(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

PCT

(43) Date de la publication internationale
11 décembre 2008 (11.12.2008)

(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/148647 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 51/41 (2006.01) *C07C 211/09* (2006.01)
C07C 55/02 (2006.01) *C07C 211/12* (2006.01)
C07C 55/14 (2006.01) *C08G 69/28* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2008/056328

(22) Date de dépôt international : 22 mai 2008 (22.05.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
07/03933 4 juin 2007 (04.06.2007) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **RHODIA OPERATIONS** [FR/FR]; 40, rue de la Haie Coq, F-93306 Aubervilliers (FR).

(72) Inventeur; et
(75) Inventeur/Déposant *(pour US seulement)* : **THIERRY, Jean-François** [FR/FR]; 3, rue des Cerisiers, F-69340 Francheville (FR).

(74) Mandataire : **ESSON, Jean-Pierre**; Rhodia Services, DPI C.R.T.L., BP62, 85, rue des Frères Perret, F-69192 Saint Fons (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :
— *avec rapport de recherche internationale*

(54) **Title:** PROCESS FOR PRODUCING A SOLUTION OF DIACID/DIAMINE SALTS

(54) **Titre :** PROCEDE DE FABRICATION D'UNE SOLUTION DE SELS DE DIACIDES/DIAMINES

(57) **Abstract:** The invention relates more particularly to a process for producing a concentrated solution of hexamethylenediammonium adipate salt, also known as nylon salt, used as starting material for the production of polyamide, more specifically of PA66. The process for producing an aqueous solution of diamine and diacid salts, obtained by mixing a diacid and a diamine, at a concentration of salt of between 50% and 80% by weight, comprises preparing, in a first step, an aqueous solution of diacid and diamine having a diacid/diamine molar ratio of greater than 1.1 and, in a second step, adjusting the diacid/diamine molar ratio, through the addition of diamine, to a value of between 0.9 and 1.1, preferably between 0.99 and 1.01, and fixing the concentration of salt by weight through, optionally, the addition of water.

(57) **Abrégé :** La présente invention concerne un procédé de fabrication d'une solution d'un sel de diamine et de diacide pour la fabrication de polyamide. L'invention concerne, plus particulièrement, un procédé pour la fabrication d'une solution concentrée en sel adipate d'hexaméthylène diammonium, appelé également sel Nylon, utilisée comme matière première pour la fabrication de polyamide, plus précisément de PA66. Le procédé de fabrication de solution aqueuse de sels de diamines et diacides obtenus par mélange d'un diacide et d'une diamine, à une concentration pondérale en sel comprise entre 50 et 80%, consiste à réaliser dans une première étape une solution aqueuse de diacide et diamine présentant un rapport molaire diacide/diamine supérieur à 1,1 et dans une deuxième étape à ajuster le rapport molaire diacide/diamine par addition de diamine à une valeur comprise entre 0,9 et 1,1, de préférence entre 0,99 et 1,01, et à fixer la concentration pondérale en sel par, éventuellement, addition d'eau.

WO 2008/148647 A1

Procédé de fabrication d'une solution de sels de diacides/diamines

[0001] La présente invention concerne un procédé de fabrication d'une solution d'un sel de diamine et de diacide pour la fabrication de polyamide.

[0002] Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé pour la fabrication d'une solution concentrée de sel adipate d'hexaméthylène diammonium, appelé également sel Nylon, utilisé comme matière première pour la fabrication de polyamide, plus précisément de PA66.

[0003] Pour obtenir des polyamides à monomères diacides et diamines de poids moléculaire élevé, on utilise généralement une solution aqueuse d'un sel formé par réaction entre une molécule de diamine et une molécule de diacide. Cette solution est chauffée pour évaporer l'eau dans un premier temps puis pour engager la polymérisation par polycondensation, pour obtenir des chaînes macromoléculaires comprenant des fonctions amides.

[0004] La solution de sel contient généralement des quantités stœchiométriques de diacides et diamines. La concentration pondérale en sel Nylon est généralement comprise entre 50% et 65%. Cette solution est généralement stockée avant d'être transportée le cas échéant, puis alimentée dans les installations de polymérisation.

[0005] La concentration maximale en sel Nylon admissible pour éviter les problèmes de précipitation est de l'ordre de 70% en poids à pression atmosphérique. Au-delà de cette concentration, il est nécessaire de chauffer la solution à des températures comprises entre 110 et 160°C, sous une pression supérieure à la pression atmosphérique, pour éviter toute précipitation. Ces domaines de température et de pression sont difficilement compatibles avec le stockage et le transport.

[0006] Plusieurs procédés de fabrication de solution de sel Nylon ont été proposés. Ces procédés consistent généralement à ajouter l'acide adipique dans l'hexaméthylène diamine et de l'eau en évacuant la chaleur produite par la réaction de neutralisation.

[0007] Ainsi, le brevet US 4 233 234 décrit un procédé de fabrication d'un adipate d'hexaméthylène diammonium comprenant un réacteur mélangeur et une circulation de la solution dans une zone de mélange, puis dans un réfrigérant pour évacuer les calories générées par la réaction entre le diacide et la diamine.

[0008] Le brevet US 4 442 260 décrit un procédé consistant à produire une solution aqueuse contenant de 31 à 40% d'eau, 73,5 à 77,5% d'acide adipique et 22,5 à 26,5% d'hexaméthylène diamine, puis à évaporer une grande partie de l'eau pour obtenir une concentration pondérale en sel non stoechiométrique de 89 à 96%, et additionner de l'hexaméthylène diamine pour obtenir un rapport stœchiométrique diacide/diamine égal à 1.

[0009] Ces différents procédés de fabrication nécessitent d'une part l'apport de calories notamment pour dissoudre l'acide adipique et d'autre part, l'évacuation des calories générées par la réaction entre l'amine et l'acide, et également d'évaporer de l'eau.

[0010] Un des buts de la présente invention est de proposer un procédé de préparation d'une solution concentrée en Sel Nylon ou sel de diacide et de diamine, utilisant le minimum d'échange d'énergie avec l'extérieur, c'est à dire minimisant l'apport et l'évacuation de calories.

[0011] A cet effet, l'invention propose un procédé de fabrication de solution aqueuse de sels de diamines et diacides obtenus par mélange d'un diacide et d'une diamine, à une concentration pondérale en sel comprise entre 50 et 80%, caractérisé en ce qu'il consiste à :

- Produire dans un premier réacteur une solution aqueuse de diamine et diacide avec un rapport molaire diacide/diamine compris ente 1,5 et 5 et une concentration dans l'eau des espèces dissoutes comprise entre 40 et 75% en poids, préférentiellement 45 et 65%, par alimentation dans ledit réacteur contenant soit au moins 5% en volume de solution aqueuse de diamine et diacide avec un rapport molaire compris entre 1,5 et 5, soit de l'eau représentant au moins 10% de la quantité totale d'eau à alimenter dans ledit réacteur, d'un flux comprenant du diacide, d'un flux comprenant de la diamine et éventuellement

d'un flux d'eau à la température T_1, les débits du flux d'alimentation comprenant du diacide et du flux d'alimentation comprenant de la diamine étant contrôlés pour avoir constamment une température de la solution dans le réacteur inférieure à la température d'ébullition sous la pression opératoire de celui-ci et un rapport molaire diacide/diamine supérieur à 1,1, la quantité d'acide alimentée correspondant à au moins 90% en poids de la masse totale de l'acide nécessaire pour produire la quantité désirée de solution aqueuse de sel, la quantité d'eau alimentée représentant au moins 75% en poids de la masse totale d'eau nécessaire pour produire la quantité désirée de la solution aqueuse de sel,

- Transférer la solution aqueuse obtenue dans le premier réacteur dans un deuxième réacteur équipé d'un condenseur,

- Alimenter dans le deuxième réacteur un flux comprenant de la diamine pour obtenir un rapport molaire diacide/diamine compris entre 0,9 et 1,1, de préférence entre 1,0 et 1,05, la solution étant portée à une température au plus égale à la température d'ébullition de la solution à la pression opératoire par au moins le dégagement de chaleur de la réaction entre la diamine et le diacide, et éventuellement alimenter les quantités d'eau et/ou de diacide complémentaire pour obtenir la solution de sel à la concentration et au rapport diacide/diamine désirés.

[0012] Par espèces dissoutes, il faut comprendre l'ensemble des espèces diacides et diamines présentes dans le milieu sous forme libre ou de sel ou autre.

[0013] Par température d'ébullition, il faut comprendre la température d'ébullition de la solution contenue dans un réacteur à la pression de travail ou opératoire du procédé.

[0014] Comme diamines convenables pour l'invention on peut citer l'hexaméthylène diamine (HMD) comme monomère préféré et le plus utilisé, et

également l'heptaméthylène diamine, la tétraméthylène diamine, l'octaméthylène diamine, la nonaméthylène diamine, la décaméthylène diamine, la méthyl-2 pentaméthylène diamine, l'undécaméthylène diamine, la dodécaméthylène diamine, la xylylène diamine, l'isophorone diamine. Il est possible d'utiliser un mélange de plusieurs monomères diamines.

[0015] Dans le procédé de l'invention, la diamine est alimentée sous forme pure ou, de préférence, sous forme de solution aqueuse concentrée. Pour l'HMD, une solution comprenant au moins 50% en poids de diamine, de préférence au moins 85% et encore plus avantageusement 90% en poids environ est préférentiellement utilisée. Toutefois, le flux comprenant la diamine peut contenir d'autres composés sans pour cela sortir du cadre de l'invention.

[0016] Comme diacides convenables pour l'invention, on peut citer les acides subérique, sébacique, dodécanedioïque, isophtalique, téréphtalique, azélaïque, pimélique, naphtalène dicarboxylique, par exemple. Il est possible d'utiliser un mélange de plusieurs monomères diacides. L'acide adipique est le monomère préféré et le plus utilisé. Il est mis en œuvre sous forme de poudre. Toutefois, il peut également être alimenté dans le réacteur sous forme de solution aqueuse ou de suspension.

[0017] Comme pour le flux comprenant la diamine, le flux comprenant le diacide peut contenir d'autres composés, solvants, sans pour cela sortir du cadre de l'invention.

[0018] En outre, les flux de produits alimentés dans le premier réacteur peuvent être, de préférence, distincts. Toutefois, la diamine peut être ajoutée avec l'eau et une partie du diacide. De même, le diacide est alimenté, de préférence, sous forme de poudre. Toutefois, il peut être alimenté sous forme de solution ou dispersion aqueuse ou sous forme dissoute, par exemple, dans une solution aqueuse de sel diamine/diacide, sans pour cela sortir du cadre de l'invention.

[0019] Le procédé de l'invention est réalisé avantageusement en maintenant les différents réacteurs, plus particulièrement les deuxième et troisième réacteurs décrits ci-après, sous atmosphère exempte d'oxygène, comme par exemple, sous une atmosphère constituée par de l'azote, des gaz rares, de la vapeur d'eau ou un mélange de ceux-ci.

[0020] Dans un mode de réalisation préféré, l'atmosphère exempte d'oxygène est obtenue soit par alimentation en continu d'un flux d'azote, soit par maintien d'une pression d'azote dans les différents réacteurs et par génération de vapeur d'eau par l'ébullition de la solution.

[0021] Dans ce dernier cas, il est avantageux que l'échappement ou évacuation de l'azote, soit réalisé à travers un condenseur monté sur le réacteur. Ainsi, l'eau entraînée avec l'azote est condensée et recyclée dans le réacteur.

[0022] Ce mode de réalisation permet également l'évacuation de l'oxygène présent, par exemple sous forme dissoute, dans la solution et donc évite une oxydation des monomères, notamment de la diamine. L'oxygène peut être apporté, notamment, par le monomère diacide.

[0023] Dans un autre mode de réalisation, l'oxygène dissous est évacué par entraînement par la vapeur d'eau générée par l'ébullition de la solution dans le second réacteur, quand la température de la solution est égale à cette température d'ébullition.

[0024] Le procédé de l'invention peut être réalisé selon un mode discontinu ou un mode continu. Ces deux modes de réalisation sont décrits en détail ci-dessous.

[0025] Le procédé de l'invention peut être mis en œuvre dans tout type de réacteur. Plus particulièrement, les réacteurs comprennent une agitation mécanique et peuvent être équipés de moyens permettant de les maintenir en température, notamment pendant les périodes d'arrêt ou de changement de campagne de fabrication.

[0026] Dans le mode de réalisation en discontinu, le procédé de l'invention est mis en œuvre, de manière préférée, dans une installation comprenant plusieurs réacteurs montés en série, chaque réacteur correspondant à la réalisation d'une étape du procédé. Toutefois, sans sortir du cadre de l'invention, les différentes étapes du procédé peuvent être réalisées successivement dans le même réacteur. De même, l'installation peut comprendre plusieurs réacteurs montés en parallèle pour la réalisation d'une étape du procédé.

[0027] La solution concentrée de sel obtenue selon le procédé de l'invention peut être alimentée directement et en continu dans une installation de polymérisation, ou peut être stockée avant transfert et utilisation.

[0028] Une description détaillée de deux modes de réalisation du procédé de l'invention est réalisée ci-dessous en référence aux figures 1 et 2 annexées dans lesquelles :

- la figure 1 représente un schéma synoptique d'une installation permettant de mettre en œuvre le procédé selon un mode de réalisation discontinu, et
- la figure 2 représente un schéma synoptique d'une installation permettant de mettre en œuvre le procédé selon un mode de réalisation continu.

[0029] L'invention est également illustrée par les exemples de fabrication de solutions concentrées en sel Nylon obtenues selon le mode de réalisation en discontinu du procédé.

[0030] Dans la description ci-dessous on utilisera les termes acide adipique (AA) et hexaméthylène diamine (HMD) pour désigner le diacide et la diamine. Toutefois, ce procédé s'applique également à d'autres diacides et d'autres diamines indiqués précédemment.

[0031] En référence à la figure 1, on décrit un premier mode de réalisation du procédé de l'invention fonctionnant selon le mode discontinu. L'installation comprend un premier réacteur 1 agité, dans lequel sont ajoutés de l'acide adipique 2, généralement sous forme d'une poudre, et un flux 3 liquide d'hexaméthylène diamine. De l'eau 4 est également introduite dans ce réacteur.

[0032] L'hexaméthylène diamine est avantageusement une solution aqueuse concentrée comprenant 90% en poids d'HMD.

[0033] Les différents produits sont ajoutés dans le réacteur 1 qui contient une faible quantité de solution d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine dans de l'eau, riche en acide adipique, et appelée pied de solution. Cette solution aqueuse est avantageusement une faible partie de la solution préparée dans une opération antérieure et a, avantageusement, comme composition, sensiblement la composition finale de la solution qui sera préparée dans ce réacteur 1, à savoir un rapport molaire diacide/diamine égal

à environ 2,4 et une concentration pondérale en espèces dissoutes d'environ 57%.

[0034] La quantité de solution présente dans le réacteur en début d'étape est égale à au moins environ 5%, de préférence entre 5% et 40%, préférentiellement entre 10% et 35% de la quantité totale de solution produite dans le réacteur 1, en fin d'étape.

[0035] Avantageusement, selon une caractéristique de l'invention aucun échange de chaleur n'est mis en œuvre entre le réacteur et l'environnement, ou l'extérieur, c'est-à-dire que ce réacteur fonctionne en mode quasi adiabatique.

[0036] La température dans le réacteur 1 s'élève légèrement à cause de la réaction de neutralisation entre l'HMD et l'acide adipique. Toutefois, la température de la solution dans le réacteur, pendant toute l'opération et en fin d'étape, sera toujours à une température basse avantageusement inférieure à 100°C, de préférence inférieure à 75°C, et plus généralement inférieure à la température d'ébullition de la solution sous la pression opératoire. Ce niveau de température bas est avantageux pour limiter les phénomènes d'oxydation de l'HMD par l'oxygène présent dans le milieu. Cet oxygène peut être notamment apporté par la poudre d'acide adipique.

[0037] Quand les quantités d'eau, d'acide adipique et HMD nécessaires pour obtenir une solution aqueuse contenant de l'acide adipique, du sel de diacide et diamine, avec un rapport molaire global diacide/diamine égal à 2,4 et une concentration pondérale en espèces dissoutes de 57% sont alimentées dans le réacteur. Quand le volume de milieu réactionnel dans le réacteur représente avantageusement au moins 80% du volume utile du réacteur 1, la solution est alimentée dans un second réacteur 5 appelé réacteur de neutralisation, par une pompe 7. Ce réacteur 5 est équipé d'un condenseur 8 et avantageusement d'une boucle externe de circulation de la solution et/ou d'un agitateur (non représentés).

[0038] Dans ce deuxième réacteur 5, de l'hexaméthylène diamine 9 est alimentée pour obtenir un rapport molaire AA/HMD voisin de 1,01. Comme pour le premier réacteur 1, aucun échange de chaleur significatif n'est avantageusement réalisé avec l'extérieur. Ainsi la chaleur de la réaction de

neutralisation de l'amine par l'acide provoque une augmentation de la température dans le réacteur 5 pour atteindre au maximum la température d'ébullition du mélange à la pression opératoire. L'eau qui s'évapore est condensée dans le condenseur 8 pour obtenir un reflux total de l'eau. Cette caractéristique de température pour obtenir une ébullition est avantageuse car elle permet d'éliminer, par entraînement à la vapeur d'eau, l'oxygène présent dans le milieu notamment sous forme dissoute. L'échange de chaleur réalisé dans ce condenseur est très faible et ne représente qu'une très petite partie de la chaleur dégagée par la réaction de neutralisation.

[0039] De l'eau peut être également ajoutée pour ajuster la concentration en sel d'adipate d'hexaméthylène ammonium à une concentration pondérale supérieure à 50%, de préférence comprise entre 60 et 75% en poids. L'eau peut être avantageusement mélangée au flux d'hexaméthylène diamine.

[0040] Dans le mode illustré qui est le mode préféré de l'invention, la solution obtenue dans le deuxième réacteur 5 est alimentée dans un troisième réacteur 10 muni d'une agitation (non représentée) et avantageusement d'un condenseur 11.

[0041] Ce troisième réacteur 10, appelé également réacteur d'ajustement, est analogue dans son principe au second réacteur et comprend une addition 6 d'HMD et d'eau pour ajuster le rapport AA/HMD à une valeur comprise entre 0,995 et 1,005, et ajuster si nécessaire, la concentration en sel à la valeur désirée.

[0042] La solution ainsi obtenue peut être utilisée directement dans une installation de polymérisation ou être stockée dans un réservoir de stockage 12 ou dans des conteneurs adaptés pour le transport.

[0043] Selon un mode de réalisation préféré, les réacteurs de l'installation sont maintenus sous atmosphère exempte d'oxygène par alimentation, par exemple, d'azote dans le réacteur vide, et maintien de cette atmosphère d'azote lors des remplissages et vidanges des réacteurs. Les alimentations en azote de chaque réacteur ne sont pas représentées sur la figure annexée.

[0044] Avantageusement, les réacteurs sont munis d'une isolation thermique pour limiter les échanges de chaleur avec le milieu extérieur et ainsi limiter les pertes de chaleur.

[0045] Dans ce mode de réalisation, l'oxygène dissous sera évacué par entraînement par l'azote qui s'échappe du réacteur au cours du remplissage de celui-ci. Cette évacuation de l'azote est effectuée, de préférence, à travers un condenseur pour ainsi condenser la vapeur d'eau entraînée par l'azote.

[0046] En se référant à la figure 2, un second mode de réalisation du procédé de l'invention est décrit. Ce second mode de réalisation concerne un procédé fonctionnant selon un mode continu. Comme dans le premier mode de réalisation, le procédé comprend une première étape de dissolution de l'acide adipique mise en œuvre dans le réacteur 13. L'acide adipique est alimenté par un système à vis sans fin 14, simultanément à de l'eau 15 et à un flux 16 de solution de sel de Nylon concentrée pour obtenir dans le réacteur 13 une solution contenant un rapport molaire diacide/diamine compris entre 1,5 et 5, de préférence voisin de 2,4, et une concentration pondérale en espèces dissoutes comprise entre 40 et 75%, par exemple égale à 57%. Dans un autre mode de réalisation, la diamine est alimentée dans le réacteur 13 par un flux indépendant du flux de solution concentrée en sel, l'alimentation totale en diamine dans le réacteur 13 pouvant être obtenue soit par la seule alimentation de diamine soit par le flux de solution concentrée en sel ou encore par l'addition de ces deux flux.

[0047] Pour obtenir une homogénéisation de la solution dans le réacteur 13, une boucle de circulation externe 17 comprenant une pompe 18 est illustrée. Une partie de la solution circulant dans la boucle alimente un réacteur 19 également équipé d'une boucle externe 20 de neutralisation comprenant une pompe 28 et deux mélangeurs statiques 21 et 22. En amont de chaque mélangeur est située une alimentation 23 en HMD et une alimentation 24 en monomères pour ajuster le rapport molaire diacide/diamine à une valeur comprise entre 0,99 et 1,01.

[0048] Ce rapport molaire est avantageusement contrôlé et ajusté par la mesure 25 du pH de la solution et l'addition de diamine et/ou diacide complémentaire en aval de la mesure de pH. Comme dans le premier mode de réalisation, la chaleur dégagée par la neutralisation permet une

augmentation de la température de la solution jusqu'à atteindre, au maximum, la température d'ébullition de la solution à la pression opératoire.

[0049] Pour condenser l'eau ainsi évaporée, un condenseur 26 est prévu sur le réacteur 19.

[0050] Dans le mode de réalisation illustré, une partie de la solution produite dans le réacteur 19 est envoyée dans le premier réacteur 13 par le conduit 16, l'autre partie 27 est dirigée vers des stockeurs non représentés.

[0051] Il est possible de ne pas recycler la solution de sel concentrée dans le premier réacteur. Dans ce cas, la diamine est introduite dans le premier réacteur par une alimentation distincte 29 sous forme pure ou solution aqueuse. Les deux alimentations 16 et 29 de diamine dans le premier réacteur peuvent être présentes simultanément.

[0052] Les exemples ci-dessous illustrent plus clairement le procédé de l'invention et les caractéristiques et avantages de celui-ci.

[0053] Exemple 1 – Production d'une solution aqueuse de Sel Nylon à 62% en poids, selon le procédé discontinu.

[0054] Etape 1 – Dissolution de l'Acide Adipique

[0055] Une solution aqueuse d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine est préparée en ajoutant de l'acide adipique en poudre (35,0 kg) et de l'hexaméthylène diamine (12,9 kg d'une solution aqueuse à 90% en poids à une température de 45°C) dans le réacteur 1, isolé thermiquement, contenant une solution aqueuse obtenue par addition d'eau (34,4 kg; à une température de 40°C) dans un pied de 14 kg de solution aqueuse d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine présentant un rapport molaire AA/HMD = 2,4, à une température de 63°C et une concentration pondérale en espèces dissoutes de 56,6%.

[0056] Ce pied de solution est une faible partie de la solution obtenue dans le réacteur 1 dans l'opération de fabrication précédente. L'acide adipique et l'HMD sont ajoutés simultanément en veillant à ce que le mélange soit toujours en excès acide (rapport molaire AA/HMD supérieur à 1,1). L'homogénéité de

la solution est assurée par agitation mécanique. En fin de première étape, les espèces dissoutes (56,6% en poids) consistent en 75,1% en poids d'acide adipique et 24,9% en poids d'hexaméthylène diamine. La température finale de la solution est de 63°C.

[0057] Etape 2 – Neutralisation

[0058] 82,3 kg (soit environ 85,5%) de la solution obtenue dans l'étape 1 sont transférés dans le réacteur 5 de la figure 1, isolé thermiquement et équipé d'un condenseur 8. Une partie de la solution obtenue est conservée comme pied de solution dans le réacteur 1 pour une opération ultérieure.

[0059] 17,5 kg d'une solution aqueuse d'hexaméthylène diamine à 90% en poids d'HMD et à une température de 45°C, sont additionnés dans le réacteur 5 pour obtenir une solution aqueuse de sel Nylon dont le rapport diacide/diamine est proche de la stœchiométrie (Rapport Molaire AA/HMD = 1,017).

[0060] L'énergie ou chaleur dégagée par la réaction de neutralisation provoque l'élévation de la température du milieu jusqu'à la température d'ébullition, à savoir 108°C dans l'exemple décrit. Les vapeurs produites sont condensées dans le condenseur 8 et forment un reflux total dans le réacteur 5. L'énergie évacuée par la condensation des vapeurs correspond à l'énergie de neutralisation excédentaire. Ainsi, le procédé permet de maintenir le système à la température de 108°C (début d'ébullition à pression atmosphérique), sans nécessiter l'utilisation de moyens pour évacuer les calories générées par la réaction de neutralisation.

[0061] Etape 3 – Finition

[0062] La concentration et le pH de la solution sont ensuite ajustés par addition de 0,9 kg d'eau à une température de 40°C et de 0,43 kg d'une solution aqueuse d'HMD à 90% en poids et à une température de 45°C, après transfert de la solution dans un troisième réacteur. A la fin de cette étape, la solution est une solution aqueuse contenant 62,0% en poids de sel Nylon avec un rapport molaire acide adipique/HMD égal à 1,003 et un pH égal à 7,21. Le

pH est mesuré à 20°C sur un échantillon de la solution dilué avec de l'eau pour obtenir une concentration en espèces dissoutes égale à 100 g/L.

[0063] La solution obtenue est ensuite stockée dans un réservoir 12 illustré à la figure 1.

[0064] Exemple 2 – Production de Sel Nylon à 68% selon le procédé discontinu.

[0065] Etape 1 – Dissolution de l'Acide Adipique

[0066] Une solution aqueuse d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine est préparée en ajoutant 38,0 kg d'acide adipique en poudre et 14,0 kg d'une solution aqueuse d'hexaméthylène diamine à 90% en poids d'HMD et à une température de 45°C, dans le réacteur 1 contenant une solution aqueuse obtenue par addition de 27,7 kg d'eau à une température de 40°C, dans un pied de 14 kg de solution aqueuse d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine présentant un rapport molaire AA/HMD = 2,4, à une température de 68°C et une concentration pondérale en espèces dissoutes de 63,5%.

[0067] Ce pied de solution est une faible partie de la solution obtenue dans le réacteur 1 dans l'opération de fabrication précédente. L'acide adipique et l'HMD sont ajoutés simultanément en veillant à ce que le mélange soit toujours en excès acide (Rapport Molaire AA/HMD supérieur à 1,1). L'homogénéité de la solution est assurée par agitation mécanique. En fin de première étape, les espèces dissoutes (63,5% en poids) consistent en 75,1% en poids d'acide adipique et 24,9% en poids d'hexaméthylène diamine. La température finale de la solution est de 68°C.

[0068] Etape 2 – Neutralisation

[0069] 79,7 kg (soit environ 85%) de la solution obtenue dans l'étape 1 sont transférés dans le réacteur 5 de la figure 1 équipé d'un condenseur 8. Une partie de la solution obtenue est conservée comme pied de solution dans le réacteur 1 pour une opération ultérieure.

[0070] 19,0 kg d'une solution aqueuse d'hexaméthylène diamine à 90% en poids d'HMD et à une température de 45°C, sont additionnés dans le

réacteur 5 pour obtenir une solution aqueuse de sel Nylon dont le rapport diacide/diamine est proche de la stœchiométrie (Rapport Molaire AA/HMD = 1,017).

[0071] L'énergie ou chaleur dégagée par la réaction de neutralisation provoque l'élévation de la température du milieu jusqu'à la température d'ébullition, à savoir 110°C, dans l'exemple décrit. Les vapeurs produites sont condensées dans le condenseur 8 et forment un reflux total dans le réacteur 5. L'énergie évacuée par la condensation des vapeurs correspond à l'énergie de neutralisation excédentaire. Ainsi, le procédé permet de maintenir le système à la température de 110°C (début d'ébullition à pression atmosphérique).

[0072] Etape 3 – Finition

[0073] La concentration et le pH de la solution sont ensuite ajustés par addition de 1,0 kg d'eau à une température de 40°C et 0,47 kg d'une solution aqueuse d'HMD à 90% en poids d'HMD et à une température de 45°C, après transfert de la solution dans un troisième réacteur 10 muni d'un condenseur 11. A la fin de cette étape, la solution est une solution aqueuse contenant 68,0% en poids de sel Nylon avec un Rapport Molaire AA/ HMD égal à 1,003.

Revendications

1. Procédé de fabrication de solution aqueuse de sel de diamines et diacides obtenus par mélange d'un diacide et d'une diamine, à une concentration pondérale en sel comprise entre 50 et 80%, caractérisé en ce qu'il consiste à :

   - Produire dans un premier réacteur une solution aqueuse de diamine et diacide avec un rapport molaire diacide/diamine compris ente 1,5 et 5 et une concentration dans l'eau des espèces dissoutes comprise entre 40 et 75% en poids, par alimentation dans ledit réacteur contenant soit au moins 5% en volume de solution aqueuse de diamine et diacide avec un rapport molaire compris entre 1,5 et 5, soit de l'eau représentant au moins 10% de la quantité totale d'eau à alimenter dans ledit réacteur, d'un flux comprenant du diacide, d'un flux comprenant de la diamine et éventuellement d'un flux d'eau à la température T_1, les débits des flux d'alimentation comprenant du diacide et du flux d'alimentation comprenant de la diamine étant contrôlés pour avoir constamment une température de la solution dans le réacteur inférieure à la température d'ébullition sous la pression opératoire de celui-ci et un rapport molaire diacide/diamine supérieur à 1,1, la quantité d'acide alimentée correspondant à au moins 90% en poids de la masse totale de l'acide nécessaire pour produire la quantité désirée de solution aqueuse de sel, la quantité d'eau alimentée représentant au moins 75% en poids de la masse totale d'eau nécessaire pour produire la quantité désirée de la solution aqueuse de sel,

   - Transférer la solution aqueuse obtenue dans le premier réacteur dans un second réacteur équipé d'un condenseur,

   - Alimenter dans le second réacteur un flux comprenant de la diamine pour obtenir un rapport molaire diacide/diamine compris entre 0,9 et 1,1, la solution étant portée à une température au plus égale à la température d'ébullition de la solution à la pression opératoire par au moins le dégagement de chaleur de la réaction entre la diamine et le diacide, et éventuellement

alimenter les quantités d'eau et/ou de diacide complémentaire pour obtenir la solution de sel à la concentration et au rapport diacide/diamine désirés.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration en espèces dissoutes dans le premier réacteur est comprise entre 45 et 65% en poids.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le rapport molaire diacide/diamine dans le deuxième réacteur est compris entre 1,00 et 1,05.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la solution obtenue dans le deuxième réacteur est transférée dans un troisième réacteur maintenu de préférence en l'absence d'oxygène, muni d'un condenseur, dans lequel sont ajoutés un flux comprenant de la diamine et/ou un flux comprenant du diacide, et éventuellement un flux d'eau pour ajuster le rapport molaire diacide/diamine entre 0,99 et 1,01 et ajuster la concentration pondérale en sel.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que au moins les deuxième et troisième réacteurs sont maintenus sous atmosphère exempte d'oxygène.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que au moins les deuxième et troisième réacteurs sont sous une atmosphère exempte d'oxygène constituée par de l'azote, un gaz rare, de la vapeur d'eau ou un mélange de ceux-ci.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il fonctionne en discontinu.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la solution aqueuse formant le pied de solution aqueuse représente au moins 5% en volume, de la quantité désirée de solution produite dans le réacteur en fin de première étape.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la solution aqueuse formant le pied de solution aqueuse représente entre 5% et 40% en poids, de préférence entre 10% et 35% en poids, de la quantité désirée de solution produite dans le réacteur en fin de première étape.

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la température dans le second réacteur est égale, au maximum, à la température d'ébullition de la solution à la pression opératoire, le condenseur générant un reflux d'eau condensée.

11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la température dans le troisième réacteur est égale, au maximum, à la température d'ébullition de la solution à la pression opératoire, le condenseur générant un reflux d'eau condensée.

12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le flux comprenant de la diamine alimenté dans le premier réacteur est une solution aqueuse de diamine.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que la concentration en diamine dans la précitée solution aqueuse est au moins de 50% et, de préférence, au moins de 85% en poids.

14. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 6, caractérisé en ce que le procédé fonctionne en continu.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le flux comprenant de la diamine alimenté dans le premier réacteur est constitué au moins partiellement par de la solution concentrée de sel produite par le procédé.

16. Procédé selon la revendication 14 ou 15, caractérisé en ce que le second réacteur comprend une boucle externe de circulation comprenant au moins un mélangeur statique.

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'alimentation du flux comprenant de la diamine dans le second réacteur est située en amont du mélangeur statique.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que l'alimentation du flux de solution de sel provenant du premier réacteur est située en amont de l'alimentation en diamine.

19. Procédé selon l'une des revendications 16 à 18, caractérisé en ce qu'une mesure de pH de la solution est présente en aval du mélangeur statique, et en ce que la stœchiométrie est ajustée par alimentation d'un flux de diamine et/ou de diacide, en aval du point de mesure du pH et en fonction de cette mesure.

20. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la diamine est l'hexaméthylène diamine et le diacide est l'acide adipique.

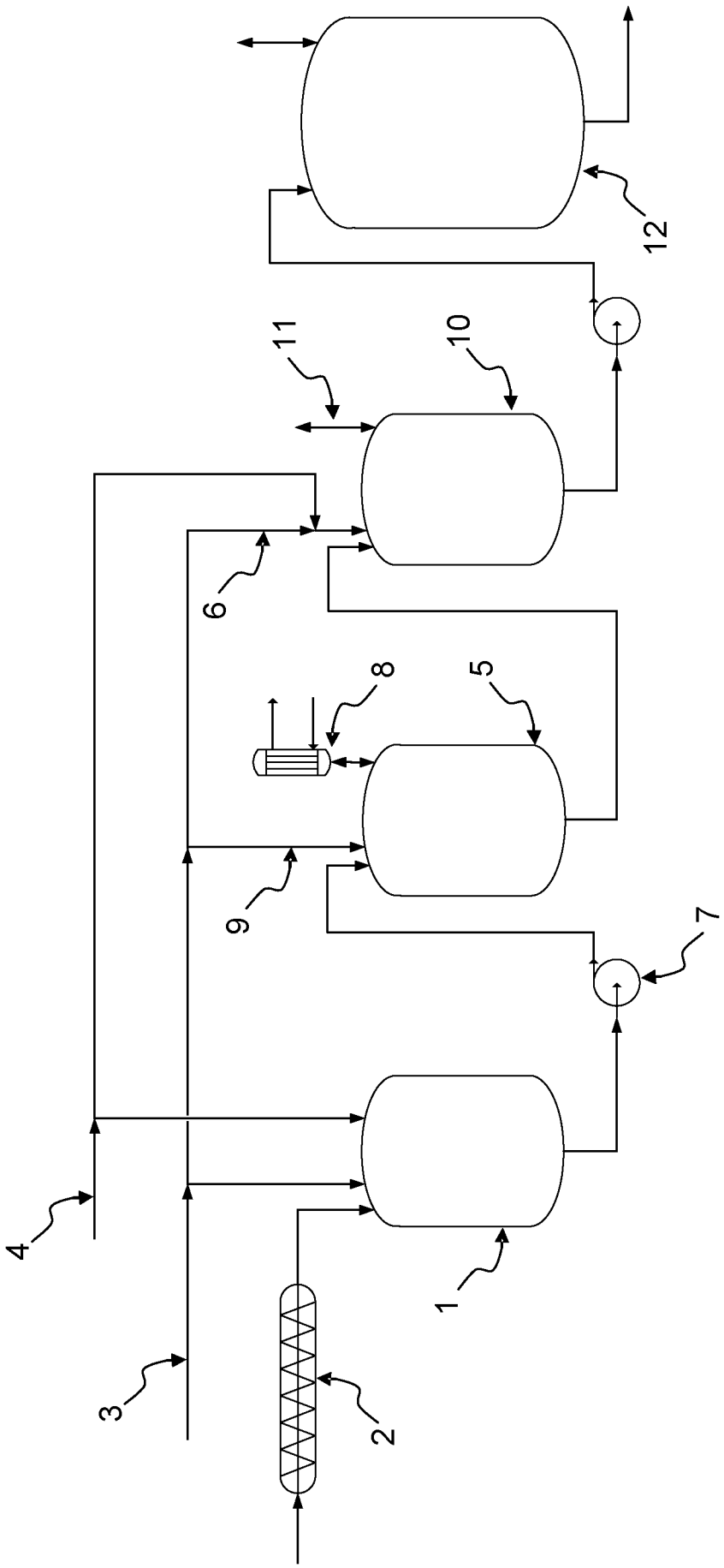


FIG. I

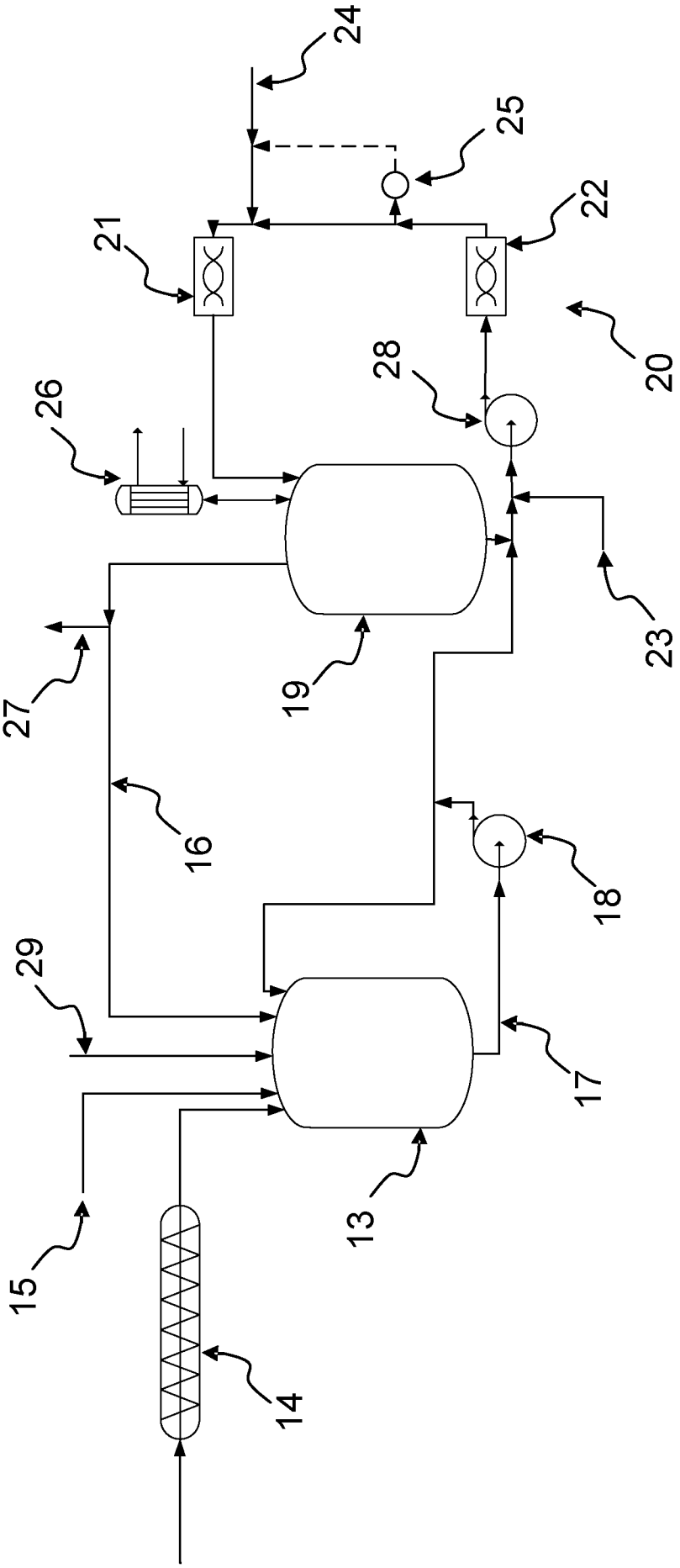


Fig. II

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/056328

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C51/41 C07C55/02 C07C55/14 C07C211/09 C07C211/12
C08G69/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 801 278 A (BLETSOS IOANNIS V [US] ET AL) 1 September 1998 (1998-09-01) the whole document	1-20
A	US 4 442 260 A (LARSEN HOWLAND A [US]) 10 April 1984 (1984-04-10) cited in the application the whole document	1-20
A	US 4 233 234 A (ROTZOLL RUDI-HEINZ ET AL) 11 November 1980 (1980-11-11) cited in the application the whole document	1-20
A	US 4 213 884 A (ECKELL ALBRECHT [DE] ET AL) 22 July 1980 (1980-07-22) the whole document	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
5 septembre 2008	22/09/2008

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Panday, Narendra

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2008/056328

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5801278 A	01-09-1998	AU 6684798 A	22-09-1998
		BR 9807233 A	25-04-2000
		CA 2282570 A1	11-09-1998
		DE 69802391 D1	13-12-2001
		DE 69802391 T2	11-07-2002
		EP 0971869 A1	19-01-2000
		JP 3939764 B2	04-07-2007
		JP 2001513820 T	04-09-2001
		TR 9902151 T2	21-03-2000
		WO 9839282 A1	11-09-1998
US 4442260 A	10-04-1984	CA 1206486 A1	24-06-1986
		DE 3466001 D1	15-10-1987
		EP 0122005 A1	17-10-1984
		JP 1419851 C	14-01-1988
		JP 59170121 A	26-09-1984
		JP 61021967 B	29-05-1986
US 4233234 A	11-11-1980	DE 2728818 A1	04-01-1979
		EP 0000158 A1	10-01-1979
		IT 1096589 B	26-08-1985
		JP 1413463 C	27-11-1987
		JP 54012317 A	30-01-1979
		JP 62023736 B	25-05-1987
US 4213884 A	22-07-1980	DE 2728817 A1	04-01-1979
		EP 0000157 A1	10-01-1979
		IT 1096586 B	26-08-1985
		JP 1400923 C	28-09-1987
		JP 54012316 A	30-01-1979
		JP 62006534 B	12-02-1987

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2008/056328

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C07C51/41 C07C55/02 C07C55/14 C07C211/09 C07C211/12
C08G69/28

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C07C C08G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela estréalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 801 278 A (BLETSOS IOANNIS V [US] ET AL) 1 septembre 1998 (1998-09-01) le document en entier	1-20
A	US 4 442 260 A (LARSEN HOWLAND A [US]) 10 avril 1984 (1984-04-10) cité dans la demande le document en entier	1-20
A	US 4 233 234 A (ROTZOLL RUDI-HEINZ ET AL) 11 novembre 1980 (1980-11-11) cité dans la demande le document en entier	1-20
A	US 4 213 884 A (ECKELL ALBRECHT [DE] ET AL) 22 juillet 1980 (1980-07-22) le document en entier	1-20

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
5 septembre 2008	22/09/2008

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Panday, Narendra

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/EP2008/056328

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 5801278	A	01-09-1998	AU	6684798 A	22-09-1998
			BR	9807233 A	25-04-2000
			CA	2282570 A1	11-09-1998
			DE	69802391 D1	13-12-2001
			DE	69802391 T2	11-07-2002
			EP	0971869 A1	19-01-2000
			JP	3939764 B2	04-07-2007
			JP	2001513820 T	04-09-2001
			TR	9902151 T2	21-03-2000
			WO	9839282 A1	11-09-1998
US 4442260	A	10-04-1984	CA	1206486 A1	24-06-1986
			DE	3466001 D1	15-10-1987
			EP	0122005 A1	17-10-1984
			JP	1419851 C	14-01-1988
			JP	59170121 A	26-09-1984
			JP	61021967 B	29-05-1986
US 4233234	A	11-11-1980	DE	2728818 A1	04-01-1979
			EP	0000158 A1	10-01-1979
			IT	1096589 B	26-08-1985
			JP	1413463 C	27-11-1987
			JP	54012317 A	30-01-1979
			JP	62023736 B	25-05-1987
US 4213884	A	22-07-1980	DE	2728817 A1	04-01-1979
			EP	0000157 A1	10-01-1979
			IT	1096586 B	26-08-1985
			JP	1400923 C	28-09-1987
			JP	54012316 A	30-01-1979
			JP	62006534 B	12-02-1987