

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 513 340**

51 Int. Cl.:

C08G 69/28 (2006.01)

C07C 51/41 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.03.2010** **E 10710058 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.07.2014** **EP 2417186**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de una solución de sales de diácidos/diamina(s)**

30 Prioridad:

09.04.2009 FR 0952333

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

24.10.2014

73 Titular/es:

RHODIA OPÉRATIONS (100.0%)
40, rue de La Haie Coq
93306 Aubervilliers, FR

72 Inventor/es:

LOMEL, SÉBASTIEN;
THIERRY, JEAN-FRANÇOIS y
BOSSENNEC, VÉRONIQUE

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 513 340 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de fabricación de una solución de sales de diácidos/diamina(s)

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de una solución de una sal de diamina(s) y diácidos para la fabricación de poliamida.

10 Para obtener poliamidas a partir de monómeros diácidos y diaminas de peso molecular elevado, se utiliza generalmente una solución acuosa de una sal formada mediante reacción entre una molécula de diamina y una molécula de diácido. Esta solución se calienta para evaporar el agua en un primer tiempo y seguidamente para llevar a cabo una polimerización por policondensación, para obtener cadenas macromoleculares que comprenden funciones amidas.

15 La solución de sal contiene generalmente cantidades esencialmente estequiométricas de diácido(s) y diamina(s). La concentración en peso en sal de nylon (sal de adipato de hexametileno-diamonio) utilizada como primera materia prima para la fabricación de poliamida, más precisamente de PA66, está comprendida generalmente entre 50% y 65%. Esta solución generalmente es almacenada antes de ser transportada en su caso, y seguidamente alimentada a las instalaciones de polimerización.

20 Han sido propuestos diversos procedimientos de fabricación de solución de sal de diácido(s) y de diamina(s). Para la fabricación de sal de nilón, estos procedimientos consisten generalmente en añadir ácido adípico en hexametileno-diamina, o a la inversa en medio acuoso, evacuando o no el calor producido por la reacción de neutralización.

25 Para la fabricación de copoliamidas, en particular copoliamidas a partir de diácidos aromáticos, ácido adípico y hexametileno-diamina, se utiliza un cierto número de monómeros de naturaleza diferente. En dirección ascendente de la reacción de polimerización de estas copoliamidas, durante la preparación de la solución de sal de diácidos y diamina(s) a partir de diferentes monómeros, surgen problemas de disolución de estos diferentes monómeros. Por ejemplo, la disolución a veces imposible, o el tiempo de disolución es demasiado largo, o se deben utilizar soluciones diluidas. Esto puede suponer problemas de productividad, de calidad del producto, de almacenamiento y
30 transporte de la solución en la instalación de polimerización.

Por tanto, se buscan procedimientos de preparación de solución de ácidos y diamina(s) que no presenten estos problemas.

35 Con estos fines, la invención propone un procedimiento de fabricación de una solución acuosa (A) de sales de diácidos y de diamina(s) obtenidos mediante mezcla de al menos dos diácidos y al menos una diamina a una concentración en peso de sal comprendida entre 40 y 70%, caracterizado porque comprende las etapas siguientes:

40 - producir en un reactor una solución acuosa (A') de diamina(s) y diácido(s), que tiene una relación en moles de diácido/diamina inferior a 1, preferentemente inferior o igual a 0,9, mediante alimentación a dicho reactor que contiene un líquido a una temperatura comprendida entre 55 y 95 °C (incluidos los extremos), preferentemente entre 60 y 90 °C (incluidos los extremos) que comprende agua y diamina, un flujo (B') que comprende un diácido, eventualmente un flujo que comprende diamina, eventualmente un flujo que comprende agua; siendo controlado(s) los caudales del o de los flujos de alimentación para tener constantemente una temperatura de la solución en el
45 reactor inferior a la temperatura de ebullición bajo la presión de funcionamiento del mismo; siendo controladas las cantidades de agua y de diamina del líquido así como los caudales del flujo de alimentación para tener constantemente una relación en moles de diácido(s)/diamina(s) inferior a 1, siendo el diácido del flujo (B') un diácido alifático o cicloalifático que comprende un número de átomos de carbono superior a 10 o un diácido aromático;

50 - mezclar la solución acuosa (A') procedente de la primera etapa con un flujo (B'') que comprende al menos un diácido, siendo el diácido un diácido alifático o cicloalifático que comprende un número de átomos de carbono inferior o igual a 10 y, eventualmente, agua y/o diamina complementarias; con el fin de obtener una solución acuosa (procedente de la mezcla (A') y (B'')) que tiene una relación en moles de diácidos/diamina(s) comprendida entre 0,9 y 1,1, preferentemente comprendida entre 0,98 y 1,02 (incluidos los extremos); siendo llevada esta solución a
55 temperatura como máximo igual a la temperatura de ebullición de la solución a la presión de funcionamiento mediante al menos el desprendimiento de calor de la reacción entre la(s) diamina(s) y los diácidos; esto con el fin de obtener la solución (A) de diácidos y diamina(s) a la concentración y composición deseadas.

60 Mediante temperatura de ebullición, se debe comprender la temperatura de ebullición de la solución contenida en un reactor a la presión de trabajo o de funcionamiento del procedimiento.

Como diaminas convenientes para la invención, se pueden citar hexametileno-diamina (HMD) como monómero preferido y más utilizado e igualmente heptametileno-diamina, tetrametileno-diamina, octametileno-diamina, nonametileno-diamina, dodecametileno-diamina, 2-metil-pentametileno-diamina, undecametileno-diamina, dodecametileno-diamina, xilileno-diamina o isoforona-diamina. Es posible utilizar una mezcla de varios monómeros de diaminas.

En el procedimiento de la invención, la diamina puede ser utilizada en forma pura o en forma de solución acuosa concentrada. Para la HMD, puede ser utilizada una solución que comprende al menos 50% en peso de diamina, preferentemente al menos 85% e incluso más ventajosamente 90% en peso aproximadamente. No obstante, los flujos que comprenden la diamina pueden comprender otros compuestos sin apartarse por esto del marco de la invención.

Como diácido aromático, o diácido alifático o cicloalifático que comprende un número de átomos de carbono superior a 10, adecuado para la invención, se pueden citar el ácido dodecanodioico, isoftálico, tereftálico, naftaleno-dicarboxílico, por ejemplo. El ácido preferido es ácido tereftálico.

Como diácido alifático o cicloalifático que comprende un número de átomos de carbono inferior o igual a 10, adecuado para la invención, se pueden citar el ácido adípico, subérico, sebácico, azelaico, pimélico o ácido ciclohexano-dicarboxílico. El ácido preferido es el ácido adípico.

Los diácidos son generalmente utilizados en forma de polvo. No obstante, pueden estar igualmente en forma solución acuosa o de suspensión.

Ventajosamente, se utiliza una mezcla de diácido aromático y diácido alifático. La proporción en moles diácido aromático con respecto al diácido alifático está comprendido entre 5 y 80%, preferentemente entre 20 y 50%. Preferentemente, el diácido aromático es ácido tereftálico y el diácido alifático es ácido adípico. Preferentemente, la proporción en moles de ácido tereftálico con respecto a los diácidos está comprendida entre 5 y 80%, preferentemente entre 20 y 50%.

Como para los flujos que comprenden la diamina, los flujos pueden comprender el diácido que puede contener otros compuestos, como disolventes, sin apartarse por ello del marco de la invención.

Pueden ser introducidos limitadores de cadena durante la realización del procedimiento de la invención, por ejemplo, durante la primera etapa del procedimiento de preparación de la solución acuosa (A') o en el flujo (B''). Como ejemplo de limitadores de cadena se pueden citar, por ejemplo, ácido benzoico, ácido acético, etc.

La primera etapa del procedimiento de la invención consiste en preparar una solución acuosa (A') de diamina(s) y diácido(s), que tiene una relación en moles de diácido/diamina inferior a 1, preferentemente inferior o igual a 0,9.

La preparación de esta solución acuosa (A') consiste en alimentar a un líquido que comprende agua y diamina un flujo (B') que comprende el diácido. Ventajosamente, el agua y la diamina del líquido representan la totalidad del agua y de la diamina de la solución (A'). Cuando el agua y la diamina del líquido no representen la totalidad de la diamina y el agua del líquido, pueden ser generalmente alimentados un flujo de diamina y/o un flujo de agua al reactor, además del flujo (B') que comprende el diácido. La diamina del líquido (A') es ventajosamente hexametileno-diamina.

La concentración de agua en el líquido puede variar en un amplio intervalo. No obstante, esta última es suficientemente elevada para permitir la disolución del diácido del flujo (B') y, por tanto, para la obtención de la solución (A') en un tiempo razonable. Ventajosamente, la concentración de agua del líquido es superior o igual a 30% en peso.

El líquido está a una temperatura comprendida entre 55 y 95 °C (incluidos los extremos), preferentemente entre 60 y 90 °C (incluidos los extremos). Esto permite situarse en las mejores condiciones para proceder a la disolución del diácido del flujo (B'). El líquido puede ser calentado o no.

El líquido puede comprender también una parte del diácido alifático o cicloalifático que tiene un número de átomos de carbono inferior o igual a 10, correspondiente o no al diácido introducido en el flujo (B'').

Según un modo de realización particular del procedimiento de la invención y cuando el procedimiento es discontinuo, el reactor, al comienzo de la primera etapa del procedimiento, puede contener una pequeña cantidad de solución acuosa (A) o de solución acuosa (A') denominada pie de solución. Esta solución acuosa es una pequeña parte de la solución (A) o de la solución (A') preparada en una operación anterior.

La cantidad de esta solución (A) o solución (A') presente en el reactor al comienzo de la primera etapa es igual al menos a aproximadamente 5%, ventajosamente entre 5 y 40%, preferentemente entre 10% y 35% en peso de la cantidad total de solución (A) o de la solución (A') que se va a producir en el reactor.

Ventajosamente, según una característica de la invención, se minimizan los intercambios de calor entre el reactor y el entorno, o el exterior, es decir, el reactor funciona en modo casi adiabático.

La temperatura en el reactor durante la alimentación del flujo (B') se puede elevar a causa de la reacción de

neutralización entre la diamina y el diácido. No obstante, la temperatura de la solución en el reactor durante todo el funcionamiento y al final de la etapa, será siempre inferior a la temperatura de ebullición de la solución bajo la presión de funcionamiento.

- 5 El diácido del flujo (B') es un diácido aromático, o un diácido alifático o cicloalifático que comprende más de 10 átomos de carbono. Se trata ventajosamente del ácido tereftálico.

La concentración de agua en la solución (A') puede variar en un amplio intervalo, en función de la concentración de la sal final deseada y, por tanto, de la cantidad de agua eventualmente aportada por el flujo (B'').

- 10 Según un modo de realización particular del procedimiento de la invención, la temperatura de la solución (A') es superior o igual a 75 °C, con el fin de evitar cualquier aparición de fase sólida en la solución (A').

- 15 La realización de la primera etapa del procedimiento de la invención permite realizar una muy buena disolución del diácido del flujo (B').

- 20 En una segunda etapa del procedimiento de la invención, se mezcla la solución (A') procedente de la primera etapa con un flujo (B'') que comprende al menos diácido y, eventualmente agua y/o diamina complementarias. Esto permite obtener una solución acuosa (procedente de la mezcla de (A') y (B'')) que tiene una relación en moles de diácidos/diamina(s) comprendida entre 0,9 y 1,1, preferentemente comprendida entre 0,98 y 1,02 (incluidos los extremos). Esta etapa permite la obtención de una solución de diácidos y diaminas a la concentración y a la composición deseada.

- 25 Puede ser añadida igualmente agua para ajustar la concentración de sal de diácido(s)/diamina(s) a una concentración en peso superior a 40%, preferentemente comprendida entre 50 y 65% en peso. El agua puede ser ventajosamente mezclada con flujo de ácido.

- 30 El diácido del flujo (B'') es un ácido alifático o cicloalifático que comprende un número de átomos de carbono inferior o igual a 10. Se trata ventajosamente de ácido adípico.

- 35 Ventajosamente, el flujo (B'') es una solución acuosa de diácido y diamina con una relación en moles de diácido/diamina comprendida entre 1,5 y 5 y una concentración en el agua de las especies disueltas comprendida entre 40 y 75%, preferentemente entre 45 y 65%. La diamina del flujo (B'') es ventajosamente hexametileno-diamina. La temperatura del flujo (B'') es suficiente elevada para evitar cualquier aparición de fase sólida en el flujo (B''). El calor de la reacción de neutralización de la amina por el ácido provoca un aumento de la temperatura en el reactor de preparación del flujo (B''), para alcanzar al mínimo la temperatura de ebullición de la mezcla a la presión de funcionamiento.

- 40 Por especies disueltas hay que comprender el conjunto de especies de diácidos y diaminas presentes en el medio en forma libre o iónica (sal) u otra.

- 45 Según un modo de realización particular del procedimiento de la invención, y cuando el procedimiento es discontinuo, el reactor de preparación del flujo (B''), al comienzo de la preparación del flujo (B''), puede contener una pequeña cantidad de flujo (B''), denominado pie. Este pie es una pequeña parte del flujo (B'') preparado en una operación anterior.

- 50 La cantidad de este pie presente en el reactor al comienzo de la preparación del flujo (B'') es igual al menos a aproximadamente 5%, ventajosamente entre 5 y 40%, preferentemente entre 10% y 35% en peso de la cantidad total de flujo (B'') que va a ser producido en el reactor.

Ventajosamente, según una característica de la invención, se minimizan los intercambios de calor entre el reactor y el entorno o exterior, es decir, el reactor funciona en un modo casi adiabático.

- 55 Según un modo de realización particular del procedimiento de la invención, el procedimiento de la invención comprende una etapa complementaria de ajuste de la relación en moles de diácidos/diamina, por ejemplo, a un valor comprendido entre 0,995 y 1,005. Esta etapa se realiza preferentemente mediante la adición de diamina y agua.

- 60 El procedimiento de la invención se realiza ventajosamente manteniendo el (o los) reactor(es) bajo una atmósfera exenta de oxígeno como, por ejemplo, bajo una atmósfera constituida por nitrógeno, gases raros, vapor de agua o una mezcla de éstos.

- 65 En un modo de realización preferido la atmósfera exenta de oxígeno se obtiene mediante alimentación en continuo de un flujo de nitrógeno, o bien mediante el mantenimiento de una presión de nitrógeno en el (o los) reactor(es) y mediante la generación de vapor de agua por ebullición de la solución.

En este último caso, es ventajoso que el escape o evacuación del nitrógeno se realice a través de un condensador

dispuesto sobre el (o los) reactor(es). Por tanto, el agua arrastrada con el nitrógeno es condensada y reciclada en el (o los) reactor(es).

Este modo de realización permite igualmente la evacuación del oxígeno presente, por ejemplo en forma de disuelta, en la solución y, por tanto, evita una oxidación de los monómeros, particularmente de la diamina. El oxígeno puede ser aportado particularmente por los monómeros de diácidos.

Según otro modo de realización, el reactor es mantenido bajo una atmósfera exenta de oxígeno por alimentación, por ejemplo, de nitrógeno en el reactor vacío y manteniendo esta atmósfera de nitrógeno durante los rellenados y vaciados del reactor.

En este modo de realización, el oxígeno disuelto será evacuado mediante arrastre por el nitrógeno que sale del reactor en el transcurso del rellenado de éste. Esta evacuación de nitrógeno se efectúa, preferentemente, a través de un condensador para condensar así el vapor de agua arrastrado por nitrógeno.

Preferentemente, el (o los) reactor(es) está(n) provisto(s) de un aislamiento térmico para limitar los intercambios de calor con el medio exterior y limitar así las pérdidas de calor.

El procedimiento de la invención se puede realizar según un modo discontinuo o un modo continuo. Estos dos modos de realización se describen en detalle a continuación.

El procedimiento de la invención se puede realizar en cualquier tipo de reactor. Más particularmente, los reactores en los que se introducen materiales sólidos comprenden una agitación mecánica y pueden estar equipados de medios que permiten mantener la temperatura, particularmente durante los periodos de parada o de cambio de temporada de fabricación. Para obtener una homogeneización de la solución en el reactor, puede ser utilizado un bucle de circulación externa que comprende una bomba.

El procedimiento de la invención se puede llevar a cabo en un reactor único o en varios reactores. Estos reactores pueden estar dispuestos, por ejemplo, en paralelo o en serie.

Según el procedimiento de la invención, la relación en moles de diácidos/diamina puede ser ventajosamente controlada y ajustada mediante la medición del pH de la solución y la adición de diácido y/o diamina complementaria en función del resultado de esta medición del pH.

La solución de sal obtenida según el procedimiento de la invención puede ser alimentada directamente a una instalación de polimerización o puede ser almacenada en un depósito de almacenamiento o en contenedores adaptados para el transporte, antes eventualmente de la transferencia y utilización.

Se realiza a continuación una descripción detallada de los dos modos de realización del procedimiento de la invención haciendo referencia a las figuras 1 y 2 anejas en las cuales:

- la figura 1 representa un esquema sinóptico de una instalación que permite llevar a cabo el procedimiento según un modo de realización discontinuo, y

- la figura 2 representa un esquema sinóptico de una instalación que permite llevar a cabo el procedimiento según un modo de realización continuo.

La invención se ilustra igualmente mediante los ejemplos de fabricación de soluciones de sal obtenidas según el modo de realización discontinuo del procedimiento.

En la descripción siguiente se utilizarán los términos ácido adípico (AA), ácido tereftálico (AT) y hexametileno-diamina (HMD) para designar los diácidos y la diamina. No obstante, este procedimiento se aplica igualmente a otros diácidos y otras diaminas anteriormente indicados.

Haciendo referencia a la figura 1, se describe un primer modo de realización del procedimiento de la invención que funciona según el modo discontinuo. La instalación comprende un primer reactor 1 agitado al que se añaden ácido adípico 2, generalmente en forma de un polvo, y un flujo 3 líquido de hexametileno-diamina. Es introducida igualmente el agua 4 en este reactor.

Los diferentes productos son añadidos en el reactor 1 que contiene una pequeña cantidad de solución de ácido adípico y hexametileno-diamina en agua, con elevado contenido de ácido adípico, y que se denomina pie de solución. Esta solución acuosa es ventajosamente una pequeña parte de la solución preparada en una operación anterior y tiene, ventajosamente, como composición, sensiblemente la composición final de la solución que será preparada en este reactor 1, a saber, una relación en moles de diácido/diamina igual a aproximadamente 2,4 y una concentración en peso de especies disueltas de aproximadamente 57%.

La instalación comprende igualmente un segundo reactor agitado 5, en el que se añaden agua 4, un flujo 9 líquido de hexametileno-diamina y ácido tereftálico 13, generalmente en forma de polvo.

La hexametileno-diamina y el agua se añaden al reactor 5 que contiene una pequeña cantidad de solución de ácido tereftálico, ácido adípico y hexametileno-diamina en agua, denominada pie de solución. Esta solución acuosa es ventajosamente una pequeña parte de la solución (A) preparada en una operación anterior y tiene, ventajosamente, como composición, sensiblemente la composición final de la solución (A) que será preparada en este reactor 5, a saber, una relación en moles de diácido/diamina igual a aproximadamente 1,07 y una concentración en peso de especies disueltas de aproximadamente 52%. El ácido tereftálico es introducido seguidamente en el reactor 5. Se obtiene la disolución completa del ácido tereftálico.

La solución del reactor 1 es seguidamente alimentada al segundo reactor 5 mediante una bomba 7. Este reactor 5 está equipado con un condensador 8 y, ventajosamente, un bucle externo de circulación de la solución y/o un agitador (no representados).

A este segundo reactor 5 se alimenta la solución del reactor 1 para obtener una relación en moles de diácidos/HMD de aproximadamente 1,17. Como para el primer reactor 1, no se realiza ventajosamente ningún intercambio de calor significativo con el exterior. Por tanto, el calor de la reacción de neutralización de la amina por el ácido provoca un aumento de la temperatura en el reactor 5 para alcanzar como máximo la temperatura de ebullición de la mezcla a la presión de funcionamiento. El agua que se evapora es condensada en el condensador 8 para obtener un reflujo total del agua.

En el modo ilustrado que es el modo preferido de la invención, la solución obtenida en el segundo reactor 5 es mantenida en un tercer reactor 10 provisto de un medio de homogeneización (no representado) y eventualmente de un condensador 11.

Este tercer reactor 10, denominado igualmente reactor de ajuste, comprende una adición 6 de HMD y de agua para ajustar la relación de diácidos/HMD a un valor, por ejemplo, comprendido entre 0,995 y 1,005 y ajustar, si es necesario, la concentración de sal al valor deseado.

La solución así obtenida puede ser utilizada directamente en una instalación de polimerización o ser almacenada en un depósito de almacenamiento 12 o en contenedores adaptados para el transporte.

Haciendo referencia a la figura 2, se describe un segundo modo de realización del procedimiento de la invención. Este segundo modo de realización se refiere a un procedimiento que funciona según un modo continuo. Como en el primer modo de realización, el procedimiento comprende una primera etapa de disolución del ácido adípico utilizado en el reactor 14. El ácido adípico es alimentado mediante un sistema de tornillo sinfín, simultáneamente al agua 16 y a la diamina 30 en forma pura o de solución acuosa, para obtener en el reactor 14 una solución que contiene una relación en moles de diácido/diamina comprendida entre 1,5 y 15, preferentemente de aproximadamente de 2,4 y una concentración en peso de especies disueltas comprendida entre 40 y 75%, por ejemplo, igual a 57%.

Para obtener una homogeneización de la solución en el reactor 14, se ilustra un bucle de circulación externo 18 que comprende una bomba 19. El reactor 14 está provisto igualmente de una agitación mecánica (no representada). Una parte de la solución en circulación en el bucle alimenta un reactor 20.

Como en el primer modo de realización, el procedimiento comprende una etapa de disolución del ácido tereftálico utilizado en el reactor 21. El ácido tereftálico es alimentado mediante un sistema de tornillo sinfín 29, simultáneamente al agua 16 y a la diamina 26 en forma pura o de solución acuosa, para obtener en el reactor 21 una solución que contiene una relación en moles de diácido/diamina inferior a 1, por ejemplo, aproximadamente 0,48 y una concentración en peso de especies disueltas igual, por ejemplo, a 49%.

Para obtener una homogeneización de la solución en el reactor 21, se ilustra un bucle de circulación externo 17 que comprende una bomba 27. El reactor 21 está provisto igualmente de una agitación mecánica (no representada). Una parte 22 de la solución que circula en el bucle alimenta un reactor 20.

El reactor 20 está equipado con un bucle externo 28 de neutralización que comprende una bomba 25.

Como en el primer modo de realización, el calor desprendido por la neutralización permite un aumento de la temperatura de la solución hasta alcanzar, como máximo, la temperatura de ebullición de la solución a la presión de funcionamiento.

Para condensar el agua así evaporada, se prevé un condensador 23 en el reactor 20.

La solución producida en el reactor 20 es dirigida (flujo 24) hacia dispositivos de almacenamiento no representados.

Los ejemplos siguientes ilustran más claramente el procedimiento de la invención y sus características y ventajas.

Ejemplos

EJEMPLO 1: Producción de una solución acuosa de Sal 66/6T 66/34 (proporción en moles) al 52% en peso según el procedimiento discontinuo

Preparación de la solución (A')

Se prepara una solución acuosa de ácido tereftálico y hexametileno-diamina añadiendo ácido tereftálico (11 kg) a un líquido cuya temperatura es igual a 80 °C, siendo obtenido este último mediante adición hexametileno-diamina (18,2 kg de una solución acuosa al 90% en peso) y agua desmineralizada (27,4 kg) al reactor 5; este reactor contiene un pie de 22 kg de una solución acuosa de ácido tereftálico, ácido adípico (en la proporción en moles 34/66) y hexametileno-diamina que presenta una relación en moles de diácidos/diamina = 1,017 a una temperatura de 103 °C y una concentración en peso de especies disueltas de aproximadamente 52%.

Ventajosamente, este pie de solución es una pequeña parte de la solución (A) obtenida en el reactor 5 en una operación de fabricación anterior.

El tiempo de adición del ácido tereftálico es de aproximadamente 4 minutos y su salificación con hexametileno-diamina conduce una elevación de la temperatura del medio. El reactor está provisto de una agitación mecánica. La disolución del ácido tereftálico se obtiene al cabo de 1 minuto tras finalización la introducción ácido tereftálico. La solución acuosa obtenida presenta una concentración de especies disueltas de 49,5% en peso y la temperatura final de la solución es de 95 °C.

Preparación de la solución (B'')

Se prepara una solución acuosa de ácido adípico y hexametileno-diamina añadiendo simultáneamente ácido adípico en polvo (18,8 kg) y hexametileno-diamina (6,7 kg de una solución acuosa al 90% en peso a una temperatura 45 °C) al reactor 1, térmicamente aislado, que contiene una solución acuosa obtenida mediante adición de agua (18 kg) a un pie de 14 kg de solución acuosa de ácido tereftálico y hexametileno-diamina que presenta una relación en moles AA/HMD = 2,5 a una temperatura de 63 °C y una concentración en peso de especies disueltas de 57%.

Ventajosamente este pie de solución es una pequeña parte de la solución (B'') obtenida en el reactor 1 en una operación de fabricación anterior. El reactor está provisto de una agitación mecánica. Al final de la preparación, las especies disueltas (57% en peso) consisten en 75,6% en peso de ácido adípico y 24,4% en peso de hexametileno-diamina. La temperatura final de la solución es de 63 °C.

Preparación de la solución (A)

Se transfieren seguidamente 43,6 kg (es decir, aproximadamente 75,7%) de la solución (B'') anteriormente preparada al reactor 5 de la figura 1, térmicamente aislado y equipado con un condensador 8. La relación de diácidos/diamina de la solución obtenida es aproximadamente la estequiométrica (relación en moles de diácidos/HM = 1,017).

La energía o calor desprendido por la reacción de neutralización provoca la elevación de la temperatura del medio hasta la temperatura de ebullición, a saber, 103 °C aproximadamente en el ejemplo descrito. Los vapores producidos se condensan en el condensador 8 y forman un reflujo total en el reactor 5. La energía evacuada por la condensación de vapores corresponde a la energía de neutralización excedente.

La concentración y el pH de la solución se ajustan seguidamente mediante la adición de 0,34 kg de una solución acuosa de HMD al 90% en peso a una temperatura de 45 °C, después de la transferencia de una parte de la solución (100 kg) a un tercer reactor 10. Al final de esta etapa, la solución es una solución acuosa que contiene 52% en peso de Sal 66/6T con una relación en moles de diácidos/HMD igual a 1,003 y un pH igual a 7,20. El pH se mide a 40 °C sobre una muestra de la solución diluida con agua para obtener una concentración de especies disueltas igual 100 g/l.

La solución obtenida se almacena seguidamente en un depósito 12 ilustrado en la figura 1.

EJEMPLO 2: Producción de una solución acuosa de Sal 66/6T 66/34 (proporción en moles) al 52% en peso según el procedimiento discontinuo

Preparación de la solución (A')

Se preparara una solución acuosa de ácido tereftálico y hexametileno-diamina añadiendo ácido tereftálico (11,2 kg) a un líquido cuya temperatura es igual a 80 °C, siendo obtenido este último mediante la adición de hexametileno-diamina (24,9 kg de una solución acuosa al 20% en peso) y agua desmineralizada (27,4 kg) al reactor 5,

conteniendo este último un pie de 22 kg de una solución acuosa de ácido tereftálico, ácido adípico (en la relación en moles 34/66) y hexametileno-diamina que presenta una relación en moles de diácidos/diamina = 1,017 a una temperatura de 103 °C y una concentración en peso de especies disueltas de aproximadamente 52%.

- 5 Ventajosamente, este pie de solución es una pequeña parte de la solución (A) obtenida en el reactor 5 en una operación de fabricación anterior.

El tiempo de adición del ácido tereftálico es de aproximadamente 4 minutos y su salificación con hexametileno-diamina conduce a una elevación de la temperatura del medio. El reactor está provisto con una agitación mecánica. La disolución del ácido tereftálico se obtiene al cabo de dos minutos después de la introducción del ácido tereftálico. La solución acuosa obtenida presenta una concentración de especies disueltas de 52,7% en peso y la temperatura final de la solución es de 96 °C.

Preparación del caldo (B'')

15 Se prepara un caldo acuoso de ácido adípico añadiendo ácido adípico en polvo (18,8 kg) al reactor 1, térmicamente aislado y mantenido a 70 °C mediante calentamiento, el reactor contiene un caldo acuoso obtenido mediante adición de agua (18 kg) a un pie de 14 kg de caldo acuoso de ácido adípico a una temperatura de 70 °C y una concentración en peso de ácido adípico (sólido + disuelto) de 51%.

20 Ventajosamente, este pie de caldo es una pequeña parte del caldo (B'') obtenido en el reactor 1 en una operación de fabricación anterior. El reactor está provisto de una agitación mecánica. Al final de la preparación, el caldo acuoso presenta una concentración de ácido adípico (sólido + disuelto) de 51% en peso. La temperatura final del caldo es de 70 °C.

Preparación de la solución (A)

25 Se transfieren seguidamente 36,8 kg (es decir, aproximadamente 72,4%) del caldo (B'') anteriormente preparado al reactor 5 de la figura 1, térmicamente aislado y equipado con un condensador 8. La relación de diácidos/diamina de la solución obtenida es aproximadamente la estequiométrica (relación en moles de diácido/HMD = 1,017).

30 La energía o calor desprendido por la reacción de neutralización provoca la elevación de la temperatura del medio hasta la temperatura de ebullición, a saber, 103 °C aproximadamente en el ejemplo descritos. Los vapores producidos se condensan en el condensador 8 y forman un reflujo total en el reactor 5. La energía evacuada por la condensación de vapores corresponde a la energía de neutralización excedente.

35 La concentración y el pH de la solución se ajustan seguidamente mediante la adición de 0,34 kg de una solución acuosa de HMD al 90% al pie a una temperatura de 45 °C, después de la transferencia de una parte de la solución (100 kg) a un tercer reactor 10. La final de esta etapa la solución es una solución acuosa que contiene 52% en peso de Sal 66/6T con una relación en moles diácidos/HMD igual a 1,003 y un pH igual a 7,20. El pH se mide a 40 °C sobre una muestra de la solución diluida con agua para obtener una concentración de especies disueltas igual a 100 g/l.

40 La solución obtenida se almacena seguidamente en un depósito 12 ilustrado en la figura 1.

45 **EJEMPLO 3:** Producción de una solución acuosa de Sal 66/6T 56/44 (proporción en moles) al 52% en peso según el procedimiento discontinuo

Preparación de la solución (A')

50 Se prepara una solución acuosa de ácido tereftálico y hexametileno-diamina añadiendo ácido tereftálico (14,3 kg) a un líquido cuya temperatura es igual a 80 °C, siendo obtenido este último mediante adición de hexametileno-diamina (19,1 kg de una solución acuosa al 90% en peso) y agua desmineralizada (30,4 kg) en el reactor 5, conteniendo este último un pie de 22 kg de una solución acuosa de ácido tereftálico, ácido adípico (en la proporción en moles 44/56) y hexametileno-diamina que presenta una relación en moles de diácidos/diamina = 1,017 a una temperatura de 103 °C y una concentración en peso de especies disueltas de aproximadamente 52%.

55 Ventajosamente, este pie de solución es una pequeña parte de la solución (A) obtenida en el reactor 5 en una operación de fabricación anterior.

60 El tiempo de adición del ácido tereftálico es de aproximadamente 4 minutos y su salificación con hexametileno-diamina conduce a una elevación de la temperatura del medio. El reactor está provisto de una agitación mecánica. La disolución del ácido tereftálico se obtiene al cabo de tres minutos después de la finalización de la introducción del ácido tereftálico. La solución acuosa obtenida presenta una concentración de especies disueltas de 50% en peso y la temperatura final de la solución es de 95 °C.

Preparación de la solución (B'')

Se prepara una solución acuosa de ácido adípico y hexametileno-diamina añadiendo simultáneamente ácido adípico en polvo (19,5 kg) y hexametileno-diamina (5,7 kg de una solución acuosa al 90% de peso a una temperatura de 45 °C) en el reactor 1, térmicamente aislado, que contiene una solución acuosa obtenida mediante la adición de agua (15,1 kg) a un pie de 14 kg de solución acuosa de ácido adípico y hexametileno-diamina que presenta una relación en moles AA/HMD = 2,5 a una temperatura de 63 °C y una concentración en peso de especies disueltas de 57%.

Ventajosamente, este pie de solución es una pequeña parte de la solución (B'') obtenida en el reactor 1 en una operación de fabricación anterior. El reactor está provisto de una agitación mecánica. Al final de la preparación, las especies disueltas (57% en peso) consisten en 75,6% en peso de ácido adípico y 24,4% en peso de hexametileno-diamina. La temperatura final de la solución es de 63 °C.

Preparación de la solución (A)

Se transfieren seguidamente 36,7 kg (es decir, aproximadamente 72,4%) de la solución (B'') anteriormente preparada al reactor 5 de la figura 1, térmicamente aislado y equipado con un condensador 8. La relación de diácidos/diamina de la solución obtenida es aproximadamente la estequiométrica (relación en moles de diácidos/HMD = 1,017).

La energía o calor desprendido por la reacción de neutralización provoca la elevación de la temperatura del medio hasta la temperatura de ebullición, a saber, 103 °C aproximadamente en el ejemplo descrito. Los vapores producidos se condensan en el condensador 8 y forman un reflujo total en el reactor 5. La energía evacuada por la condensación de los vapores corresponde a la energía de neutralización excedente. La concentración y el pH de la solución se ajustan seguidamente mediante la adición de 0,34 kg de una solución acuosa de HMD al 90% en peso y a una temperatura de 45 °C, después de la transferencia de una parte de la solución (100 kg) a un tercer reactor 10. Al final de esta etapa la solución es una solución acuosa que contiene 52% en peso de Sal 66/6T con una relación en moles de diácidos/HMD igual a 1,003.

La solución obtenida es seguidamente almacenada en un depósito 12 ilustrado en la figura 1.

EJEMPLO 4: Producción de una solución acuosa de Sal 66/6T 66/34 (proporción en moles al 52% en peso) según el procedimiento discontinuo

Preparación de la solución (A')

Se prepara una solución acuosa de ácido tereftálico y hexametileno-diamina añadiendo ácido tereftálico (11,2 kg) a un líquido cuya temperatura es igual a 80 °C, siendo obtenido este último mediante la adición de hexametileno-diamina (18,2 kg de una solución acuosa al 90% en peso) y agua desmineralizada (27,4 kg) al reactor 5.

El tiempo de adición del ácido tereftálico es de aproximadamente 4 minutos y su salificación con hexametileno-diamina conduce a una elevación de la temperatura del medio. El reactor está provisto de una agitación mecánica. La disolución del ácido tereftálico se obtiene al cabo de 1 minuto después de finalizar la introducción del ácido tereftálico. La solución acuosa obtenida presenta una concentración de especies disueltas de 48,5% en peso y la temperatura final de la solución es de 95 °C.

EJEMPLO 5 (COMPARATIVO): Producción de una solución acuosa de Sal 66/6T 66/34 (proporción en moles al 52% en peso) según el procedimiento discontinuo

Preparación de la solución (A')

Se prepara una solución acuosa de ácido tereftálico y hexametileno-diamina añadiendo ácido tereftálico (11,2 kg) a un líquido cuya temperatura es igual a 50 °C, siendo obtenido este último mediante la adición de hexametileno-diamina (18,2 kg de una solución acuosa al 90% en peso) y agua desmineralizada (27,4 kg) al reactor 5.

El tiempo de adición del ácido tereftálico es de aproximadamente 4 minutos y su salificación con hexametileno-diamina conduce a una elevación muy ligera de la temperatura del medio. El reactor está provisto de una agitación mecánica.

La adición del ácido tereftálico conduce a la formación de aglomerados de tamaño considerable cuya disolución no se obtiene al cabo de varias horas (manteniendo la temperatura a 50 °C).

Este modo de preparación no permite la obtención de una solución (A') homogénea, haciendo referencia a un modo de preparación según el ejemplo 4 de la invención, por ejemplo.

Este modo de preparación no conviene para la preparación de una solución homogénea.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de una solución acuosa (A) de diácidos y diamina(s) obtenida mediante la mezcla de al menos dos diácidos y al menos una diamina a una concentración en peso de sal comprendida entre 40 y 70%, caracterizado porque comprende las etapas siguientes:
 - producir en un reactor una solución acuosa (A') de diamina(s) y diácido(s), que tiene una relación en moles de diácido/diamina inferior a 1, mediante alimentación a dicho reactor que contiene un líquido a una temperatura comprendida entre 55 y 95 °C (incluidos los extremos), que comprende agua y diamina, un flujo (B') que comprende un diácido, eventualmente un flujo que comprende diamina, eventualmente un flujo que comprende agua; siendo controlado(s) los caudales del o de los flujos de alimentación para tener constantemente una temperatura de la solución en el reactor inferior a la temperatura de ebullición bajo la presión de funcionamiento del mismo; siendo controladas las cantidades de agua y de diamina del líquido así como los caudales del flujo de alimentación para tener constantemente una relación en moles de diácido(s)/diamina(s) inferior a 1, siendo el diácido del flujo (B') un diácido alifático o cicloalifático que comprende un número de átomos de carbono superior a 10 o un diácido aromático;
 - mezclar la solución acuosa (A') procedente de la primera etapa con un flujo (B'') que comprende al menos un diácido, siendo el diácido un diácido alifático o cicloalifático que comprende un número de átomos de carbono inferior o igual a 10 y, eventualmente, agua y/o diamina complementarias; con el fin de obtener una solución acuosa (procedente de la mezcla (A') y (B'')) que tiene una relación en moles de diácidos/diamina(s) comprendida entre 0,9 y 1,1, siendo llevada esta solución a temperatura como máximo igual a la temperatura de ebullición de la solución a la presión de funcionamiento mediante al menos el desprendimiento de calor de la reacción entre la(s) diamina(s) y los diácidos; esto con el fin de obtener la solución (A) de diácidos y diamina(s) a la concentración y composición deseadas.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la solución acuosa (A') de diamina(s) y diácido(s) tiene una relación en moles de diácido/diamina inferior o igual a 0,9.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la etapa que consiste en producir en un reactor una solución acuosa (A') de diamina(s) y diácido(s), que tiene una relación en moles de diácido/diamina inferior a 1, se hace mediante alimentación a dicho reactor que contiene un líquido a una temperatura comprendida entre 60 y 90°C (incluidos los extremos), que comprende agua y diamina, un flujo (B') que comprende un diácido, eventualmente un flujo que comprende diamina, eventualmente un flujo que comprenden de agua; siendo controlado(s) los caudales del o de los flujo(s) de alimentación para tener constantemente un a temperatura de la solución en el reactor inferior a la temperatura de ebullición bajo la presión de funcionamiento del mismo; siendo controladas las cantidades de agua y de diamina del líquido así como los caudales de los flujos de alimentación para tener constantemente una relación en moles de diácido(s)/diamina(s) inferior a 1; siendo el diácido del flujo (B') un diácido alifático o cicloalifático que comprende un número de átomos de carbono superior a 10 o un diácido aromático.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución acuosa procedente de la mezcla de (A') y (B'') tiene una relación en moles de diácidos/diamina(s) comprendida entre 0,98 y 1,02.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el reactor es mantenido bajo una atmósfera exenta de oxígeno.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la diamina de la solución (A') y del flujo (B'') es hexametileno-diamina.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el diácido del flujo (B') es ácido tereftálico.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el diácido del flujo (B'') es ácido adípico.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución (A) presenta una proporción en moles de ácido tereftálico con respecto a los diácidos comprendida entre 5 y 80%.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución (A) presenta una proporción en moles de ácido tereftálico con respecto a los diácidos comprendida entre 20 y 50%.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el líquido comprende la totalidad del agua y la diamina de la solución (A').
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el flujo (B'') es una solución acuosa de diácido y diamina con una relación en moles de diácido/diamina comprendida entre 1,5 y 5 y una

concentración en agua de las especies disueltas comprendida entre 40 y 75%.

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el flujo (B'') es una solución acuosa de diácido y diamina con una relación en moles de diácido/diamina comprendida entre 1,5 y 5 y una
5 concentración en agua de las especies disueltas comprendida entre 45 y 65%.

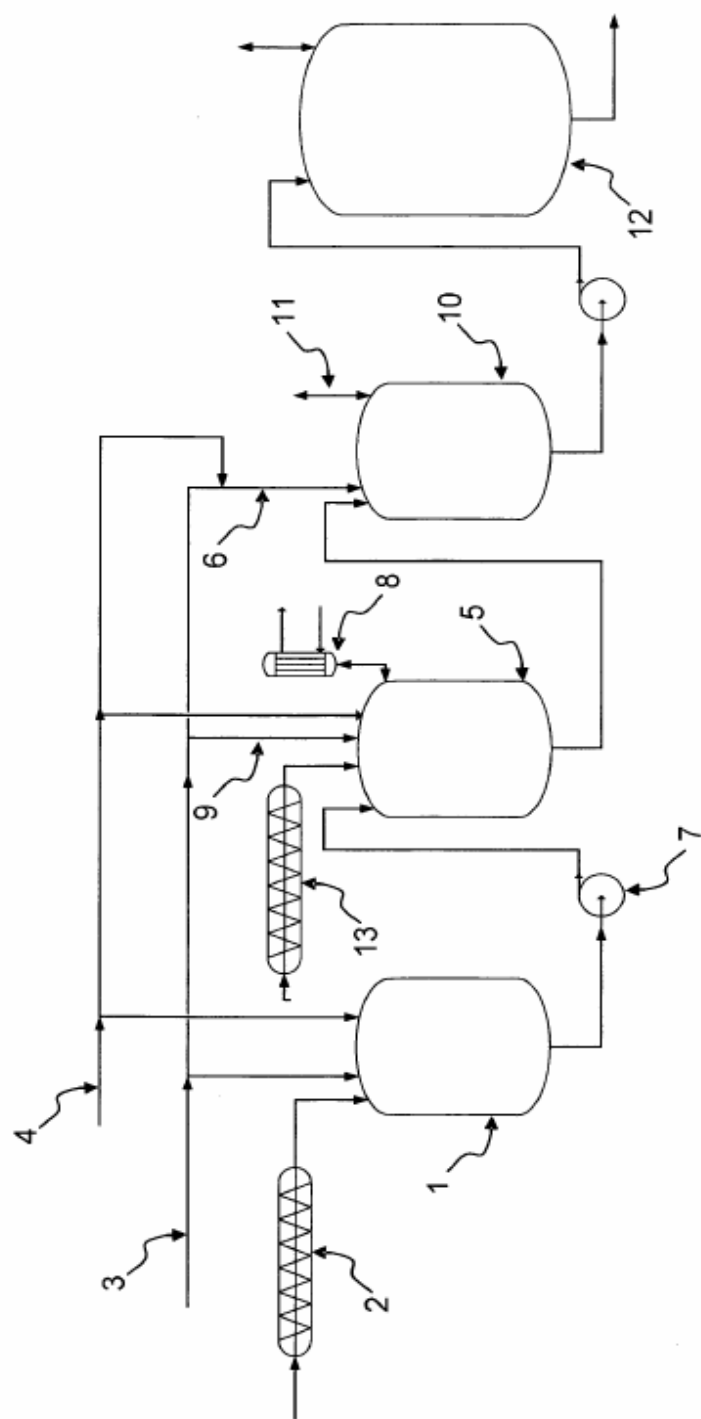


Figura 1

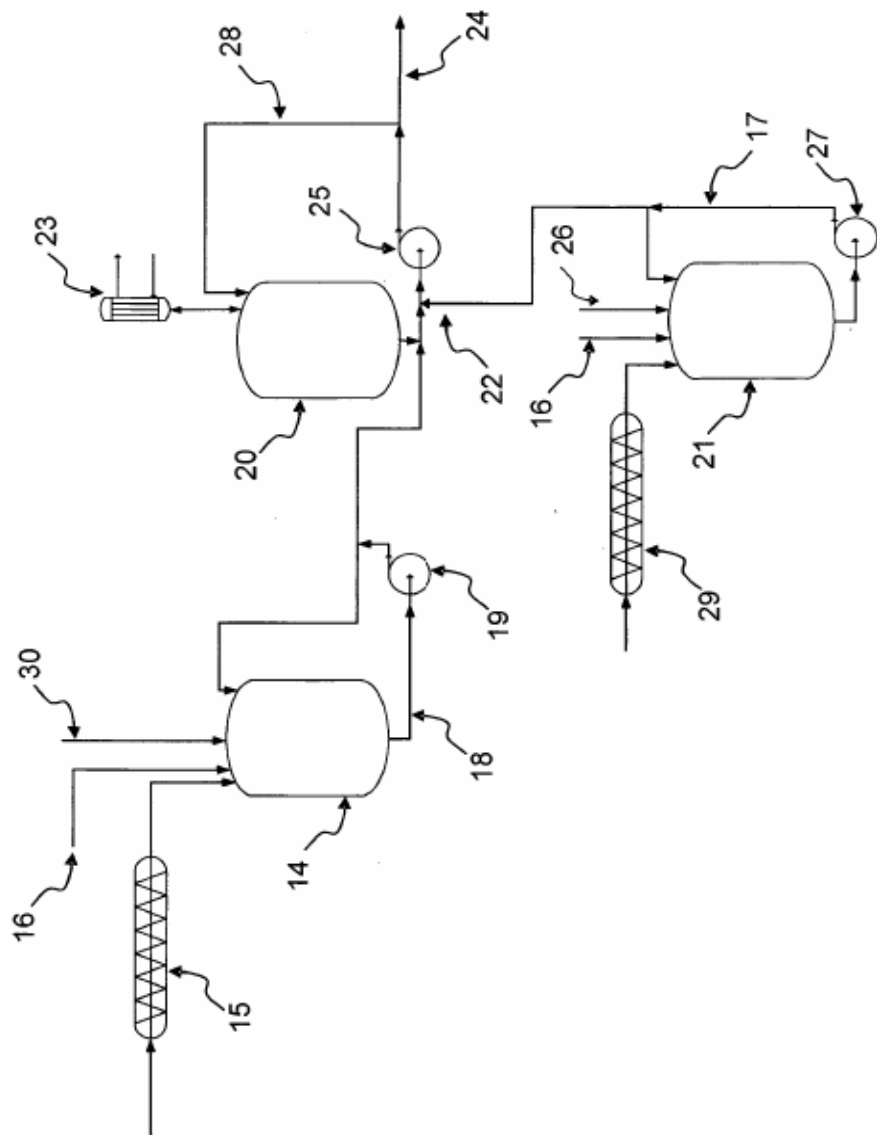


Figure 2