, mesuré à 25°C, par exemple en utilisant les conditions suivantes : Le solvant utilisé pour former les solutions du polyamide dont la viscosité est à mesurer est un mélange de phénol et de dichlorobenzène avec une répartition massique de 50% chacun. Le polyamide est dissous à
20 135°C pendant 45 minutes pour une concentration finale de 5mg.mL⁻¹. Après refroidissement à température ambiante, les temps d'écoulement des solutions de polymères et du mélange solvant seul sont mesurés à 25°C dans un bain thermostaté à l'aide d'un viscosimètre de type Ubbeldohde comportant un capillaire avec un diamètre interne de 1,03 mm +/- 2%
25 (norme ISO3105).

Il est admis par la norme ISO 307 :2007 que le ratio des temps d'écoulement entre le solvant et une solution de polymère dans ce même solvant est égal au ratio de viscosité entre le solvant (η_0) et la solution de polymère (η). Par conséquent, l'indice de viscosité (VN) peut être calculé à
30 partir de ce ratio selon la formule :

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

dans laquelle

η/η_0 est la viscosité relative de la solution de polymère dans le solvant utilisé,

c est sa concentration en mg/mL.

5 La description qui va suivre, en références aux Figures annexées, permet de mieux comprendre l'invention.

La **Figure 1** est une représentation schématique des différentes zones d'une extrudeuse utilisée dans le cadre de l'invention.

10 Les **Figures 2 et 3**, sont des représentations schématiques en perspective des vis d'acheminement, respectivement dans le cas d'une extrudeuse bi-vis co-rotative et d'une extrudeuse 12-vis co-rotative.

La **Figure 4** représente des exemples de différents éléments de transport pouvant être utilisés dans le cadre de l'invention sur les vis d'acheminement.

15 La **Figure 5** représente des exemples de différents éléments de cisaillement pouvant être utilisés dans le cadre de l'invention sur les vis d'acheminement.

La **Figure 6** représente des exemples de deux éléments de rétention pouvant être utilisés dans le cadre de l'invention sur les vis d'acheminement.

20 La **Figure 7** représente un exemple d'un élément de rétrécissement du passage pour la matière pouvant être utilisé dans le cadre de l'invention sur les vis d'acheminement.

La **Figure 8** est une représentation schématique des différentes zones d'une des extrudeuses utilisée dans les exemples.

25 Les monomères adaptés pour la formation de polyamide par polycondensation peuvent être :

Soit un monomère unique comportant à la fois une fonction acide carboxylique et une fonction amine, du type amino-acide ;

30 Soit au moins deux monomères, l'un portant deux fonctions amine et l'autre deux fonctions acide carboxylique ou un monomère équivalent du type dichlorure d'acide ou anhydride d'acide. Le plus souvent, un couple de monomères diamine/diacide, diamine/dichlorure d'acide ou

diamine/anhydride d'acide sera utilisé, bien qu'il ne soit pas exclu d'utiliser un mélange de monomères diamine et un mélange de monomères du type diacide et/ou en plus un monomère du type amino-acide.

Par monomère amino-acide, on entend une molécule au moins en partie hydrocarbonée avec une fonction amine et une fonction acide carboxylique comprenant, en général, de 2 à 40 atomes de carbone.

Par monomère diamine, on entend une molécule au moins en partie hydrocarbonée avec deux fonctions amines comprenant, en général, de 2 à 40 atomes de carbone.

Par monomère diacide, on entend une molécule au moins en partie hydrocarbonée avec deux fonctions acides carboxyliques comprenant, en général, de 2 à 40 atomes de carbone.

Par monomère dichlorure d'acide, on entend une molécule au moins en partie hydrocarbonée avec deux fonctions chlorure d'acide comprenant, en général, de 2 à 40 atomes de carbone.

Par monomère anhydride d'acide, on entend une molécule au moins en partie hydrocarbonée avec une ou deux fonctions anhydride d'acide comprenant, en général, de 2 à 40 atomes de carbone.

On utilisera, de préférence, un couple de monomères diamine/diacide.

Dans le cadre de l'invention, on peut utiliser des monomères diamine, diacide, dichlorure d'acide, anhydride d'acide et/ou amino-acide aromatiques, semi-aromatiques ou aliphatiques. Les acides utilisés sont, par exemple, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide undecanedioïque, l'acide 1,12-dodécanedioïque, l'acide dioléique, l'acide phtalique, l'acide téréphtalique, l'acide isophtalique, l'acide 5-sulfoisophtalique, les dimères acide gras ou des mélanges de tels acides dicarboxyliques. On pourra notamment utiliser, comme diamine, l'éthylènediamine, la propane-1,3-diamine, la tétraméthylène diamine, la pentane-1,5-diamine, l'hexaméthylène diamine, l'octaméthylène diamine, la décaméthylène diamine, la dodécaméthylène diamine, la m-xylylène diamine, le bis-(4-aminophényl)méthane, le bis-(4-aminophényl)propane-2,2, le bis-

(4-aminocyclohexyl)méthane, la métaphénylènediamine, la paraphénylènediamine, la 2,2,4 ou 2,4,4-triméthylhexaméthylènediamine ou des mélanges de telles diamines. En particulier, le procédé selon l'invention est parfaitement adapté à la mise en œuvre de monomères aliphatiques, qu'il s'agisse des diamines ou des diacides (ou dichlorures d'acide ou anhydrides d'acide) connus pour être moins réactifs que les monomères aromatiques.

Le ou les monomères introduits dans l'extrudeuse contiennent, de préférence, une teneur en eau inférieure à 5 % en masse, préférentiellement inférieure à 1 % en masse, plus spécifiquement inférieure à 0,6 % en masse.

Une faible teneur en eau au départ dans le ou les monomères sélectionnés favorise l'avancement de la réaction car la quantité d'eau à éliminer au cours du procédé s'en trouve diminuée.

Le ou les monomères utilisés sont donc avantageusement conservés sous atmosphère inerte, par exemple sous atmosphère d'azote, argon ou hélium, avant leur introduction dans l'extrudeuse. Le gaz utilisé est préférentiellement de l'azote. L'utilisation d'un gaz inerte permet d'éviter l'oxydation des monomères, surtout s'ils sont introduits à chaud. De plus, ceci permet aussi de limiter l'introduction d'oxygène dans l'extrudeuse, afin de réduire les risques d'oxydation des monomères, oligomères, pré-polymère et polymère au cours du procédé. Une telle oxydation serait préjudiciable à l'avancement de la réaction, car elle déséquilibrerait le rapport stœchiométrique désiré et programmé dans le cadre du procédé.

Dans le cadre de l'invention, il est proposé un procédé de préparation de polyamides à partir d'un ou plusieurs monomères, et en particulier d'un couple de monomères diamine et diacide, dichlorure d'acide ou anhydride d'acide, exclusivement par extrusion réactive. Un tel procédé réalisé intégralement en extrudeuse permet de conduire à des polyamides correspondant à un grade dit d'extrusion ou d'injection. Dans le cadre du procédé selon l'invention, le polyamide désiré, correspondant en particulier à un degré moyen de polymérisation, à une masse molaire et/ou à un indice de viscosité précédemment mentionné(s), est obtenu directement en sortie d'extrudeuse, sans mise en œuvre d'une étape ultérieure de condensation

additionnelle réalisée hors extrudeuse. Aucun traitement thermique complémentaire tel qu'un recuit en phase solide n'est nécessaire pour obtenir le polyamide présentant les propriétés désirées.

De plus, aucune étape préalable de préparation d'un sel ou d'un prépolymère n'est nécessaire. Le ou les monomères sélectionnés sont introduits directement dans l'extrudeuse. L'extrudeuse comporte une première zone d'introduction du ou des monomères. Lorsque plusieurs monomères sont introduits, notamment sous la forme d'un couple de monomères diamine/diacide, diamine/dichlorure d'acide ou diamine/anhydride d'acide, ce qui est le plus fréquent, les différents monomères peuvent être incorporés au niveau d'une même entrée ou bien au niveau d'entrées distinctes. De manière avantageuse, qu'une ou plusieurs entrées soient prévues, l'extrudeuse est alimentée de manière indépendante, en chacun des monomères utilisés. Le débit d'alimentation en monomères est contrôlé de façon indépendante, il est ainsi possible de contrôler l'avancement de la réaction et le rapport acide/amine, en particulier au niveau des fonctions terminales, des polyamides finaux.

Le débit d'alimentation total (c'est-à-dire la somme des débits de monomères si plusieurs entrées sont présentes) en monomères variera typiquement de 2 à 480 kg/h, et sera ajusté en fonction de la longueur et du diamètre de l'extrudeuse utilisée. Dans la mesure où le ou les sous-produit(s) formé(s) par la réaction de polycondensation est(sont) éliminé(s) au cours du séjour dans l'extrudeuse et qu'une perte en monomères peut avoir lieu lors des opérations de dégazage et que les monomères de départ peuvent contenir de l'eau éliminée avec le ou les sous-produits, le débit d'alimentation est supérieur au débit de production. La quantité de sous-produit(s) dépend de sa nature (H_2O , HCl et acide organique) et de la masse molaire des monomères de départ. Dans la majorité des cas, le débit de production correspondra à 65%-98% du débit d'alimentation total en monomères.

Le ou les monomères sélectionnés, et en particulier la diamine et le diacide (ou le dichlorure d'acide ou anhydride d'acide), sont introduits dans l'extrudeuse à chaud ou à température ambiante. Ils peuvent être introduits

sous forme solide, notamment sous la forme de granulés, paillettes, poudre ou sous tout autre forme solide, ou encore à l'état de fusion sous forme liquide. Dans ce cas, ils sont chauffés à une température supérieure à leur température de fusion, et, en particulier, supérieure de 5°C, et plus
5 spécifiquement supérieure de 10 °C. Une introduction du ou des monomères sélectionnés dans l'extrudeuse sous une forme fusionnée liquide est préférée pour les raisons suivantes :

- Un meilleur contrôle de la stœchiométrie est possible, notamment en effectuant l'alimentation de l'extrudeuse en monomère(s), grâce à un
10 dispositif d'alimentation tel qu'une pompe couplée à un débitmètre massique. Le dispositif d'alimentation utilisé permet, de préférence, un contrôle du débit avec un écart de 0,5% massique maximum, préférentiellement de 0,1% massique maximum. Ces conditions facilitent l'obtention de manière reproductible des polyamides pouvant atteindre une masse molaire moyenne
15 en masse d'au moins 14000 g/mol, de préférence au moins égale à 20000 g/mol, et préférentiellement de 30000 à 100000 g/mol, avec un contrôle de la nature acide ou amine des fonctions terminales.

- La quantité d'oxygène présent dans la matière est réduite, ce qui facilite l'inertage du ou des monomères avant leur introduction dans
20 l'extrudeuse.

- Lorsque le ou les monomères sont sous forme liquide, le mélange est plus rapide.

De manière préférée, le procédé de préparation d'un polyamide selon l'invention comporte les étapes successives suivantes, toutes réalisées au
25 sein de l'extrudeuse :

- une étape de mélange du ou des monomères sélectionnés,
- et une étape de polycondensation menée en réalisant successivement des opérations de cisaillement et de dépression sur la matière acheminée par les vis d'acheminement.

30 De manière préférée, on procède également à une étape de formation d'un bouchon ou joint de matière renouvelé de façon continue par acheminement de la matière sur les vis d'acheminement, entre les étapes de

mélange et de polycondensation. De façon avantageuse, le bouchon ou joint constitué de la matière en avancement remplit tout le volume disponible pour le passage de la matière et constitue une zone qui est hermétique aux vapeurs, et notamment aux vapeurs de monomère qui peuvent être
5 générées.

Aussi, plusieurs zones d'extrusion se succèdent, afin de produire selon un procédé continu, le polyamide souhaité : une zone d'introduction (**Z₀**) du ou des monomères, suivie d'une zone de mélange (**Z₁**) du ou des monomères, suivie, de préférence, d'une zone d'isolement (**Z₂**) permettant la
10 formation d'un bouchon de matière renouvelée de façon continue par acheminement de cette dernière, suivie d'une zone de polycondensation (**Z₃**). Le bouchon formé par la matière rend le passage pour la matière hermétique aux vapeurs de monomères qui sont volatils dans les conditions d'extrusion utilisées dans la zone suivante de polycondensation, voire même
15 dans les conditions de température utilisée dans la zone de mélange, et permet, ainsi, de conserver la stœchiométrie dans la zone de polycondensation, malgré le fait que la température de l'extrudeuse dépasse les températures d'évaporation desdits monomères. Ainsi, la zone d'isolement (**Z₂**) permet d'éviter le passage de vapeurs de monomères qui
20 pourraient intervenir de la zone de mélange (**Z₁**) vers la zone de polycondensation (**Z₃**) ou de la zone de polycondensation (**Z₃**) vers la zone de mélange (**Z₁**).

Ces zones se succèdent dans le sens d'acheminement de la matière au cours de l'extrusion. En fonction de la zone concernée, la matière en
25 avancement sera constituée de monomère(s), oligomère, prépolymère, polymère avec un degré de polycondensation plus ou moins élevé, éventuellement en mélange. La zone de polycondensation (**Z₃**) peut être avantageusement suivie d'une zone de transport et de refroidissement (**Z₄**). Un tel enchaînement est présenté schématiquement **Figure 1**.

30 De manière préférée, dans le cadre de l'invention, toutes les étapes de réaction et de polycondensation permettant d'aboutir au polyamide désiré à partir du ou des monomères sélectionnés sont réalisées dans une extrudeuse

unique. De manière avantageuse, la zone d'introduction du ou des monomères, la zone de mélange du ou des monomères, la zone d'isolement permettant de former un bouchon de matière en cours d'acheminement lorsqu'elle est présente, et la zone de polycondensation, voire la zone de transport et de refroidissement finale lorsqu'elle est présente, sont rassemblées dans une extrudeuse unique. La zone d'introduction du ou des monomères est alors située en entrée d'extrudeuse et le polyamide souhaité est récupéré en sortie d'extrudeuse, après la zone de polycondensation, voire la zone de transport et de refroidissement.

10 Bien entendu, il serait possible de réaliser ces différentes étapes dans deux extrudeuses co-rotatives positionnées en série en segmentant la zone de polycondensation notamment.

Dans une extrudeuse, chaque vis d'acheminement est constituée de différents éléments qui se succèdent selon le sens d'acheminement. Ces différents éléments sont placés les uns à côté des autres sur un arbre de rotation. Dans une extrudeuse co-rotative toutes les vis d'acheminement tournent dans le même sens, qui correspond le plus souvent au sens anti-horaire. Les éléments sont situés les uns à côté des autres sur une même ligne dans le cas d'une extrudeuse linéaire, ou sur un cercle dans le cas d'une extrudeuse annulaire. Les différentes vis d'acheminement constitutives d'une extrudeuse présentent toutes un même diamètre qui reste constant tout le long de la vis d'acheminement. Le plus souvent, ce diamètre appartient à la gamme allant de 6 à 134 mm. En général, les éléments situés dans un même plan transversal à la direction d'acheminement sont tous identiques. La **Figure 2** représente schématiquement les deux vis d'acheminement **1** et **2** d'une extrudeuse bi-vis, chacune étant constituée d'une série d'éléments notés respectivement $3_{11}...3_{1n}$ et $3_{21}...3_{2n}$ montés sur les arbres 4_1 et 4_2 . La **Figure 3**, quant à elle, représente schématiquement les douze vis d'acheminement **1** à **12**, d'une extrudeuse 12-vis, chacune étant constituée d'une série d'éléments notés respectivement $3_{11}...3_{1n}$, $3_{21}...3_{2n},...3_{121}...3_{12n}$ montés sur les arbres $4_1, 4_2...4_{12}$ de chacune des douze vis.

La vitesse de rotation des vis d'acheminement dépend de la nature de l'extrudeuse, mais est identique pour toutes les vis constitutives de l'extrudeuse. La vitesse de rotation de la vis sera, en général, de 50 rpm à 6000 rpm en fonction de l'extrudeuse.

5 Lorsque plusieurs monomères, et en particulier un couple de monomères précédemment cités, sont utilisés, les monomères peuvent être introduits dans l'extrudeuse, avec un excès du monomère le plus volatil, typiquement la diamine. En effet, cet excès peut être nécessaire pour compenser les pertes en monomère volatil qui peuvent intervenir le long de
10 l'extrudeuse. Cette compensation peut s'avérer nécessaire pour atteindre des avancements élevés de la réaction de polycondensation. Le rapport stœchiométrique des monomères introduits peut, par exemple, varier de 1,2 à 0,8, typiquement de 1,1 à 0,9. On utilisera donc, avantageusement un excès stœchiométrique en monomère le plus volatile, correspondant à un
15 rapport stœchiométrique pouvant aller jusqu'à 1,2.

L'introduction des monomères dans la zone d'introduction peut être réalisée directement avec l'excès stœchiométrique choisi. Il est également possible de réaliser l'introduction des monomères dans la zone d'introduction avec un rapport stœchiométrique de 1 et d'introduire ultérieurement le
20 monomère qui doit être introduit en excès. Une telle introduction peut notamment être réalisée dans la zone de polycondensation, de préférence avant le dernier tronçon de cisaillement présent.

L'utilisation d'un excès d'un des deux monomères permet, notamment, de limiter, si on le souhaite, les masses molaires finales et/ou générer des
25 polyamides fonctionnalisés acide ou amine.

L'extrudeuse utilisée dans le cadre de l'invention présente les séquences nécessaires pour permettre de réaliser :
le mélange du ou des monomères introduits, puis de préférence la formation d'un bouchon de matière renouvelé de manière continue et rendant le
30 passage pour la matière hermétique aux vapeurs ; et enfin une polycondensation suffisante pour atteindre le polyamide désiré, avec des

opérations des éliminations du ou des sous-produits de polycondensation formée.

Un élément de transport correspond à un élément unitaire de vis à 1, 2 ou 3 filets (mono, bi ou tri lobés) avec un pas plus ou moins important. Un
5 élément de transport peut être nommé de la façon suivante :

S X/A/Y : un élément de transport avec un filet qui tourne vers la droite (A=R) correspondant au sens horaire ou vers la gauche (A=L) correspondant au sens anti-horaire (qui correspond le plus souvent au sens de rotation des vis d'acheminement) et avec un pas de X mm avec un
10 élément de longueur Y mm.

Un élément tournant dans le sens inverse au sens de rotation des vis d'acheminement (élément de type R dans le cas où les vis d'acheminement tournent dans le sens anti-horaire), facilitera le transport de la matière dans le sens d'acheminement alors qu'un élément tournant dans le sens de
15 rotation des vis d'acheminement (élément de type L dans le cas où les vis d'acheminement tournent dans le sens anti-horaire), s'opposera au transport de la matière dans le sens d'acheminement.

Un élément tournant dans le sens inverse au sens de rotation des vis d'acheminement est appelé « élément direct » et un élément tournant dans
20 le sens de rotation des vis d'acheminement est appelé «élément inverse ».

Sur la **Figure 4**, des éléments de transport direct dans le cas où les vis d'acheminement tournent dans le sens anti-horaire avec différents pas sont représentés.

Des exemples d'éléments de transport dans le sens d'acheminement de
25 la matière (transport direct), dans le cas où les vis d'acheminement tournent dans le sens anti-horaire, peuvent être nommés comme suit :

S 26/R/26 (nommé également 1D) correspond à un élément de transport direct vers la droite avec un pas de 26 mm, et une longueur totale égale au diamètre de 26 mm.

30 S 19.5/R/26 (nommé également 0.75D) correspond à un élément de transport direct avec un pas de 19.5 mm, et une longueur totale égale au diamètre de 26 mm.

S 39/R/26 (nommé également 1.5D) correspond à un élément de transport direct avec un pas de 39 mm, et une longueur totale égale au diamètre de 26 mm.

Dans le cadre de l'invention, les éléments de transport à deux filets (bi lobés) sont préférés.

Un élément de cisaillement correspond à un « bloc malaxeur » (« kneading bloc » en anglais) constitué d'un enchaînement d'ailettes mono, bi ou trilobées, les ailettes étant décalées angulairement entre elles selon le sens de rotation de l'élément. Il peut comporter de 4 à 9 ailettes. Les ailettes peuvent être décalées d'un angle plus ou moins important. Cet angle peut, notamment, être de 30, 45, 60 ou 90°. Un tel élément permet le mélange de la matière et facilite son travail et donc les réactions qui doivent se produire.

Dans le cadre de l'invention, un élément de cisaillement constitué d'ailettes bilobées est préféré.

La **Figure 5** présente, de la gauche vers la droite, des éléments de cisaillement selon une vue de face (en haut) et de profil (en bas) comprenant, chacun, quatre ailettes décalées d'un angle de 30°, 60° et 90° dans le sens horaire (décalées vers la droite), donc opposé au sens S de rotation des vis lorsque celles-ci tournent selon le sens anti-horaire, et qui facilite le transport de la matière dans le sens d'acheminement.

Les éléments de cisaillement peuvent être nommés comme suit :

KB X/Y/A /Z : Élément de cisaillement (« Kneading Block » : KB) avec Y ailettes décalées d'un angle de X ° entre elles vers la droite (A=R) ou vers la gauche (A=L), sur un élément de longueur total de Z mm.

KB 30/4/R/26 (également nommé 30°1D) correspond à un élément de cisaillement avec quatre ailettes décalées d'un angle de 30 ° entre elles vers la droite, et une longueur totale égale au diamètre de 26 mm.

KB 60/4/R/26 (également nommé 60°1D) correspond à un élément de cisaillement avec quatre ailettes décalées d'un angle de 60 ° entre elles vers la droite, et une longueur totale égale au diamètre de 26 mm.

KB 90/4/R/26 (également nommé 90°1D) correspond à un élément de cisaillement avec quatre ailettes décalées d'un angle de 90 ° entre elles, et une longueur totale égale au diamètre de 26 mm.

Un élément de rétention est un élément qui permet de ralentir la
5 matière et a donc une action de compression sur cette dernière. Il peut s'agir d'un élément de cisaillement avec des ailettes décalées angulairement entre elles dans le sens de rotation des vis d'acheminement. Il peut également s'agir d'un élément de transport inverse tournant dans le sens de rotation des vis d'acheminement.

10 Dans le cadre de l'invention, on nomme donc élément de cisaillement un élément cisailant qui tourne dans sens inverse du sens de rotation des vis d'acheminement (plutôt que de parler d'élément de cisaillement direct), par contre, on nommera élément de rétention, un élément de cisaillement qui tourne dans le sens de rotation des vis d'acheminement (plutôt que de parler
15 d'élément de cisaillement inverse).

De même, on parlera d'élément de transport quand ce dernier tourne dans le sens inverse du sens de rotation des vis d'acheminement (plutôt que de parler d'élément de transport direct), par contre, on nommera élément de rétention, un élément de transport qui tourne dans le sens de rotation des
20 vis d'acheminement (plutôt que de parler d'élément de transport inverse).

La **Figure 6** présente, de la gauche vers la droite, un élément de cisaillement selon une vue de face (en haut) et de profil (en bas) comprenant quatre ailettes décalées d'un angle de 60° dans le sens anti-horaire (décalées vers la gauche), donc dans le sens S de rotation des vis
25 lorsque celles-ci tournent selon le sens anti-horaire, et un élément de transport dont les deux filets tournent dans le sens anti-horaire (vers la gauche), donc également dans le sens S de rotation des vis.

Ils correspondent donc à un élément de rétention qui correspondent à un élément de rétention cisailant dans le premier cas et un élément de
30 transport inverse dans le deuxième cas.

Un exemple d'élément de rétention cisailant peut être nommé comme suit, dans le cas où les vis d'acheminement tournent dans le sens anti-horaire :

- 5 KB 60/4/L/26 (également nommé rev 60°1D) correspond à un élément de rétention cisailant avec quatre ailettes décalées d'un angle de 60 ° entre elles vers la gauche, et d'une longueur totale égale au diamètre.

Un exemple d'élément de transport inverse peut être nommé comme suit, dans le cas où les vis d'acheminement tournent dans le sens anti-horaire :

- 10 S 26/L/26 (nommé également rev 1D) correspond à un élément de transport inverse avec un pas de 26 mm, et une longueur totale égale au diamètre.

Une telle nomenclature est celle utilisée par des fournisseurs d'éléments de vis et d'extrudeuse comme Extricom GmbH Blach Extruder & Components.

- 15 D'autres éléments capables de transporter, de cisailier et/ou de retenir la matière connus de l'homme de l'art, peuvent également être utilisés. L'homme de l'art étant capable d'évaluer les différentes capacités de transport, de cisaillement et de rétention de la matière d'un élément de vis, il les choisira en conséquence.

- 20 De manière préférée, l'extrudeuse utilisée dans le procédé selon l'invention comporte, sur chaque vis d'acheminement qui la constitue, au moins plusieurs tronçons enchaînant chacun au moins deux éléments de cisaillement et un élément de rétention. En particulier, l'extrudeuse utilisée comporte, dans la zone de mélange, des éléments de transport, sur chaque
25 vis d'acheminement. De manière avantageuse, ces éléments de transport pourront être suivis par, au moins un, et notamment un ou deux, tronçon(s) de cisaillement enchaînant au moins un, notamment au moins deux, voire au moins trois, éléments de cisaillement. Lorsque plusieurs éléments de cisaillement se succèdent, ils présenteront de préférence des ailettes
30 décalées selon un angle qui augmente selon le sens inverse au sens de rotation des vis d'acheminement, dans le sens d'acheminement de la matière.

De manière avantageuse, sur chaque vis d'acheminement, la zone d'isolement est constituée d'un ou plusieurs éléments de rétrécissement du passage pour la matière, communément appelé bouchon par le spécialiste des éléments d'extrusion. Un exemple d'un tel élément, dont la partie
5 correspondant au rétrécissement présente une longueur de $0,5D$, est présenté **Figure 7**. Un tel élément de rétrécissement de la section de passage pour la matière permet d'éviter les pertes en monomère volatile, spécialement lorsqu'il est proche d'un dispositif d'élimination du ou des sous-
10 produits de réaction formés (qui est de l'eau dans la majorité des cas) présent dans la zone de polycondensation qui suit. La zone d'isolement est une zone où la matière continue d'avancer mais remplit tout le volume disponible pour son passage, évitant le passage de vapeur. C'est pourquoi, il est indiqué que dans cette zone, un bouchon de matière renouvelé de
manière continue par acheminement de la matière est formé.

15 Cette zone d'isolement peut également être constituée par une succession d'au moins deux éléments de rétention créant une accumulation de matière qui vient alors remplir tout le volume correspondant au passage disponible, permettant ainsi de remplir la même fonction qu'un élément de rétrécissement du passage pour la matière.

20 La formation du bouchon de matière est réalisée, après l'introduction et le transport assurant le mélange du ou des monomères en entrée d'extrudeuse. Dans la zone de mélange du ou des monomères, puis dans la zone d'isolement entraînant la formation d'un bouchon de matière qui la suit, le ou les monomères sélectionnés sont transportés, puis cisailés, à une
25 température supérieure à leur température de fusion. Typiquement, dans la zone de mélange et dans la zone d'isolement lorsqu'elle est présente, la matière est maintenue à une température supérieure d'au moins 5°C par rapport à la température de fusion du monomère ayant la température de fusion la plus haute (ou du seul monomère utilisé, dans le cas de l'utilisation
30 d'un seul monomère amino-acide), tout en n'étant pas supérieure d'au plus 100°C par rapport à la température de fusion du monomère ayant la température de fusion la plus haute. C'est-à-dire que, lors de l'étape de

mélange du ou des monomères et de l'étape de formation du bouchon lorsqu'elle est présente, la matière est maintenue à une température supérieure d'au plus 100°C par rapport à la température de fusion du monomère ayant le point de fusion le plus haut, et supérieure de plus de 5 °C. Dans la zone de mélange et dans la zone d'isolement, un gradient de montée en température est, de préférence, utilisé. En sortie de la zone d'isolement, le mélange se trouvera, par exemple, à une température supérieure d'au moins 20°C, par rapport à la température de la zone d'introduction du ou des monomères.

Chaque vis d'acheminement comporte de préférence, dans la zone de polycondensation, au moins trois, notamment trois, quatre, cinq ou six, et de préférence, au moins quatre tronçons de cisaillement, enchaînant successivement chacun au moins deux éléments de cisaillement et un élément de rétention. De manière préférée, dans ces tronçons de cisaillement les ailettes seront décalées d'un angle croissant selon le sens inverse au sens de rotation des vis d'acheminement, dans le sens d'acheminement de la matière. Un tel tronçon de cisaillement correspond, avantageusement, à l'enchaînement d'un élément de cisaillement comportant 4 ailettes décalées d'un angle de 60° selon le sens inverse au sens de rotation des vis d'acheminement, d'un élément de cisaillement comportant 4 ailettes décalées d'un angle de 90° selon le sens inverse au sens de rotation des vis d'acheminement, de façon à acheminer la matière dans le sens d'acheminement, et d'un élément de rétention qui peut être notamment un élément de transport inverse ou un élément de cisaillement comportant 4 ailettes décalées d'un angle de 60° selon le sens de rotation des vis d'acheminement.

De manière particulièrement avantageuse, chaque vis d'acheminement comporte, et de préférence de manière additionnelle aux tronçons de cisaillement précédemment décrits, dans la zone de polycondensation, au moins un tronçon de cisaillement enchaînant successivement au moins trois éléments de cisaillement et un élément de rétention. De manière préférée, les ailettes seront décalées d'un angle croissant du premier au troisième

élément de cisaillement selon le sens inverse au sens de rotation des vis d'acheminement de façon à acheminer la matière dans le sens d'acheminement. Un tel tronçon de cisaillement correspond, avantageusement, à l'enchaînement d'un élément de cisaillement comportant 4 ailettes décalées d'un angle de 30° selon le sens inverse au sens de rotation des vis d'acheminement, d'un élément de cisaillement comportant 4 ailettes décalées d'un angle de 60° selon le sens inverse au sens de rotation des vis d'acheminement, d'un élément de cisaillement comportant 4 ailettes décalées d'un angle de 90° selon le sens inverse au sens de rotation des vis d'acheminement, de façon à acheminer la matière dans le sens d'acheminement, et d'un élément de rétention qui peut être notamment un élément de transport inverse ou un élément de cisaillement comportant 4 ailettes décalées d'un angle de 60° selon le sens de rotation des vis d'acheminement, de façon à retenir la matière.

Le procédé selon l'invention met en œuvre au moins deux étapes d'élimination des sous-produits formés durant la réaction de polycondensation au sein de l'extrudeuse. Aussi, l'extrudeuse est également équipée d'au moins deux dispositifs d'évacuation du ou des sous-produits de réaction formés par la réaction de polycondensation (qui est de l'eau dans la majorité des cas). De tels dispositifs sont également nommés, dans la suite de la description, dispositifs de dégazage. Ces dispositifs, sont, en général situés dans la zone de polycondensation. Un tel dispositif peut notamment être prévu entre deux tronçons de cisaillement. Ils seront disposés au niveau d'un élément de transport, de préférence à pas d'hélice large. Un tel dispositif peut également être situé dans la zone de mélange. Un dispositif d'élimination du ou des sous-produits de polycondensation formés, et notamment de l'eau formée, peut être constitué d'une sortie sur l'extérieur à pression atmosphérique, ou de préférence d'une sortie reliée à un dispositif permettant de créer une zone de dépression dans l'extrudeuse, telle qu'une pompe à vide. Un tel dispositif permet notamment de réaliser une pression réduite, par exemple de 0,001 mbar à 500 mbar, et typiquement de 0,01 à 200 mbar au niveau de l'élément de l'extrudeuse à laquelle il est connecté.

La vapeur d'eau, ou plus généralement le ou les sous-produits de réaction générés par la réaction de polycondensation, et les matières de plus haut point d'ébullition comme les monomères et les oligomères, qui sont ainsi éliminés, peuvent être séparés par des dispositifs conventionnels de distillation. Le ou les monomères et/ou les oligomères récupérés au cours de cette séparation peuvent être réintroduits.

De manière avantageuse, l'extrudeuse est équipée d'au moins deux dispositifs d'évacuation de l'eau formée par la réaction de polycondensation, ou plus généralement du ou des sous-produits de réaction générés par la réaction de polycondensation, intégrant un système qui permet de réinjecter, dans l'extrudeuse, le ou les monomères entraînés avec l'eau formée, ou plus généralement avec le ou les sous-produits de réaction générés par la réaction de polycondensation. De tels dispositifs incluent, par exemple, un système de distillation ou un gaveur latéral (en anglais « side-feeder ») qui permet de créer une zone de dépression.

De manière préférée, les dispositifs d'évacuation de l'eau formée par la réaction de polycondensation (ou plus généralement du ou des sous-produits de réaction générés par la réaction de polycondensation), intégrant un système qui permet de réinjecter, dans l'extrudeuse, le ou les monomères entraînés avec l'eau formée permettent de créer une zone de dépression. Il peut également être prévu d'encadrer la sortie reliée à un dispositif de création d'une zone de dépression, de deux éléments de rétrécissement du passage pour la matière, afin encore de limiter la perte en monomères et/ou prépolymère.

Les zones de cisaillement et de dépression, ou plus généralement l'ensemble de la zone de polycondensation, est maintenue à une température supérieure aux températures de la zone de mélange et de la zone d'isolement, qui appartient, de préférence, à la gamme allant de 150 à 350°C, et de préférence de 250 et 320°C. C'est-à-dire que, lors de l'étape de polycondensation, la matière est maintenue à une température supérieure aux températures appliquées pendant les étapes de mélange et de formation

du bouchon de matière, qui appartient, par exemple à la gamme allant de 150 et 350°C, et de préférence de 250 et 320 °C.

Bien entendu, la température optimale sera ajustée par l'homme du métier, en fonction du ou des monomères mis en jeu et du degré moyen de polymérisation souhaité. Il est possible que le dernier tronçon de cisaillement de la zone de polycondensation soit maintenu à une température plus basse que les tronçons précédents, par exemple à une température inférieure de 10 °C, typiquement de 20 °C, à celle des zones de cisaillement et de dépression précédentes.

Il peut également être avantageux que l'extrudeuse comporte une ou plusieurs entrées en gaz inerte anhydre tel que l'azote ou l'argon. Une telle entrée peut être prévue au niveau de la zone d'introduction du ou des monomères et/ou avant les dispositifs d'élimination de l'eau (ou plus généralement du ou des sous-produits de réaction générés par la réaction de polycondensation), dans la zone de polycondensation. Ceci permet d'améliorer l'élimination de l'eau formée au cours du procédé car le gaz inerte anhydre va se charger en eau, et ainsi faciliter son élimination. Cette introduction d'azote permet aussi de limiter la dégradation au cours de la réaction de polycondensation.

De manière avantageuse, les vis d'acheminement se termineront par une zone de transport et de refroidissement. Cette zone de transport, sera maintenue à une température inférieure à la température du dernier tronçon de la zone de polycondensation, par exemple, à une température inférieure de 10 à 20 °C par rapport à la température du dernier tronçon de la zone de polycondensation. La zone de transport et de refroidissement pourra comprendre au moins un élément de rétention pour augmenter encore le degré de polymérisation. Cette zone comportera, de préférence, un dispositif de dégazage afin de faciliter et de stabiliser la sortie de la matière, grâce à une diminution de la présence de vapeur, au niveau de la filière le plus souvent présente en sortie.

En sortie d'extrudeuse, tout système de granulation connu de l'homme du métier peut être utilisé comme la granulation sous eau ou sous air. Il est

avantageux d'avoir une pompe à engrenage suivie par un système de filtration, en sortie de matière avant le système de granulation. La pompe à engrenage permet de contrôler le flux de matière en amont de la filière et stabiliser le débit de sortie. Une telle pompe à engrenage est appelée pompe
5 de décharge.

L'extrudeuse utilisée dans le cadre de l'invention comporte un enchaînement d'éléments permettant de mener la réaction de polycondensation pendant un temps suffisant pour aboutir au degré moyen de polymérisation souhaité en sortie d'extrudeuse. L'enchaînement de ces
10 éléments sera adapté par l'homme du métier, notamment en fonction du ou des monomères utilisés et du degré moyen de polymérisation souhaité.

De manière avantageuse, l'extrudeuse utilisée dans le procédé selon l'invention comporte, sur chaque vis d'acheminement qui la constitue, au moins 14 éléments de transport, et de préférence au moins 25 éléments de
15 transport, au moins 18 éléments de cisaillement, et de préférence au moins 37 éléments de cisaillement, et au moins 6 éléments de rétention, et de préférence au moins 15 éléments de rétention. De préférence, l'extrudeuse utilisée comportera, sur chaque vis d'acheminement qui la constitue, au moins un, voire deux, trois ou quatre, éléments de rétrécissement du
20 passage pour la matière.

La longueur de l'extrudeuse utilisée et ses éléments constitutifs sont sélectionnés de manière à obtenir un temps de séjour suffisant pour obtenir le polyamide désiré. En particulier, il a été mis en évidence qu'il était préférable d'utiliser une extrudeuse choisie parmi :

- 25 -les extrudeuses bi-vis présentant une longueur de travail d'au moins 50D, typiquement supérieure ou égale à 70D, avantageusement supérieure ou égale à 90D, et très avantageusement supérieure ou égale à 120D,
- les extrudeuses 3-vis planes présentant une longueur de travail d'au
30 moins 33D, typiquement supérieure ou égale à 40D, avantageusement supérieure ou égale à 50D, et très avantageusement supérieure ou égale à 80D,

- les extrudeuses 4-vis planes présentant une longueur de travail d'au moins 24D, typiquement supérieure ou égale à 30D, avantageusement supérieure ou égale à 40D, et très avantageusement supérieure ou égale à 60D,
- 5 - les extrudeuses 6-vis planes présentant une longueur de travail d'au moins 16D, typiquement supérieure ou égale à 20D, avantageusement supérieure ou égale à 25D, et très avantageusement supérieure ou égale à 40D,
- 10 - les extrudeuses 8-vis planes présentant une longueur de travail d'au moins 12D, typiquement supérieure ou égale à 15D, avantageusement supérieure ou égale à 20D, et très avantageusement supérieure ou égale à 30D,
- 15 - les extrudeuses 4-vis annulaires présentant une longueur de travail d'au moins 36D, typiquement supérieure ou égale à 44D, avantageusement supérieure ou égale à 56D, et très avantageusement supérieure ou égale à 88D,
- 20 - les extrudeuses 6-vis annulaires présentant une longueur de travail d'au moins 29D, typiquement supérieure ou égale à 36D, avantageusement supérieure ou égale à 46D, et très avantageusement supérieure ou égale à 72D,
- 25 - les extrudeuses 8-vis annulaires présentant une longueur de travail d'au moins 24D, typiquement supérieure ou égale à 28D, avantageusement supérieure ou égale à 36D, et très avantageusement supérieure ou égale à 56D,
- 30 - les extrudeuses 10-vis annulaires présentant une longueur de travail d'au moins 19D, typiquement supérieure ou égale à 24D, avantageusement supérieure ou égale à 31D, et très avantageusement supérieure ou égale à 48D, et
- les extrudeuses 12-vis annulaires présentant une longueur de travail d'au moins 14D, typiquement supérieure ou égale à 16D, avantageusement supérieure ou égale à 32D, et très avantageusement supérieure ou égale à 40D.

D représente le diamètre des vis d'acheminement. La longueur de travail au sein d'une extrudeuse peut être définie comme la longueur des tronçons constitués exclusivement d'éléments de cisaillement et d'éléments de rétention et comportant un enchaînement successif d'au moins quatre de ces éléments.

De telles longueurs de travail notamment, avec une succession de zones de cisaillement de la matière et de zones de dépression dans la zone de polycondensation, permet d'atteindre des temps de réaction suffisants et les degrés moyens de polymérisation souhaités.

Le temps de séjour dans l'extrudeuse de la matière sera, de préférence, supérieur ou égal à 3 ou 4 minutes, et notamment de 3 à 30 minutes et typiquement de 6 à 20 minutes, en fonction du nombre de vis d'acheminement présentes dans l'extrudeuse.

De manière avantageuse, l'extrudeuse est une extrudeuse comportant plus de deux vis d'acheminement. L'utilisation d'une telle extrudeuse va encore permettre de réduire la longueur de travail nécessaire, pour obtenir des polyamides de degré de polymérisation équivalent ou supérieur, ce en obtenant un débit équivalent ou supérieur. De telles extrudeuses multi-vis présentent plusieurs avantages par rapport à une extrudeuse bi-vis.

Dans les zones de passage d'une vis à l'autre correspondant aux zones d'interpénétration, le mélange distributif et dispersif va être plus important que pour une bi-vis. Ces zones de passage sont des zones de cisaillement élongationnel et des zones de compression et de décompression de la matière. Le nombre de telles zones étant plus élevées que pour une extrudeuse bi-vis, la matière va y séjourner plus longtemps. De même, à temps de séjour identique, la fréquence de passage de la matière dans les zones de cisaillement augmente avec le nombre de vis d'acheminement. Par exemple, selon une approche empirique, cette fréquence de passage a été évaluée comme étant 3 fois supérieure dans le cas d'une extrudeuse 12-vis annulaire, par rapport à une extrudeuse bi-vis.

L'extraction de l'eau (ou plus généralement du ou des sous-produits de réaction générés par la réaction de polycondensation), va être plus efficace

dans une multi-vis que dans une bi-vis. Le renouvellement de la matière et le rapport surface d'échange matière/pression réduite sur volume de matière sont plus importants.

5 L'introduction du ou des monomères est facilitée car la surface disponible au niveau de la zone d'introduction est plus importante sur une multi-vis que sur une bi-vis équivalente.

Comme exemples d'extrudeuse multi-vis disponibles sur le marché, on peut citer l'extrudeuse annulaire douze vis RE « ring extruder » d'Extricom et les extrudeuses quatre et huit vis linéaires de la gamme WDR de Technovel.

10 Les débits de production qui peuvent être atteints avec le procédé selon l'invention sont dépendants de l'extrudeuse utilisée. En particulier, les débits de polyamide produit varient de 2 à 15 kg/h sur une extrudeuse bi-vis de diamètre D 26 mm, de 3 à 110 kg/h sur une extrudeuse de diamètre D 32 mm de longueur 110D et de 100 à 300 kg/h sur une extrudeuse de diamètre
15 D 43 à 60 mm. Les débits de matière vont de 5 à 40 kg/h sur une extrudeuse 12-vis de diamètre D 18 mm et de longueur 34D et de 10 à 80 kg/h pour une longueur de 40D.

Le procédé selon l'invention peut utiliser ou ne pas utiliser de catalyseur. Si un catalyseur est utilisé, il peut être introduit séparément ou
20 en mélange avec un monomère. Son introduction peut se faire dans la zone d'introduction du ou des monomères, ou dans une zone de travail ultérieure, ou encore en deux endroits : par exemple, dans la zone d'introduction du ou des monomères, puis dans une zone de travail ultérieure.

Le catalyseur peut être typiquement : un phosphore pentavalent
25 comme l'acide phosphorique (H_3PO_4) l'acide phosphoreux (H_3PO_3), l'acide hypophosphoreux (H_3PO_2), l'acide phénylphosphinique (H_2PO_3Ph), les acides poly-phosphoriques comme l'anhydride phosphorique, l'acide tetrapolyphosphorique, l'acide pyrophosphorique ($H_4P_2O_7$), l'acide trimetaphosphorique, le pentachlorure phosphorique, un ester phosphoreux
30 comme la triphényl phosphite ($P(OPh)_3$), un hypophosphite tel que l'ammonium hypophosphite, le sodium hypophosphite, l'acide borique et ses dérivés comme l'anhydride borique (B_2O_3). Un catalyseur capable d'absorber

chimiquement l'eau, comme l'anhydride phosphorique (P_2O_5) ou l'acide pyrophosphorique ($H_4P_2O_7$), peut être avantageusement utilisé. Dans ce cas, son effet est double, il permet d'absorber une partie de l'eau formée lors de la réaction ou présente dans le ou les monomères utilisés et de catalyser la
5 réaction. Des mélanges de catalyseurs peuvent également être utilisés.

De manière préférée, on utilisera l'anhydride phosphorique, en tant que catalyseur, introduit dans l'extrudeuse, en une quantité correspondant à un pourcentage relatif de la masse totale de monomères exprimé en unité « pcr », de préférence, compris entre 0,01 pcr et 1 pcr. Un tel catalyseur
10 peut être utilisé seul, ou en complément d'un autre catalyseur. L'anhydride phosphorique peut aussi être dissous dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) avant d'être solubilisé dans un des monomères fondus.

Lorsqu'il est impossible d'introduire dans l'extrudeuse l'anhydride phosphorique de manière satisfaisante et que le DMSO ne peut pas être
15 utilisé, il est conseillé de le substituer par de l'acide phosphorique. Les quantités introduites exprimées en unité « pcr » sont alors comprises entre 0,01 pcr et 0,1 pcr, de préférence entre 0,04 pcr et 0,07 pcr.

Il est également possible d'introduire dans l'extrudeuse, séparément ou en mélange avec un monomère, tout additif usuel utilisé dans la préparation
20 de polyamides, tels que des anti-oxydants, des stabilisateurs UV, des agents nucléants, ou encore des pigments. De même, il est possible d'introduire dans l'extrudeuse tout composé pouvant être classiquement greffé sur une chaîne polyamide, on entend par là une substitution de l'hydrogène lié à l'azote de la liaison amide ou une réaction avec les fonctions amines et
25 acides. On choisira un mode d'incorporation permettant d'éviter les réactions des composés à greffer avec les fonctions amines et acides des monomères, par exemple par une injection au niveau d'une zone de la ligne d'extrusion où le rendement de la réaction est suffisamment élevé.

Il peut également être envisagé d'introduire un ou plusieurs
30 monomères comportant plus de deux fonctions acide ou amine, afin d'obtenir des structures branchées.

Il peut encore être envisagé d'introduire un ou plusieurs allongeurs de chaînes, afin d'accélérer l'augmentation des masses molaires et/ou d'obtenir des polyamides de plus haute masse molaire.

L'invention a également pour objet les extrudeuses adaptées pour la mise en œuvre d'un procédé selon l'invention. L'invention concerne donc les extrudeuses qui présentent l'une ou l'autre des caractéristiques précédemment décrites, seules ou en combinaison, voire toutes les caractéristiques précédemment décrites qui sont notamment :

-l'extrudeuse comporte plusieurs zones qui se succèdent dans le sens d'acheminement de la matière, afin de produire selon un procédé continu, le polyamide désiré : une zone d'introduction (**Z₀**) du ou des monomères, suivie d'une zone de mélange (**Z₁**), suivie d'une zone d'isolement (**Z₂**) permettant la formation d'un bouchon de matière renouvelé de façon continue par acheminement de la matière, suivie d'une zone de polycondensation (**Z₃**) ;
La zone de polycondensation (**Z₃**) peut être suivie d'une zone de transport et de refroidissement (**Z₄**);

- l'extrudeuse, comporte, sur chaque vis d'acheminement qui la constitue, plusieurs, de préférence au moins quatre, tronçons de cisaillement enchaînant chacun au moins deux éléments de cisaillement et un élément de rétention ; De telles zones de cisaillement sont de préférence présentes, à la fois dans la zone de mélange et dans la zone de polycondensation ;

- l'extrudeuse, comporte, sur chaque vis d'acheminement qui la constitue, au niveau de la zone de mélange, plusieurs, de préférence au moins trois ou quatre, éléments de transport, avantageusement suivis d'au moins un, et notamment un ou deux, tronçon(s) de cisaillement enchaînant au moins un, de préférence au moins deux, voire au moins trois, éléments de cisaillement. Les éléments de cisaillement présenteront, de préférence, des ailettes décalées selon un angle qui augmente selon le sens inverse au sens de rotation des vis d'acheminement, dans le sens d'acheminement de la matière ;

- La zone de mélange peut comporter un dispositif de dégazage ;

- la zone d'isolement peut être constituée par un ou plusieurs éléments assurant un rétrécissement du passage pour la matière ou par une succession d'au moins un, de préférence d'au moins deux éléments de rétention ;

5 - l'extrudeuse utilisée comporte, dans la zone de polycondensation, sur chaque vis d'acheminement qui la constitue, au moins un, et notamment deux, trois ou quatre, tronçon(s) de cisaillement enchaînant au moins deux éléments de cisaillement et un élément de rétention ;

10 - l'extrudeuse utilisée comporte, dans sa zone de polycondensation, sur chaque vis d'acheminement qui la constitue, au moins un, et notamment un ou deux, tronçon(s) de cisaillement enchaînant au moins trois éléments de cisaillement et un élément de rétention ;

15 - l'extrudeuse utilisée comporte, dans sa zone de polycondensation, sur chaque vis d'acheminement qui la constitue, au moins un tronçon de cisaillement enchaînant un élément de cisaillement comportant 4 ailettes décalées d'un angle de 30° selon le sens inverse au sens de rotation des vis d'acheminement, un élément de cisaillement comportant 4 ailettes décalées d'un angle de 60° selon le sens inverse au sens de rotation des vis d'acheminement, un élément de cisaillement comportant 4 ailettes décalées d'un angle de 90° selon le sens inverse au sens de rotation des vis d'acheminement, de façon à acheminer la matière dans le sens d'acheminement, et un élément de rétention qui peut être notamment un élément de transport inverse ou un élément de cisaillement comportant 4 ailettes décalées d'un angle de 60° selon le sens de rotation des vis d'acheminement, de façon à retenir la matière,

25 - l'extrudeuse est reliée à au moins deux dispositifs d'évacuation de l'eau formée par la réaction de polycondensation (ou plus généralement du ou des sous-produits de réaction générés par la réaction de polycondensation), équipés d'un système permettant de réinjecter dans l'extrudeuse le ou les monomères entraînés avec le ou les sous-produits de condensation formés. De préférence, de tels dispositifs permettent de créer des zones de dépression au sein de l'extrudeuse ; De tels dispositifs sont avantageusement

situés dans la zone de polycondensation. Ils sont, de préférence, précédés d'une entrée en gaz inerte et peuvent également être précédés, et éventuellement succédés par un élément de rétrécissement du passage pour la matière ;

- 5 - l'extrudeuse comporte un enchaînement d'éléments permettant de mener la réaction de polycondensation pendant un temps suffisant pour aboutir au degré de polymérisation souhaité en sortie d'extrudeuse ; le temps de séjour de la matière dans l'extrudeuse est, de préférence, supérieur ou égal à 3 ou 4 minutes, et notamment de 3 à 30 minutes et
- 10 typiquement, de 6 à 20 minutes,
- l'extrudeuse est choisie parmi :
- les extrudeuses bi-vis présentant une longueur de travail d'au moins 50D, typiquement supérieure ou égale à 70D, avantageusement supérieure ou égale à 90D, et très
 - 15 avantageusement supérieure ou égale à 120D,
 - les extrudeuses 3-vis planes présentant une longueur de travail d'au moins 33D, typiquement supérieure ou égale à 40D, avantageusement supérieure ou égale à 50D, et très
 - 20 avantageusement supérieure ou égale à 80D,
 - les extrudeuses 4-vis planes présentant une longueur de travail d'au moins 24D, typiquement supérieure ou égale à 30D, avantageusement supérieure ou égale à 40D, et très
 - 25 avantageusement supérieure ou égale à 60D,
 - les extrudeuses 6-vis planes présentant une longueur de travail d'au moins 16D, typiquement supérieure ou égale à 20D, avantageusement supérieure ou égale à 25D, et très
 - 30 avantageusement supérieure ou égale à 40D,
 - les extrudeuses 8-vis planes présentant une longueur de travail d'au moins 12D, typiquement supérieure ou égale à 15D, avantageusement supérieure ou égale à 20D, et très
 - avantageusement supérieure ou égale à 30D,

- les extrudeuses 4-vis annulaires présentant une longueur de travail d'au moins 36D, typiquement supérieure ou égale à 44D, avantageusement supérieure ou égale à 56D, et très avantageusement supérieure ou égale à 88D,
- 5 ○ les extrudeuses 6-vis annulaires présentant une longueur de travail d'au moins 29D, typiquement supérieure ou égale à 36D, avantageusement supérieure ou égale à 46D, et très avantageusement supérieure ou égale à 72D,
- 10 ○ les extrudeuses 8-vis annulaires présentant une longueur de travail d'au moins 24D, typiquement supérieure ou égale à 28D, avantageusement supérieure ou égale à 36D, et très avantageusement supérieure ou égale à 56D,
- 15 ○ les extrudeuses 10-vis annulaires présentant une longueur de travail d'au moins 19D, typiquement supérieure ou égale à 24D, avantageusement supérieure ou égale à 31D, et très avantageusement supérieure ou égale à 48D, et
- 20 ○ les extrudeuses 12-vis annulaires présentant une longueur de travail d'au moins 14D, typiquement supérieure ou égale à 16D, avantageusement supérieure ou égale à 32D, et très avantageusement supérieure ou égale à 40D ;

- l'extrudeuse est une extrudeuse comportant plus de deux vis d'acheminement.

Une telle extrudeuse sera reliée à une unité de commande permettant notamment de contrôler les débits d'alimentation en monomère(s) et la
25 vitesse de rotation des vis d'acheminement. De plus, l'extrudeuse sera équipée de dispositifs de chauffage et de régulation de la température, permettant de maintenir la température souhaitée, correspondant aux températures précédemment mentionnées, dans chacune des zones concernées.

30 Les exemples qui suivent permettent d'illustrer l'invention.

Exemples 1 à 6 :

Une des extrudeuses utilisées dans les essais 2 et 5 est schématiquement présentée **Figure 8**. Les vis de l'extrudeuse tournent de façon co-rotative, selon le sens anti-horaire.

- 5 Pour l'ensemble des essais, une pompe de décharge dit « melt-pump » (Modèle EX22, Eprotech) est positionnée après la zone Z₄.

Un polyamide 6-10 est polycondensé comme suit à partir d'hexaméthylènediamine et d'acide sébacique sur une extrudeuse bi-vis co-rotative de marque TSA ayant un diamètre (D) de 26 mm et de rapport
10 longueur/diamètre (L/D) de 80 (Essai 1 et 3) ou 110 (Essai 2 et 4).

Pour les essais 1, 2, 3, 5 et 6, l'amine chauffée à 70 °C et l'acide à 150°C sont introduits séparément sous forme liquide dans l'extrudeuse avec un excès d'amine, le rapport molaire amine/acide est de 1,046. Le débit total
15 est de 6 kg/h.

Pour l'essai 4, l'amine chauffée à 70 °C sous forme liquide et l'acide gardé forme solide à température ambiante sont introduits séparément dans l'extrudeuse avec un excès d'amine, le rapport molaire amine/acide est de 1,046. Le débit total est de 6 kg/h.

20 Pour les essais 3, 4 et 6, le catalyseur utilisé est le P₂O₅. Pour les essais 3 et 6, il est préalablement dissous dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) puis il est mélangé avec l'acide sébacique dans un rapport massique 0,1/99,9 pour avoir une teneur finale de 0,06 pcr.

Pour l'essai 4, le P₂O₅ est directement mélangé dans l'acide solide dans
25 un rapport massique 0,1/99,9 pour avoir une teneur finale de 0,06 pcr.

Pour l'essai 5, le catalyseur utilisé est le H₃PO₄. Il est mélangé avec l'acide sébacique fondu dans un rapport massique 0,1/99,9 pour avoir une teneur finale de 0,06 pcr.

Dans la zone d'introduction Z₀ et dans la zone de mélange Z₁ des monomères et dans la zone Z₂ de formation du bouchon de matière, la
30 température est de 140-200 °C. Pour les essais 1, 2, 3, 5 et 6, la zone de mélange de monomères et la zone de formation du bouchon de matière est

constitué d'un enchaînement [S26/R/26]- [KB30/4/R/26]-[KB90/4/R/26]- [S26/R/26].

Pour l'essai 4, la zone de mélange des monomères et la zone de formation du bouchon de matière se termine par un enchaînement
5 [S26/R/26]-[KB30/4/R/26]-[KB60/4/R/26]-[KB90/4/R/26], terminé par un élément de rétrécissement (bouchon). La température est de 200 °C au niveau du bouchon.

Ensuite, dans la zone de polycondensation, enchaînant des tronçons de cisaillement et au moins une zone de dépression à 100 mbar formant une
10 zone Z_{31} , la température est de 290 °C. Cette zone de polycondensation comporte différents enchaînements [KB60/4/R/26]-[KB90/4/R/26]-[KB60/4/L/26] ou [S26/L/26], et au moins un enchaînement [KB30/4/R/26]-[KB60/4/R/26]-[KB90/4/R/26]-[KB60/4/L/26] ou [S26/L/26], qui pour certain(s) sont séparés par une zone d'introduction d'azote suivie d'une zone
15 de dépression. Différentes zones d'introduction d'azote sont présentes, tout d'abord au niveau de l'introduction des monomères, puis avant chaque zone de dépression le long de l'extrudeuse avec un débit total de 4 L/h. Dans le dernier tronçon Z_{32} de la zone de polycondensation, la température est abaissée à 250 °C et une ouverture est présente pour le dégazage de la
20 matière. Une zone de transport Z_4 termine l'extrusion. Les températures de la zone Z_4 et de la pompe de décharge (« melt-pump ») sont régulées à la même température que celle de la zone Z_{32} à savoir 250°C.

Pour les essais 1, 3, 4 et 5, la longueur totale des vis d'acheminement est de 80D et deux zones de dépression sont présentes ce qui correspond à
25 une longueur de travail de 50D. Les essais 3 et 4 utilisent le pentoxyde de phosphore (P_2O_5) comme catalyseur et l'essai 5 utilise l'acide phosphorique (H_3PO_4). Les deux catalyseurs sont utilisés à une teneur de 0,06pcr par rapport à la masse totale des monomères.

Pour les essais 2 et 6, la longueur totale des vis d'acheminement est de
30 110D et trois zones de dépression sont présentes ce qui correspond à une longueur de travail de 70D. L'essai 6 utilise un catalyseur (pentoxyde de

phosphore) à une teneur de 0,06pcr par rapport à la masse totale des monomères.

Exemple 7 à 10 :

5 Les essais 7 à 10 sont réalisés dans des conditions identiques à l'essai 1 (hormis les différences mentionnées ci-après), mais ils ont été réalisés sur une extrudeuse multi-vis de 12 vis de diamètre 18 mm avec un débit total de 11 kg/h.

10 Pour les essais 7 et 9, deux zones de dépression sont présentes et l'extrudeuse a une longueur totale de 30D ce qui correspond à une longueur de travail de 16D. L'essai 7 utilise un catalyseur (pentoxyde de phosphore) à une teneur de 0,06pcr par rapport à la masse totale des monomères. Il a été préalablement solubilisé dans le DMSO avant son ajout dans l'acide sébacique.

15 Pour les essais 8 et 10, quatre zones de dépression sont présentes et l'extrudeuse a une longueur totale de 40D ce qui correspond à une longueur de travail de 22D. L'essai 10 utilise un catalyseur (pentoxyde de phosphore) à une teneur de 0,06pcr par rapport à la masse totale des monomères. Il a été préalablement solubilisé dans le DMSO avant son ajout dans l'acide
20 sébacique.

L'indice de viscosité (« viscosity number : VN ») est déterminé en suivant les directives de la norme ISO 307 :2007. Le solvant utilisé pour former les solutions de polymère est un mélange de phénol et de dichlorobenzène avec une répartition massique de 50% chacun. Le
25 polyamide est dissous à 135°C pendant 45 minutes pour une concentration finale de 5mg.mL. Après refroidissement à température ambiante, le temps d'écoulement des solutions de polymères et du mélange solvant seul sont mesurés à 25°C dans un bain thermo staté à l'aide d'un viscosimètre de type Ubbeldohde comportant un capillaire avec un diamètre interne de 1,03 mm
30 +/- 2% (norme ISO3105).

Les masses molaires des polyamides sont déterminées par chromatographie d'exclusion stérique en utilisant comme solvant d'élution le

1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol. Les polyamides sont dissous dans ce même solvant à une concentration de 1mg.mL et le débit d'élution est de 0,75 mL.min⁻¹. Le polymère utilisé pour la calibration entre masses molaires et le temps d'élution est typiquement le polyméthacrylate de méthyle.

- 5 Les propriétés mécaniques ont été mesurées après mise en forme par injection sur des éprouvettes H2 à une vitesse de traction de 50 mm/min, selon la norme ISO 527. Le pourcentage d'allongement à la rupture et la contrainte au seuil ont été relevés.

Essais avec la bi-vis de 26 mm

Essai	1	2	3	4	5	6
L/D	80	110	80	80	80	110
Zone de dépression	2	3	2	2	2	3
Catalyseur			0,06	0,06	0,06	0,06
Catalyseur			P2O5	H3PO4	P2O5	P2O5
Température zone 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
Allongement à la rupture (%)	25	83	93	89	91	103
Contrainte au seuil (MPa)	57	58	59	54	58	61

Essais avec la multi-vis (12)

Essai	7	8	9	10
L/D	30	40	30	40
Zone de vide	2	4	2	4
Catalyseur			0,06	0,06
Température zone 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
Allongement à la rupture (%)	35	90	95	105
Contrainte au seuil (MPa)	58	57	59	61

Il ressort des résultats obtenus :

- Les essais 1 et 2 montrent l'effet de la longueur de l'extrudeuse sur le produit en sortie.
- Les essais 3, 4 et 5 montrent l'effet de la présence du catalyseur par rapport aux exemples 1 et 2.
- Les essais 3 et 4 montrent l'intérêt d'avoir les deux monomères sous forme liquide.
- Les essais 7 et 8 montrent l'intérêt d'une multi-vis par rapport à une bi-vis et les essais 9 et 10 montrent l'effet de la présence du catalyseur par rapport aux essais 7 et 8.

REVENDEICATIONS

1 - Procédé de préparation d'un polyamide par polycondensation à partir d'un ou plusieurs monomères adaptés à la préparation de polyamide caractérisé en ce que :

- 5 - le ou les monomères sélectionnés, sont introduits, sans réaction préalable et sans préparation préalable du sel correspondant, dans une extrudeuse comportant au moins deux vis d'acheminement tournant de manière co-rotative,
- toutes les étapes de réaction et de polycondensation, en partant
10 initialement du ou des monomères sélectionnés, et permettant d'aboutir au polyamide désiré, sont menées dans une extrudeuse comportant au moins deux vis d'acheminement tournant de manière co-rotative,
- et la polycondensation est réalisée en réalisant au moins deux opérations d'évacuation du ou des sous-produit(s) formé(s) par la réaction de
15 polycondensation.

2 - Procédé de préparation d'un polyamide selon la revendication 1 caractérisé en ce que le degré moyen de polymérisation (DP_n) du polyamide obtenu est au moins égal à 50, de préférence au moins égal à 100.

3 - Procédé de préparation d'un polyamide selon l'une quelconque des
20 revendications précédentes caractérisé en ce que le polyamide obtenu présente une masse molaire moyenne en masse (M_w) au moins égal à 14000 g/mol, et de préférence appartenant à la gamme allant de 30000 à 100000 g/mol.

4 - Procédé de préparation d'un polyamide selon l'une quelconque des
25 revendications précédentes caractérisé en ce que le polyamide obtenu présente un indice de viscosité au moins égal à 80 ml/g, et de préférence appartenant à la gamme allant de 120 à 250 ml/g.

5 - Procédé de préparation d'un polyamide selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que toutes les étapes de
30 réaction et de polycondensation permettant d'aboutir au polyamide désiré à partir du ou des monomères sélectionnés sont réalisées dans une extrudeuse co-rotative unique.

6 - Procédé de préparation d'un polyamide selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il comporte les étapes successives suivantes :

- une étape de mélange du ou des monomères sélectionnés,
- 5 -et une étape de polycondensation menée en réalisant successivement des opérations de cisaillement et de dépression sur la matière acheminée par les vis d'acheminement.

7 - Procédé de préparation d'un polyamide selon la revendication 6 caractérisé en ce qu'une étape de formation d'un bouchon de matière
10 renouvelé de façon continue par acheminement de la matière sur les vis d'acheminement, est mise en œuvre entre les étapes de mélange et de polycondensation.

8 - Procédé de préparation d'un polyamide selon la revendication 7 caractérisé en ce que le bouchon de matière constitué de la matière en
15 avancement remplit tout le volume disponible pour le passage de la matière et constitue une zone qui est hermétique aux vapeurs, et notamment aux vapeurs de monomère qui peuvent être générées.

9 - Procédé de préparation d'un polyamide selon la revendication 6, 7 ou 8 caractérisé en ce que, lors de l'étape de mélange du ou des monomères, et
20 lors de l'étape de formation du bouchon lorsque celle-ci est mise en œuvre, la matière est maintenue à une température supérieure d'au plus 100°C par rapport à la température de fusion du monomère ayant le point de fusion le plus haut, et supérieure de plus de 5 °C par rapport à la température de fusion du monomère ayant le point de fusion le plus haut.

10 - Procédé de préparation d'un polyamide selon l'une quelconque des revendications 6 à 9 caractérisé en ce que, lors de l'étape de
25 polycondensation, la matière est maintenue à une température supérieure aux températures appliquées pendant les étapes de mélange et de formation du bouchon de matière, qui appartient, par exemple à la gamme allant de
30 150 et 350°C, et de préférence de 250 et 320 °C.

11 - Procédé de préparation d'un polyamide selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'extrudeuse utilisée

comporte, sur chaque vis d'acheminement qui la constitue, plusieurs, de préférence au moins quatre, tronçons de cisaillement enchaînant chacun au moins deux éléments de cisaillement et un élément de rétention.

5 **12** - Procédé de préparation d'un polyamide selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'extrudeuse utilisée comporte plusieurs zones qui se succèdent dans le sens d'acheminement de la matière, afin de produire selon un procédé continu, le polyamide désiré : une zone d'introduction (Z_0) du ou des monomères, suivie d'une zone de mélange du ou des monomères (Z_1), suivie d'une zone de polycondensation
10 (Z_3).

13 - Procédé de préparation d'un polyamide selon la revendication 12 caractérisé en ce que la zone de mélange (Z_1) et la zone de polycondensation (Z_3) sont séparées par une zone d'isolement (Z_2), afin d'éviter le passage de vapeurs de monomères.

15 **14** - Procédé de préparation d'un polyamide selon la revendication 13 caractérisé en ce que la zone d'isolement (Z_2) est constituée, sur chaque vis d'acheminement, d'au moins un élément de rétrécissement du passage pour la matière ou d'au moins deux éléments de rétention.

15 - Procédé de préparation d'un polyamide selon l'une quelconque des revendication 12 à 14 caractérisé en ce que l'extrudeuse utilisée comporte, dans la zone de mélange (Z_1), sur chaque vis d'acheminement qui la constitue, plusieurs éléments de transports, suivi d'au moins un, et notamment un ou deux, tronçon(s) de cisaillement enchaînant au moins un, de préférence au moins deux éléments de cisaillement et un élément de
20 rétention.
25

16 - Procédé de préparation d'un polyamide selon l'une quelconque des revendications 12 à 15 caractérisé en ce que l'extrudeuse utilisée comporte, dans la zone de polycondensation (Z_3), sur chaque vis d'acheminement qui la constitue, au moins trois, et notamment trois, quatre, cinq ou six tronçon(s)
30 de cisaillement enchaînant au moins deux éléments de cisaillement et un élément de rétention.

17 - Procédé de préparation d'un polyamide selon la revendication 16 caractérisé en ce que l'extrudeuse utilisée comporte, également dans sa zone de polycondensation (Z_3), sur chaque vis d'acheminement qui la constitue, au moins un, et notamment un ou deux, tronçon(s) de cisaillement enchaînant au moins trois éléments de cisaillement et un élément de rétention.

18 - Procédé de préparation d'un polyamide selon la revendication 15, 16 ou 17 caractérisé en ce que dans le(s) tronçon(s) de cisaillement, les éléments de cisaillements comportent des ailettes décalées d'un angle croissant selon le sens inverse au sens de rotation des vis d'acheminement, dans le sens d'acheminement de la matière.

19 - Procédé de préparation d'un polyamide selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que les opérations d'évacuation du ou des sous-produits formés par la réaction de polycondensation sont accompagnées d'une réinjection dans l'extrudeuse du ou des monomères entraînés avec le ou les sous-produits formés.

20 - Procédé de préparation d'un polyamide selon la revendication 19 caractérisé en ce que les opérations d'évacuation du ou des sous-produits formés s'accompagnent de la création d'une zone de dépression au sein de l'extrudeuse.

21 - Procédé de préparation d'un polyamide selon la revendication 19 ou 20 caractérisé en ce que les opérations d'évacuation du ou des sous-produits formés sont précédées d'une injection dans l'extrudeuse de gaz inerte.

22 - Procédé de préparation d'un polyamide selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'extrudeuse comporte un enchaînement d'éléments permettant de mener la réaction de polycondensation pendant un temps suffisant pour aboutir au taux de conversion souhaité en sortie d'extrudeuse.

23 - Procédé de préparation d'un polyamide selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'extrudeuse est choisie parmi :

- les extrudeuses bi-vis présentant une longueur de travail d'au moins 50D, typiquement supérieure ou égale à 70D, avantageusement supérieure ou égale à 90D, et très avantageusement supérieure ou égale à 120D,
- 5 - les extrudeuses 3-vis planes présentant une longueur de travail d'au moins 33D, typiquement supérieure ou égale à 40D, avantageusement supérieure ou égale à 50D, et très avantageusement supérieure ou égale à 80D,
- les extrudeuses 4-vis planes présentant une longueur de travail d'au
10 moins 24D, typiquement supérieure ou égale à 30D, avantageusement supérieure ou égale à 40D, et très avantageusement supérieure ou égale à 60D,
- les extrudeuses 6-vis planes présentant une longueur de travail d'au
15 moins 16D, typiquement supérieure ou égale à 20D, avantageusement supérieure ou égale à 25D, et très avantageusement supérieure ou égale à 40D,
- les extrudeuses 8-vis planes présentant une longueur de travail d'au
20 moins 12D, typiquement supérieure ou égale à 15D, avantageusement supérieure ou égale à 20D, et très avantageusement supérieure ou égale à 30D,
- les extrudeuses 4-vis annulaires présentant une longueur de travail d'au
moins 36D, typiquement supérieure ou égale à 44D, avantageusement supérieure ou égale à 56D, et très avantageusement supérieure ou égale à 88D,
- 25 - les extrudeuses 6-vis annulaires présentant une longueur de travail d'au moins 29D, typiquement supérieure ou égale à 36D, avantageusement supérieure ou égale à 46D, et très avantageusement supérieure ou égale à 72D,
- les extrudeuses 8-vis annulaires présentant une longueur de travail d'au
30 moins 24D, typiquement supérieure ou égale à 28D, avantageusement supérieure ou égale à 36D, et très avantageusement supérieure ou égale à 56D,

-les extrudeuses 10-vis annulaires présentant une longueur de travail d'au moins 19D, typiquement supérieure ou égale à 24D, avantageusement supérieure ou égale à 31D, et très avantageusement supérieure ou égale à 48D, et

- 5 -les extrudeuses 12-vis annulaires présentant une longueur de travail d'au moins 14D, typiquement supérieure ou égale à 16D, avantageusement supérieure ou égale à 32D, et très avantageusement supérieure ou égale à 40D.

24 - Procédé de préparation d'un polyamide selon l'une quelconque des
10 revendications précédentes caractérisé en ce que l'extrudeuse est une extrudeuse comportant plus de deux vis d'acheminement.

25 - Procédé de préparation d'un polyamide selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'extrudeuse comporte, sur chaque vis d'acheminement qui la constitue, au moins 14 éléments de
15 transport, et de préférence au moins 25 éléments de transport, au moins 18 éléments de cisaillement, et de préférence au moins 37 éléments de cisaillement, et au moins 6 éléments de rétention, et de préférence au moins 15 éléments de rétention.

26 - Procédé de préparation d'un polyamide selon l'une quelconque des
20 revendications précédentes caractérisé en ce que le temps de séjour de la matière dans l'extrudeuse est supérieur ou égal à 3 ou 4 minutes, et notamment de 4 à 30 minutes et typiquement, de 6 à 20 minutes.

27 - Procédé de préparation d'un polyamide selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le ou les monomères
25 introduits dans l'extrudeuse contiennent, de préférence, une teneur en eau inférieure à 5 % en masse, préférentiellement inférieure à 1 % en masse, plus préférentiellement inférieure à 0,6 % en masse.

28 - Procédé de préparation d'un polyamide selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'un couple de monomères
30 constitué d'une diamine et d'un diacide est introduit dans l'extrudeuse et au moins deux opérations d'évacuation de l'eau formée par la réaction de polycondensation sont réalisées.

29 - Procédé de préparation selon la revendication 28 caractérisé en ce qu'il utilise un excès stoechiométrique en monomère le plus volatile, correspondant, de préférence, à un rapport stoechiométrique pouvant aller jusqu'à 1,2.

5 **30** - Procédé de préparation d'un polyamide selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le ou les monomères sont introduits dans l'extrudeuse sous une forme fusionnée liquide.

10 **31** - Procédé de préparation d'un polyamide selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il utilise un catalyseur choisi parmi les suivants :

un phosphore pentavalent comme l'acide phosphorique (H_3PO_4) l'acide phosphoreux (H_3PO_3), l'acide hypophosphoreux (H_3PO_2), l'acide phénylphosphinique ($\text{H}_2\text{PO}_3\text{Ph}$), les acides poly-phosphoriques comme l'anhydride phosphorique, l'acide tetrapolyphosphorique, l'acide
15 pyrophosphorique ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$), l'acide trimetaphosphorique, le pentachlorure phosphorique, un ester phosphoreux comme la triphényl phosphite ($\text{P}(\text{OPh})_3$), un hypophosphite tel que l'ammonium hypophosphite, le sodium hypophosphite, l'acide borique et ses dérivés comme l'anhydride borique (B_2O_3), l'anhydride phosphorique (P_2O_5) et l'acide pyrophosphorique
20 ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$), capable d'absorber chimiquement l'eau, étant préférés.

32 - Extrudeuse adaptée pour la mise en œuvre d'un procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes.