

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 943 018**

51 Int. Cl.:

**C08G 69/28** (2006.01)

**B01J 19/00** (2006.01)

**G01N 21/65** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.04.2018 PCT/US2018/027213**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.10.2018 WO18191445**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.04.2018 E 18721598 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.03.2023 EP 3609947**

54 Título: **Control del equilibrio monomérico en la preparación de precursores para procesos de poliamidación**

30 Prioridad:

**13.04.2017 US 201762485058 P**

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

**08.06.2023**

73 Titular/es:

**INVISTA TEXTILES (U.K.) LIMITED (100.0%)  
One St. Peter's Square  
Manchester M2 3DE, GB**

72 Inventor/es:

**KAUSHIVA, BRYAN DINESH y  
MONSTER, LEEN**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 943 018 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**

Control del equilibrio monomérico en la preparación de precursores para procesos de poliamidación

**Campo**

5 Esta descripción se refiere a un método para preparar soluciones salinas acuosas adecuadas como alimentación para la poliamidación. La espectroscopia Raman y el modelado quimiométrico se aplican para proporcionar una estimación del equilibrio molar que es útil en la caracterización y el control de procesos continuos, por lotes o por semilotes o sistemas de alimentación utilizados para suministrar procesos de poliamidación con precursores adecuados.

**Antecedentes**

10 La producción con éxito de poliamidas requiere un control preciso del equilibrio monomérico inicial de las soluciones salinas. En general, esto se logra preparando primero una solución aproximadamente equilibrada de los materiales de partida, seguida de una o más etapas de ajuste. Estos procesos pueden llevarse a cabo en esquemas de procesos continuos, por semilotes o por lotes.

15 La preparación de soluciones acuosas que contienen diaminas y ácidos dicarboxílicos es una etapa intermedia importante y común en su conversión en poliamidas útiles. Los procesos industriales que fabrican estas soluciones requieren esquemas de control que sean asequibles y capaces de mantener las corrientes del proceso en su composición y concentración deseadas. El control eficaz mejora la calidad del polímero y evita la precipitación no deseable de sólidos. Varias estrategias son adecuadas para el control aproximado de las etapas iniciales de una preparación. El control basado únicamente en los caudales de alimentación de las primeras etapas de mezcla se puede lograr con instrumentación de proceso volumétrica, gravimétrica u otra instrumentación convencional. También hay disponibles instrumentos de pH en línea. Los mejores resultados con sistemas basados en pH requieren un amplio control de la dilución y la temperatura para que el instrumento de pH analice la corriente lateral.

20 Las instalaciones de producción de sal previamente conocidas generalmente dependen de la instrumentación de pH como base de control. Los instrumentos de pH tienen una precisión limitada debido a que su exactitud está determinada por las soluciones tampón utilizadas para calibrarlos. Además, los instrumentos de pH están sujetos a desviación y ensuciamiento. La precisión de la medición del pH es tal que requiere el almacenamiento y la mezcla de sal para reducir la variabilidad del equilibrio salino y evitar cambios en las propiedades de la sal utilizada para la producción de polímeros. El almacenamiento de sal es costoso y limita la concentración máxima de la sal utilizada.

25 El ajuste fino del equilibrio monomérico se puede lograr en operaciones por semilotes o por lotes mediante etapas iterativas de recolección de muestras para pruebas de pH de laboratorio seguidas de ajustes en los recipientes.

30 El documento US 3,730,685 se refiere a un proceso de realización automática de titulaciones de soluciones.

Los documentos US 4,213,884 y US 4,251,653 se refieren a un proceso en dos etapas para la producción de soluciones salinas concentradas.

El documento US 4,442,260 se refiere a un proceso de varias etapas para la producción de soluciones salinas acuosas concentradas utilizando el peso de la carga de sal como parámetro clave de control de proceso.

35 El documento US 5,801,278 se refiere a un método de preparación directa de sales en forma de partículas sustancialmente sólidas, en el que la variación del pH se usa como indicador de la consistencia del proceso.

El documento US 9,561,999 se refiere a un proceso de sal en dos etapas que utiliza la medición del pH para controlar el equilibrio monomérico de la sal.

40 Los aspectos respectivos de un grupo de solicitudes recientes pueden considerarse conjuntamente para ilustrar la complejidad relativa de los sistemas de control actuales: documentos WO 2014/179057, WO 2014/179058, WO 2014/179060, WO 2014/179061, WO 2014/179062, WO 2014/179064, WO 2014/179065, y WO 2014/179066. Las referencias están relacionadas con diversas características que incluyen alimentadores de pérdida de peso para limitar la variabilidad del caudal de alimentación del ácido dicarboxílico en polvo; bucles de muestra para dilución y control de temperatura para mediciones de pH en línea; mediciones de pH fuera de línea; bucles de muestra para la medición de la concentración mediante refractómetros; medición de densidad; y el uso de las diversas mediciones de los sistemas descritos para construir modelos predictivos para ajustar el control del equilibrio molar y la concentración.

45 El documento US 8,772,439 se refiere a los procesos de dos etapas de patentes anteriores para producir soluciones salinas acuosas. El equilibrio diácido-diamina está determinado por el pH.

50 El documento US 8,802,810 se refiere a un proceso de varias etapas para producir soluciones salinas acuosas de diversas combinaciones de diácidos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos. El equilibrio molar entre los diácidos y las diaminas se basa en el pH.

El documento US 9,561,999 se refiere a la sensibilidad del pH a la temperatura, la composición y la concentración.

El documento US 4,233,234 se refiere a una preparación continua de soluciones acuosas de sal de nailon en las que luego se extrae una pequeña fracción de la corriente principal, ésta se diluye a una concentración del 10 % y se mide el pH. La señal de pH se usa para controlar la cantidad de diamina de ajuste inyectada en la corriente principal según sea necesario para ajustar el equilibrio molar.

El documento US 2,130,947A se refiere a la inflexión de la curva de pH como el punto de control para asegurar que la diamina y el ácido dicarboxílico estén en una proporción molar que polimerizará a un alto peso molecular.

Otra técnica actual para medir el equilibrio salino es la espectroscopia de infrarrojo cercano (NIR). Véanse, por ejemplo, los documentos US 5,532,487, US 6,169,162, US 6,696,544 y US 6,995,233. El NIR tiene la ventaja de utilizar una sonda en línea reforzada. Sin embargo, los instrumentos pueden ser difíciles de calibrar y se debe mantener la calibración. Además, la región del infrarrojo cercano es muy sensible al contenido de humedad y a los cambios de temperatura. A diferencia de los sistemas de pH, los sistemas NIR no exigen que el contenido de humedad y la temperatura se mantengan fijos; sin embargo, para tener éxito, el procesador NIR debe tener datos precisos de concentración y temperatura como entrada al modelo PLS. El conjunto de calibración NIR debe incorporar esas variables y al modelo posterior se le deben suministrar datos fiables y precisos. Estas sensibilidades son exigentes y reducen la robustez de la técnica.

Los límites de estas dos estrategias se pueden ver en los diseños de los sitios de fabricación. Para garantizar un funcionamiento estable y uniforme de las instalaciones de polimerización aguas abajo, es habitual utilizar grandes recipientes de almacenamiento intermedio después de la preparación de la sal. Esto ayuda a superar el error aleatorio en la instrumentación al promediar las fluctuaciones a corto plazo en torno a un valor de consigna. Dado que la capacidad de almacenamiento es costosa, sería deseable proporcionar un método de control que no requiera almacenar volúmenes significativos de material para equilibrar las fluctuaciones a corto plazo en la composición.

La estrategia más antigua consiste en extraer una muestra de un proceso por lotes para la dilución y el acondicionamiento de la temperatura fuera de línea, seguido de la medición del pH y los ajustes necesarios del lote. Algunas estrategias más modernas automatizan esto y, por lo general, lo hacen en el contexto de procesos continuos de sal en los que se desvía una corriente de deslizamiento con control de dilución y temperatura seguido de un instrumento de pH en línea. Para minimizar la desviación a lo largo del tiempo, los resultados de la medición del pH en laboratorio se pueden comparar con los resultados del pH en línea y el instrumento en línea se puede ajustar en consecuencia. Estas mejoras también se han aplicado a sistemas basados en NIR.

La instrumentación usada para monitorear y controlar los sistemas de poliamidación es costosa e inadecuada. Se necesita una estrategia para reducir los costos y la complejidad. Por lo tanto, sería deseable proporcionar un método en línea relativamente simple y de menor costo para analizar las corrientes de alimentación de poliamidación que funcione de manera fiable, coherente y precisa dentro de los rangos normales de las condiciones del proceso. Un método tan simple y fiable es muy deseable en la fabricación de poliamida. El método también debe ser asequible para implementarlo a escala comercial.

Otro método analítico es la espectroscopia Raman, como se describe en Patente de EE. UU. 4,620,284 de Schnell et al. La patente de Schnell et al. se refiere a un método que utiliza Raman para identificar directamente componentes de una mezcla. No todas las mezclas se pueden analizar fácilmente por Raman. A veces, la combinación de dos moléculas en solución genera nuevos picos que no son característicos de ninguno de los componentes en solución por sí solo. Algunas soluciones pueden generar características espectrales a partir de: (i) los propios componentes individuales; (ii) la interacción entre componentes en solución; y (iii) la concentración total de componentes en la solución. El papel preciso de los factores enumerados en la generación de características espectrales no se comprende completamente. En particular, las soluciones acuosas de sal de poliamida en diferentes equilibrios de sal pueden generar espectros que parecen no proporcionar suficiente información para determinar el equilibrio salino.

Por lo tanto, el problema consiste en desarrollar un método de medición en línea en tiempo real para controlar el equilibrio entre diácido y diamina en una solución salina acuosa para fabricar poliamidas.

### Compendio

Se describe un método que usa una combinación de espectroscopia Raman y modelado quimiométrico para medir y/o controlar el equilibrio salino en una alimentación a un proceso de polimerización por condensación para fabricar poliamidas, especialmente nailon.

Se describe un método de control de proceso para medir y controlar el equilibrio diácido-diamina de una solución de precursor de poliamida, que comprende:

a) crear un modelo predictivo de espectros Raman para el equilibrio diácido-diamina mediante:

i) adquisición de espectros Raman para una serie de soluciones de precursor de poliamida que tienen diferentes relaciones molares conocidas de diácido:diamina;

- ii) modelado de la relación entre las relaciones molares conocidas y los espectros Raman adquiridos;
  - b) aplicar el modelo de (a)(ii) a un espectro Raman observado para una solución de precursor de poliamida en la que se desconoce el equilibrio diácido:diamina; y
  - c) determinar el equilibrio diácido:diamina de la solución (b).
- 5 Un aspecto del método de control de proceso descrito comprende además comparar el equilibrio diácido:diamina determinado en la etapa (c) con un valor de consigna.
- Otro aspecto del método de control de proceso descrito comprende además ajustar al menos una variable de proceso en respuesta a la comparación del equilibrio diácido:diamina determinado con el valor de consigna.
- 10 En un aspecto del método de control de proceso descrito, la solución de precursor de poliamida comprende al menos un ácido dicarboxílico, al menos una diamina y agua.
- En otro aspecto del método de control de proceso descrito, el ácido dicarboxílico comprende ácido adípico.
- En un aspecto del método de control de proceso descrito, la diamina comprende hexametildiamina (HMD).
- En otro aspecto del método de control de proceso descrito, la variable de proceso que se ajusta en la etapa (c) se selecciona entre el grupo que consiste en: caudal de ácido dicarboxílico o de una corriente de alimentación rica en ácido dicarboxílico, caudal de diamina o de una corriente de alimentación rica en diamina, tiempo de residencia y caudal de aditivo.

#### Breve descripción de los dibujos

- La Figura 1 es una representación de una superposición de los espectros Raman de una solución de ácido adípico y una solución de HMD, según una realización del Ejemplo 1.
- 20 La Figura 2 es una representación de los espectros Raman medidos según las composiciones de la Tabla 1 del Ejemplo 1.
- La Figura 3 es una representación de la previsibilidad del modelo PLS de cuatro componentes para los datos de la Figura 2 y de acuerdo con el Ejemplo 1. Para cada muestra se registró una serie de espectros consecutivos, cada espectro obtenido se analizó utilizando el modelo PLS de cuatro componentes proporcionando así un valor DE estimado.
- 25 La Figura 4 es una representación del diagrama de paridad entre los datos de análisis en laboratorio [en el eje X] y los valores DE promedio estimados [en el eje Y]. El modelo PLS de cuatro componentes se desarrolla a partir de datos de doce puntos según el Ejemplo 1.
- 30 La Figura 5 es una representación de la previsibilidad del análisis utilizando una estrategia de modelado alternativo de acuerdo con los datos del Ejemplo 1.
- La Figura 6 es una representación esquemática de la disposición de control de avance de acuerdo con una realización del Ejemplo 4.
- La Figura 7 es una representación esquemática de la disposición de control de retroalimentación según una realización del Ejemplo 5.
- 35 La Figura 8 es una representación esquemática de la disposición de control de retroalimentación según una realización del Ejemplo 6.
- La Figura 9 es una representación esquemática de la disposición de control de proceso según una realización del Ejemplo 7.

#### Descripción detallada

- 40 Se describe un método de control de proceso para medir y controlar el equilibrio diácido-diamina de una solución de precursor de poliamida que comprende:
- a) crear un modelo predictivo de espectros Raman para el valor de la característica mediante:
    - i) adquisición de espectros Raman para una serie de soluciones de precursor de poliamida que tienen diferentes relaciones molares conocidas de diácido:diamina;
    - ii) modelado de la relación entre las relaciones molares conocidas y los espectros Raman adquiridos;
- 45

b) aplicar el modelo de (a)(ii) a un espectro Raman observado para una solución de precursor de poliamida en la que se desconoce el equilibrio diácido:diamina; y

c) determinar el equilibrio diácido:diamina de la solución (b).

5 El método de control de proceso descrito puede comprender comparar el equilibrio de diácido:diamina determinado en la etapa (c) con un valor de consigna, y puede comprender además ajustar al menos una variable de proceso en respuesta a la comparación del equilibrio de diácido:diamina determinado con el valor de consigna.

La solución de precursor de poliamida puede comprender ácido dicarboxílico, diamina y agua. El ácido dicarboxílico puede ser ácido adípico y la diamina puede ser hexametildiamina.

10 Además se describe un proceso de preparación de nailon-6,6 que incluye la alimentación de la solución de precursor de poliamida a un polimerizador por lotes, por semilotes o continuo. El proceso se puede controlar ajustando uno o más de: caudal de ácido dicarboxílico o de una corriente de alimentación rica en ácido dicarboxílico, caudal de diamina o de una corriente de alimentación rica en diamina, tiempo de residencia y caudal de aditivo.

15 La policondensación térmica de sales de diaminas y ácidos dicarboxílicos es uno de los más importantes medios de producción de poliamidas por polimerización (también conocida como poliamidación). Los componentes de diamina y ácido dicarboxílico se someten primero a reacción en condiciones eficaces para formar sales de neutralización ácido-base y las sales se someten después a condiciones de policondensación para preparar poliamidas. En algunos casos, las poliamidas se pueden producir mediante polimerización de ácidos aminocarboxílicos, aminonitrilos o lactamas.

20 El proceso de poliamidación o polimerización puede incluir etapas tales como una etapa de golpe de sal en la que se preparan soluciones salinas de poliamida (por ejemplo, nailon 6,6) utilizando un equilibrio monomérico adecuado, una etapa de evaporación en la que parte del agua de la solución salina se evapora, un proceso de autoclave en el que la solución salina se somete a calor y presión para la poliamidación, y etapas de extrusión/corte en las que se forman las materias primas poliméricas esencialmente finales. También pueden incluirse otras etapas, tal como lo entienden generalmente los expertos en la técnica.

25 Se describe un método que usa una combinación de espectroscopia Raman y modelado quimiométrico para medir y/o controlar el equilibrio de sal en una alimentación a un proceso de polimerización por condensación para fabricar nailon.

30 La aplicación del análisis quimiométrico implica una calibración. Los modelos de calibración se pueden desarrollar y utilizar para predecir propiedades de interés en función de las propiedades medidas de un sistema químico, como la presión, el flujo, la temperatura, el infrarrojo, Raman, los espectros de RMN y los espectros de masas. Algunos ejemplos incluyen el desarrollo de modelos multivariante relacionados con respuestas espectrales de múltiples longitudes de onda a la concentración de analitos. El proceso implica datos de calibración mediante la recolección de datos de una serie de muestras de referencia, incluidas las concentraciones de analito y el equilibrio monomérico de sal para cada muestra y el espectro correspondiente de esa muestra. La técnica de calibración multivariante, como la regresión de mínimos cuadrados parciales o la regresión de componentes principales, se puede utilizar para construir un modelo matemático que relacione la respuesta multivariante con la concentración de analito. Dicho modelo puede ser útil para predecir las concentraciones de muestras nuevas (desconocidas).

35 La presente descripción se refiere a la aplicación de modelado quimiométrico y análisis de espectros Raman como un medio de análisis y control en línea de la composición de la sal. Ventajosamente, los espectros Raman tienen una sensibilidad relativamente pequeña a las fluctuaciones de temperatura o humedad y, por lo tanto, proporcionan una señal fundamentalmente más estable. La sensibilidad reducida a la temperatura y la concentración conduce a configuraciones de implementación menos complicadas.

40 Los espectros Raman se pueden recolectar en condiciones del proceso que proporcionan un escenario de implementación más simple que la medición del pH. Una menor sensibilidad a la humedad y la temperatura proporciona menos fuentes de ruido y error que con el modelado NIR. Una estabilidad adecuada permite utilizar configuraciones de planta sin un gran almacenamiento intermedio entre el punto de equilibrio y la producción.

45 Al combinar sondas de última generación con instrumentos espectroscópicos de alta calidad y modelado quimiométrico, se logra un sistema que puede proporcionar retroalimentación rápida y exacta con la precisión adecuada para el control del equilibrio monomérico. La velocidad, precisión y robustez permite considerar diseños de proceso de menor costo y que pueden reducir o eliminar el almacenamiento de soluciones salinas equilibradas.

50 Se desarrolla un modelo quimiométrico para un sistema específico variando la composición del sistema y recolectando espectros, seguido por el análisis de las muestras recolectadas y el análisis de los espectros. Luego, el modelo resultante se usa dinámicamente analizando espectros de entrada y obteniendo una estimación del equilibrio final de la solución.

55 Diversos paquetes de *software* de análisis matemático comercialmente disponibles son adecuados para desarrollar modelos matemáticos de la relación entre los espectros generados por diferentes soluciones y las concentraciones, las temperaturas y la concentración total específicas de las soluciones.

Algunos ejemplos no limitativos de paquetes de *software* comercialmente disponibles para análisis y modelado quimiométrico pueden incluir Simca [Sartorius Stedim Biotech; <http://umetrics.com/products/simca>], PLS Toolbox o Solo [Eigenvector; <http://www.eigenvector.com>], The Unscrambler X [Camo Software; <http://www.camo.com/rt/Resources/chemometrics.html>], GRAMS [ThermoFisher; <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/INF-15000>], Horizon [ABB; <http://new.abb.com/products/measurement-products/analytical/ft-ir-and-ft-nir-software/horizon-mb-qa-software>], PLSplus IQ [Adept Scientific; <http://www.adeptscience.co.uk/products/lab/gramsai/plsplus-iq-spectroscopy-chemometrics-toolbox.html>], y similares. Cualquiera de estos paquetes de *software* puede aceptar directamente respuestas espectrales, como los espectros Raman obtenidos en el Ejemplo 1, y proporcionar filtrado, normalización, derivación u otras modificaciones para ayudar al modelado y la generación de estimaciones de características subyacentes.

Alternativamente, los archivos de datos procesados del modelado quimiométrico arriba indicado pueden exportarse para su análisis mediante otras técnicas. Un ejemplo de esta estrategia puede ser el uso de alturas de picos o áreas de picos de cualquier rango específico de una respuesta espectral dentro de un análisis multivariante general, como el que se ilustra usando el análisis MiniTab en el Ejemplo 3. Hay varios paquetes de *software* comercialmente disponibles para realizar este tipo de análisis.

La sonda de instrumentación para la medición de espectroscopia Raman se puede insertar en una línea de flujo, en una corriente de deslizamiento, en un recipiente de proceso principal, en un recipiente de transferencia o de medición, o en cualquier otro punto de proceso adecuado. La sonda Raman puede estar ubicada alternativamente en el punto de recolección de muestras de laboratorio. La elección de la ubicación de la sonda debe ser adecuada para el diseño del proceso específico y el esquema de control utilizado.

En una realización como la descrita en el Ejemplo 4 y representada esquemáticamente en la Figura 6, la sonda de instrumentación para la medición de espectroscopia Raman puede insertarse en una línea de flujo de una solución rica en ácido. En otra realización, como se describe en el Ejemplo 5 y se representa esquemáticamente en la Figura 7, la sonda de instrumentación para la medición de espectroscopia Raman se puede insertar en la línea de flujo de salida de un recipiente de proceso de equilibrio salino. En otra realización más, como se describe en el Ejemplo 6 y se representa esquemáticamente en la Figura 8, la sonda de instrumentación para la medición de espectroscopia Raman se puede insertar en la línea de flujo de salida de un recipiente de proceso de dilución de ácido. En una realización, como se describe en el Ejemplo 7 y se representa esquemáticamente en la Figura 9, la sonda de instrumentación para la medición de espectroscopia Raman se puede sumergir en el contenido de un recipiente de suministro de solución salina. Un experto en el campo del control de procesos comprenderá que la aplicación puede implicar cualquiera de estos métodos, ya sea solo o en combinación con otros instrumentos y dispositivos de control de procesos que están integrados con la arquitectura de control de procesos.

Las soluciones salinas adecuadas incluyen los precursores acuosos de poliamidas, que pueden cargarse en polimerizadores por lotes o continuos para llevar a cabo reacciones de condensación para fabricar nailon. Dichas listas de precursores son bien conocidas en la técnica y pueden incluir las apropiadas para fabricar nailon 6,6, nailon 6,12, nailon 6,10, nailon 4,6 y similares y cualquier copolímero o mezclas de los mismos. La inclusión de aditivos poliméricos no sería una desviación de las realizaciones previstas.

La sonda Raman se fija en una ubicación de proceso adecuada según lo requiera la realización deseada. El láser de iluminación se transmite desde el espectrómetro por medio de un cable de fibra óptica a través de la sonda y al interior del fluido del proceso. La lente de la sonda también recoge la luz dispersa. A continuación, la luz dispersa se filtra para que solo se incluya la luz dispersa Raman. Después, esta luz dispersa se divide para que pueda ser procesada en un espectro de intensidades de luz dispersa en función de la longitud de onda. Estos datos son procesados por el ordenador usando *software* de procesamiento espectral tal como es familiar para los expertos en la técnica. Se pueden agregar conjuntamente múltiples espectros individuales en un solo espectro compuesto según sea necesario para lograr la resolución deseada, dependiendo del número de espectros agregados conjuntamente de la realización, la configuración, el instrumento y la resolución requeridos. El número de espectros agregados conjuntamente fija la periodicidad de la tasa de muestreo. Estos espectros Raman se analizan usando el modelo quimiométrico de Mínimos Cuadrados Parciales [o PLS] para dar una estimación continua del equilibrio monomérico de sal en tiempo real. Esta estimación del equilibrio monomérico se puede usar para corregir el equilibrio monomérico de la sal por cualquier desviación con respecto al objetivo mediante la dosificación precisa de los flujos de diamina y/o diácido al proceso.

Las poliamidas dimonoméricas son aquellas que se derivan de la polimerización por condensación de un ácido dicarboxílico y una diamina. Por ejemplo, para formar nailon 6,6 normalmente se polimerizan ácido adípico y hexametildiamina. Las copoliamidas a menudo se preparan a partir de soluciones acuosas o mezclas de soluciones acuosas que contienen más de dos monómeros.

El componente de ácido dicarboxílico consiste adecuadamente en al menos un ácido dicarboxílico de fórmula molecular (I): HO<sub>2</sub>C-R<sub>1</sub>-CO<sub>2</sub>H; donde R<sub>1</sub> representa un radical divalente alifático, cicloalifático o aromático o un enlace covalente. R<sub>1</sub> comprende adecuadamente de 2 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 12 átomos de carbono, más preferiblemente de 2 a 10 átomos de carbono. R<sub>1</sub> puede ser un radical alquileo lineal o ramificado, preferiblemente lineal, que comprende de 2 a 12 átomos de carbono, o de 2 a 10 átomos de carbono, por ejemplo 2,

4, 6 u 8 átomos de carbono, un radical fenileno no sustituido, o un radical ciclohexileno no sustituido. Opcionalmente, R1 puede contener uno o más grupos éter. Preferiblemente, R1 es un radical alquileno, más preferiblemente un radical alquileno lineal, que comprende de 2 a 12 átomos de carbono, o de 2 a 10 átomos de carbono, por ejemplo, 2, 4, 6 u 8 átomos de carbono.

5 Los ejemplos de diácidos adecuados incluyen ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido pimélico, ácido hexano-1,6-dioico (ácido adípico), ácido octano-1,8-dioico (ácido subérico), ácido azelaico, ácido decano-1,10-dioico (ácido sebácico), ácido undecanodioico, ácido dodecano-1,12-dioico, ácido maleico, ácido glutacónico, ácido traumático, ácido mucónico, ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácidos 1,2- o 1,3-fenilendiacéticos, ácidos 1,2- o 1,3-ciclohexanodiacéticos, ácido benceno-1,2-dicarboxílico (ácido ftálico), ácido benceno-1,3-dicarboxílico (ácido isoftálico), ácido benceno-1,4-dicarboxílico (ácido tereftálico), 4,4'-oxibis(ácido benzoico), ácido 4,4-benzofenona dicarboxílico, ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico, ácido p-t-butil isoftálico y ácido 2,5-furanodicarboxílico y mezclas de los mismos. El ácido dicarboxílico preferido es el ácido adípico. Estos diácidos pueden suministrarse en forma de polvo, en forma de torta, como una suspensión o como soluciones acuosas. Estos diácidos pueden suministrarse en forma pura con bajos niveles de impurezas o pueden suministrarse en proporciones combinadas con otros diácidos o monómeros.

15 El componente de diamina consiste adecuadamente en al menos una diamina de fórmula (II):  $H_2N-R_2-NH_2$ ; donde R2 representa un radical divalente alifático, cicloalifático o aromático. R2 comprende adecuadamente de 2 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono, más preferiblemente de 4 a 10 átomos de carbono. R2 puede ser un radical alquileno lineal o ramificado, preferiblemente lineal, que comprende de 4 a 12 átomos de carbono, más preferiblemente de 4 a 10 átomos de carbono, por ejemplo 4, 6 u 8 átomos de carbono, un radical fenileno no sustituido, o un radical ciclohexileno no sustituido. Opcionalmente, R2 puede contener uno o más grupos éter. Preferiblemente, R2 es un radical alquileno, más preferiblemente un radical alquileno lineal, que comprende de 4 a 12 átomos de carbono, o de 4 a 10 átomos de carbono, por ejemplo, 2, 4, 6 u 8 átomos de carbono.

25 Los ejemplos de diaminas adecuadas incluyen etanol diamina, trimetilendiamina, tetrametilendiamina (putrescina), pentametilendiamina (cadaverina), hexametilendiamina, 2-metil pentametilendiamina, heptametilendiamina, 2-metil hexametilendiamina, 3 metil hexametilendiamina, 2,2-dimetil pentametilendiamina, octametilendiamina, 2,5-dimetil hexametilendiamina, nonametilendiamina, 2,2,4- y 2,4,4-trimetil hexametilendiaminas, decametilendiamina, 5-metilnonano diamina, isoforondiamina, undecametilendiamina, dodecametilendiamina, 2,2,7,7-tetrametil octametilendiamina, bis(p-aminociclohexil)metano, bis(aminometil)norbornano, diamina alifática C2-C16 opcionalmente sustituida con uno o más grupos alquilo C1 a C4, poliéter diaminas alifáticas y diaminas furánicas tales como 2,5-bis(aminometil)furano, xililendiamina y mezclas de los mismos. La hexametilendiamina es la diamina preferida. Comúnmente contiene una fracción de agua para mejorar aspectos de manipulación pero puede ser suministrada en forma anhidra. También se puede suministrar a un proceso en una forma más diluida para mejorar la precisión de la dosificación.

35 Además de estos monómeros difuncionales, a veces es útil incluir otros monómeros. Estos monómeros pueden incluir ácidos carboxílicos monofuncionales tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido benzoico, ácido caproico, ácido enántico, ácido octanoico, ácido pelargónico, ácido cáprico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido miristoleico, ácido palmítico, ácido palmitoleico, ácido sapienico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido elaídico, ácido vaccénico, ácido linoleico, ácido erúico y similares. Estos monómeros también pueden incluir lactamas tales como  $\alpha$ -acetolactama,  $\alpha$ -propiolactama,  $\beta$ -priopiolactama,  $\gamma$ -butirolactama,  $\delta$ -valerolactama,  $\gamma$ -valerolactama, caprolactama y similares. Estos monómeros también pueden incluir lactonas tales como  $\alpha$ -acetolactona,  $\alpha$ -propiolactona,  $\beta$ -priopiolactona,  $\gamma$ -butirolactona,  $\delta$ -valerolactona,  $\gamma$ -valerolactona, caprolactona y similares. Estos monómeros pueden incluir alcoholes difuncionales tales como monoetilenglicol, dietilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,2-pentanodiol, 1,5-pentanodiol, etohexadiol, p-mentano-3,8-diol, 2-metil-2,4-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol y similares. Los monómeros pueden incluir aquellos que presentan un grupo funcional de ácido carboxílico y un grupo funcional de amina tales como ácido 6-aminohexanoico, ácido 5-aminopentanoico, ácido 7-aminoheptanoico y similares. Pueden usarse moléculas con mayores grados de funcionalidad tales como glicerina, trimetilolpropano, trietanolamina y similares. Estos monómeros también pueden ser hidroxilaminas adecuadas tales como etanolamina, dietanolamina, 3-amino-1-propanol, 1-amino-2-propanol, 4-amino-1-butanol, 3-amino-1-butanol, 2-amino-1-butanol, 4-amino-2-butanol, pentanolmaína, hexanolamina y similares. Se entenderá que las soluciones de precursor pueden incluir cualquiera de estos monómeros sin apartarse de esta descripción.

55 Los ejemplos adecuados del polímero pueden incluir, pero no se limitan a, resinas de poliamida (nailon) de tipo AABB tales como PA22, PA46, PA66, PA77, PA610, PA612, PA1010, PA1212, etc. En la industria de los polímeros, el término "Poliamida" se usa indistintamente con "Nailon", y ambos tienen el mismo significado para una persona experta en la ciencia de los polímeros. Por ejemplo, la Poliamida 6 (PA6) también se conoce como Nailon 6 (N6). Asimismo, la Poliamida 66 (PA66) también se designa como Nailon 66 o nailon-6,6 (N66).

60 Los ejemplos de poliamidas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, politetrametilendipamida (PA46), polihexametilendipamida (PA66), polihexametilendodecamida (PA612) y cualquier combinación de los mismos. Otros ejemplos pueden incluir, pero no se limitan a, copoliamidas amorfas y semiaromáticas como

polihexametilentereftalamida (conocida como "6T"), polihexametilenisofotalamida (conocida como "6I"), 2-metil-1,5-pentametilentereftalamida (conocida como "MPMD-T" o "DT"), 2-metil-1,5-pentametilenisofotalamida (conocida como "MPMD-I" o "DI") y sus combinaciones como "66/6T", "66 /6I", "6I/6T", "DT/DI", "66/DT/DI", etc.

5 Debe entenderse que el concepto de producir una poliamida a partir de diaminas y diácidos también abarca el concepto de otros comonomeros adecuados, tales como aminoácidos o lactamas. Sin limitar el alcance, los ejemplos de aminoácidos pueden incluir: ácido 6-aminohexanoico; ácido 7-aminoheptanoico; ácido 11-aminoundecanoico; ácido 12-aminododecanoico. Sin limitar el alcance de la descripción, los ejemplos de lactamas pueden incluir: caprolactama, enantolactama; laurilactama. Las alimentaciones adecuadas para el proceso descrito pueden incluir mezclas de  
10 diaminas, diácidos, aminoácidos y lactamas, y pueden incluir monómeros monofuncionales así como monómeros multifuncionales.

## Ejemplos

### Ejemplo 1: desarrollo de modelos PLS utilizando espectros Raman

15 Se fabricó un reactor encamisado de un litro con un puerto lateral adecuado para fijar una sonda de 1,27 cm (1/2") de diámetro aproximadamente a la altura del agitador o aproximadamente a la línea de llenado de 300 ml. Una sonda MarqMetrix Performance Ball de 1,27 cm (1/2") de diámetro (disponible en MarqMetrix Inc., Seattle, Washington) se fijó en su lugar con los accesorios de proceso apropiados. Esta sonda se conectó a través de líneas de fibra óptica de 5 metros a un instrumento espectroscópico HyperFlux PRO Plus Raman (disponible en Tornado Spectral Systems, Toronto, Ontario). Con este HyperFlux PRO Plus se utilizó un láser de 785 nm con una potencia de 495 mW. Cada  
20 archivo espectral recolectado fue una adición conjunta de 25 espectros recolectados de exposiciones de 750 milisegundos.

Se preparó una solución inicial pesando cuidadosamente los componentes que se muestran en la Tabla 1 y calentando el sistema a aproximadamente 75 °C con agitación. La hexametildiamina (HMD) utilizada contenía un 20 % de agua (los datos de la tabla dan cuenta de esto). Los componentes se pesaron utilizando una balanza analítica de alta precisión y el contenido monomérico se calculó a partir de los datos gravimétricos. En la Tabla 1, el equilibrio monomérico se caracteriza como "DE", que representa la diferencia de extremos que se calcula restando los miliequivalentes de grupos amina de los miliequivalentes de grupos ácido carboxílico y normalizando esta diferencia por el peso total de sólidos en solución. El equilibrio monomérico se puede evaluar de otras formas, como por titulación directa o mediante pruebas de pH calibradas. Dentro de la Tabla 1 se utilizó la estrategia gravimétrica.

30 Se recogieron múltiples espectros para cada composición. Después de recolectar los espectros, la solución se modificó pesando cuidadosamente más ácido adípico (AA) o hexametildiamina (HMD) al 80 %, y se agregó agua en cada etapa para mantener la concentración.

Tabla 1

	Sólidos totales	AA	HMD	DE	Promedio
ETAPA	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]	[meq/kg]	Temperatura [°C]
1	57,00	31,7225	25,2775	-16,08	75,4
2	57,00	31,7300	25,2696	-11,86	74,8
3	57,00	31,7331	25,2650	-9,74	74,8
4	57,00	31,7366	25,2605	-7,53	74,8
5	57,00	31,7471	25,2507	-2,07	74,9
6	57,00	31,7887	25,2113	19,83	74,9
7	57,00	31,6817	25,3224	-39,39	75,1
8	57,01	31,6992	25,3066	-30,43	74,9
9	57,01	31,7162	25,2918	-21,87	74,8
10	57,01	31,7322	25,2756	-13,17	74,8
11	57,01	31,7460	25,2640	-6,35	74,8
12	57,01	31,7589	25,2506	0,81	74,8

35 La Figura 1 es una representación de una superposición de los espectros Raman de una solución de ácido adípico y una solución de HMD. En la Figura 1, el eje X es la longitud de onda espectral en cm<sup>-1</sup> y el eje Y es su intensidad medida correspondiente. Los datos de la Figura 1 confirmaron que había varios rangos de longitud de onda en los que los espectros diferían, por ejemplo en regiones de longitud de onda de 800-900 cm<sup>-1</sup>, aproximadamente 1400 cm<sup>-1</sup>,

1500 cm<sup>-1</sup>, aproximadamente 1750 cm<sup>-1</sup>.

La Figura 2 es una representación de los espectros Raman medidos según las composiciones de la Tabla 1. Estaba claro que los espectros de la Figura 2 mostraban una firma diferente en comparación con los espectros de la Figura 1 obtenidos para monómeros individuales. En comparación con la Figura 1, faltaban los picos principales, aparecían algunos otros picos y, además, las alturas relativas de los picos dentro de los espectros se desplazaron en la Figura 2.

Los estudios Raman más comúnmente publicados encuentran diferencias claras en longitudes de onda específicas que permiten modelos simples de intensidad relativa para caracterizar comportamientos. Sin embargo, esta estrategia no fue posible para los datos de la Figura 2, ya que los espectros Raman medidos para las composiciones de la Tabla 2 no mostraron diferencias claras en longitudes de onda específicas para aplicar un modelo simple de intensidad relativa. Los datos de la Figura 2 no revelaron diferencias obvias en ninguna longitud de onda en particular.

De forma inesperada y sorprendente se comprobó que, al aplicar un análisis de mínimos cuadrados parciales (PLS) para los datos de espectros Raman de la Figura 2, surgieron varios rangos de longitud de onda de diferencias distintas dentro del modelo PLS.

Después de recolectar todos los espectros, éstos se analizaron utilizando SimcaP [disponible comercialmente de MKS Data Analytics Systems de Malmo, Suecia]. Esto condujo al desarrollo de un modelo PLS de cuatro componentes con una excelente capacidad predictiva representada por un valor R-cuadrado de aproximadamente 0,988.

La siguiente Tabla 2 es un resumen del resultado del modelo PLS obtenido del análisis de espectros Raman de los datos de la Figura 2.

20

**Tabla 2**

Componente	R2X	R2X (acum.)	Valor propio	R2Y	R2Y (acum.)	Q2	Límite	Q2 (acum.)
0	Cent.							
1	0,116	0,116	15,6	0,756	0,756	0,714	0	0,714
2	0,196	0,312	26,2	0,198	0,954	0,795	0	0,941
3	0,134	0,446	17,9	0,0229	0,977	0,465	0	0,969
4	0,03...	0,479	4,55	0,0167	0,993	0,615	0	0,988

La Figura 3 es una representación del modelo PLS para predecir DE para los datos de la Figura 2. En la Figura 3, el eje X son los valores DE predichos por el modelo PLS para las composiciones de la Tabla 1 y el eje Y son sus valores DE correspondientes del método gravimétrico. Para cada valor DE, un conjunto de datos multipunto representa múltiples espectros Raman recolectados y analizados con excelente reproducibilidad. El valor de R-cuadrado para una línea [no mostrada] a través de los puntos de datos de la Figura 3 fue de aproximadamente 0,988, lo que indica una excelente predictibilidad del modelo. Por lo tanto, la Figura 3 muestra la capacidad descriptiva del modelo PLS sobre el subconjunto de espectros que se utilizó para desarrollarlo.

Por lo tanto, el Ejemplo 1 demuestra el uso práctico de las mediciones de espectroscopia Raman para lograr un control de proceso sólido con el fin de alcanzar un equilibrio monomérico adecuado antes de la etapa de poliamida.

**Ejemplo 2: Previsibilidad del modelo PLS para composiciones analizadas en laboratorio**

La estrategia del modelo de acuerdo con el método del Ejemplo 1 se aplicó para la predicción de muestras de proceso recolectadas durante la operación y se analizaron fuera de línea utilizando análisis de titulación/pH a escala de laboratorio.

La Figura 4 es un gráfico de paridad entre el DE determinado a partir del análisis de laboratorio [que se muestra en el eje X] y los valores DE predichos [que se muestran en el eje Y] utilizando el modelo PLS desarrollado a partir de datos de composición de doce puntos de la Tabla 1. En la Figura 4, la línea continua conecta los puntos de datos cuadrados y la línea de puntos es su ajuste lineal correspondiente con la pendiente de aproximadamente 0,994. A partir de la calidad de la coincidencia de datos, quedó claro que la estrategia del modelo del Ejemplo 1 obtuvo una excelente predictibilidad y, por lo tanto, puede ser una técnica útil para implementar un control de proceso sólido para el equilibrio monomérico durante la polimerización. Por lo tanto, la Figura 4 muestra cómo se comporta el modelo PLS, desarrollado a partir de los datos espectrales del Ejemplo 1, para las muestras de proceso de este ejemplo.

**Ejemplo 3: Desarrollo de modelos estadísticos alternativos utilizando espectros Raman**

Usando los datos espectrales del Ejemplo 1 para las composiciones de la Tabla 1, los siguientes seis rangos específicos se identificaron como importantes dentro del modelado PLS y se seleccionaron para un análisis significativo:

- 5           Rango 1 [R1]: 1639-1762 cm-1  
               Rango 2 [R2]: 2825-2901 cm-1  
               Rango 3 [R3]: 1088-1125 cm-1  
               Rango 4 [R4]: 895-914 cm-1  
               Rango 5 [R5]: 961-985 cm-1  
 10          Rango 6 [R6]: 825-836 cm-1

Las intensidades correspondientes a los seis rangos de longitud de onda en la Figura 2 se integraron para cada rango. Luego se usó la integral de cada rango dentro de un análisis estadístico multivariante [paquete estadístico MiniTab]. Este análisis dio como resultado el siguiente modelo multivariante para la predicción de los valores DE:

$$DE = -32845 + 1765 [R1] - 4.51 [R2] - 125.9 [R3] + 1095 [R4] - 94 [R5] - 379 [R6] - 30.2 [R1]^2 - 16.8 [R4]^2$$

- 15          La Figura 5 es una representación de la previsibilidad del análisis utilizando una estrategia de modelado alternativo de este ejemplo. En la Figura 5, los valores DE de los datos de la Tabla 1 determinados a través del análisis gravimétrico están trazados en el eje X, y los valores DE predichos de la ecuación de modelo multivariante anterior están trazados en el eje Y. La línea de puntos que se muestra en la Figura 5 obtiene el valor R cuadrado de 0,941 y demuestra una previsibilidad razonablemente buena del modelo multivariante anterior. Para cada punto de datos del eje X en la Figura 5, el conjunto de datos multipunto representa la reproducibilidad de los datos.
- 20

Por lo tanto, el Ejemplo 3 ilustra el uso práctico de mediciones de espectroscopia Raman para lograr un control de proceso sólido con el fin de alcanzar un equilibrio monomérico adecuado antes de la etapa de poliamida.

**Ejemplo 4: Control de proceso de alimentación directa para mezcla de alimentación**

- 25          En este Ejemplo se aplica la estrategia de modelo PLS para predecir DE del Ejemplo 1 con el fin de determinar el equilibrio monomérico, es decir, los valores DE, en un esquema de control de Alimentación Directa. La Figura 6 es una representación esquemática de dicha disposición de control de alimentación directa.

- 30          Como se muestra en la Figura 6, en ella está representada esquemáticamente una línea 11 de flujo que transporta una mezcla de alimentación rica en ácido [aproximadamente 2,43:1 AA:HMD en base molar] que contiene aproximadamente un 58 % en peso de sólidos totales. La mezcla de alimentación pasa a través de un dispositivo mezclador estático 12 en línea. Se inserta una sonda 13 de espectroscopia Raman en la línea 11 de flujo aguas abajo del dispositivo mezclador estático 12. Los espectros Raman para la mezcla de alimentación que fluye se miden en el dispositivo 14 espectrómetro Raman y se analizan por medio del ordenador 15 utilizando el análisis PLS de cuatro componentes según el Ejemplo 1.

- 35          El modelo PLS para predecir DE proporciona equilibrio monomérico o predicción del valor DE para la alimentación analizada. La señal resultante, que se muestra como líneas discontinuas en la Figura 6, se integra de un modo de alimentación directa para medir y controlar la posterior adición de solución acuosa de HMD al 40 % en peso a través de una línea 16 de suministro con válvula para lograr el equilibrio monomérico deseado. La alimentación con el equilibrio monomérico deseado [valor DE] se suministra a un proceso de polimerización aguas abajo.

- 40          El dispositivo mezclador estático 12 es opcional. Si se desea, la operación de mezcla se puede realizar opcionalmente a través de un recipiente agitado o a través de una bomba. Dentro de algunos diseños de proceso, puede ocurrir que la miscibilidad de los componentes y la turbulencia del flujo interno sean suficientes para que no se requiera una mezcla adicional.

**Ejemplo 5: Control de proceso de retroalimentación para recipiente de equilibrado salino**

- 45          En este ejemplo se aplica la estrategia del modelo PLS para predecir DE del Ejemplo 1 con el fin de determinar el equilibrio monomérico, es decir, los valores DE, en un esquema de control de proceso de Retroalimentación. La Figura 7 es una representación esquemática de dicha disposición de control de retroalimentación.

Como se muestra esquemáticamente en la Figura 7, se utiliza un recipiente 111 de proceso de equilibrado salino con deflectores para lograr un equilibrio monomérico adecuado antes de la alimentación a un proceso de polimerización aguas abajo. La mezcla en el recipiente de equilibrado salino se puede lograr mediante un agitador 112 accionado por motor, un circuito 113 de circulación de bomba externa o una combinación de ambos, como se muestra en la Figura 7. Un dispositivo 114 de intercambio de calor en el circuito 113 de circulación proporciona el monitoreo/control de temperatura necesario para el contenido del recipiente de equilibrado salino. El recipiente 111 de equilibrado salino recibe una alimentación rica en ácido [aproximadamente 2,43:1 AA:HMD en base molar] que contiene aproximadamente un 58 % en peso de sólidos totales, agua desmineralizada [DM] y HMD adicional. Se comprueba que se puede usar cualquier relación molar de diácido:diamina conveniente para el diseñador del proceso sin apartarse de la presente descripción siempre que el flujo de HMD esté en un rango controlable, y dichas consideraciones son bien conocidas en la técnica. De manera similar, se pueden usar otras concentraciones de la alimentación rica en ácido según convenga sin apartarse de la presente descripción. El recipiente de equilibrado salino opera bajo un manto inerte [de nitrógeno] mantenido en el espacio superior.

Como se muestra en la Figura 7, una sonda 115 de espectroscopia Raman está montada en la línea 116 de salida del recipiente 111 de equilibrado salino. Los espectros Raman para la mezcla de la línea de salida que fluye se miden mediante el dispositivo 117 de espectrómetro y se analizan mediante el ordenador 118 usando los análisis PLS de cuatro componentes de acuerdo con el Ejemplo 1 o el Ejemplo 2.

El modelo PLS para predecir DE proporciona una estimación del equilibrio monomérico o la predicción del valor DE para la mezcla analizada. La señal resultante, que se muestra como líneas discontinuas en la Figura 7, se integra en un modo de retroalimentación para medir y controlar la adición de solución acuosa de HMD al 40 % en peso a través de la línea 119 de entrada a la bomba 121 del circuito 113 de circulación. El equilibrio monomérico [o valor DE] del contenido del recipiente de equilibrado salino se monitorea y ajusta usando el esquema de control de retroalimentación que se muestra en la Figura 7. La mezcla de alimentación de la línea de salida con el equilibrio monomérico deseado se lleva al proceso aguas abajo.

Aunque no se muestra, la señal de análisis PLS de cuatro componentes se puede usar en modo de retroalimentación para uno o ambos controles de alimentación de monómero en el recipiente de equilibrado salino. También se puede combinar en un modo de alimentación directa a un sistema de diamina de ajuste como se describe en el Ejemplo 4. También se puede aplicar una combinación de las posibilidades para mantener estable todo el proceso. Alternativamente, la señal podría usarse para controlar el caudal entrante de la alimentación rica en ácido al recipiente.

También ha comprobado que el ajuste del circuito de control HMD se puede mejorar incorporando instrumentos secundarios [no mostrados en la Figura 7]. Éstos pueden incluir el caudalímetro en la alimentación de sal o en la línea de salida de sal, el instrumento de nivel en el recipiente de equilibrado salino, indicadores de acción de válvula u otros instrumentos dentro del conjunto. Dichas mejoras en el ajuste no representan una desviación de este ejemplo de uso de instrumentación Raman en un circuito de control sobre equilibrio monomérico dentro de un recipiente de equilibrado salino.

También se ha comprobado que la disposición de las conexiones de flujo al recipiente de equilibrado salino no limita el principio de uso de instrumentación Raman para el control del equilibrio monomérico. En la Figura 7, por ejemplo, una única alimentación de HMD se combina con la alimentación de agua DM antes de la conexión al recipiente de disolución de ácido. Éstas pueden conectarse por separado directamente al recipiente sin apartarse de esta invención. También se puede aplicar más de una alimentación HMD sin apartarse de este ejemplo. Por ejemplo, una o más alimentaciones de ajuste de HMD puro o diluido pueden controlarse a través de la retroalimentación de instrumentación Raman y una o más alimentaciones de HMD aproximadas pueden variarse para mantener la alimentación de ajuste en una parte óptima de su rango de control. La propia sonda Raman también puede disponerse en una corriente de deslizamiento independiente, derivación, recipiente de muestra recirculante u otra disposición sin apartarse de este ejemplo.

También se ha comprobado que el diseño del sistema de mezcla dentro del tanque de equilibrado salino no se limita al principio del uso de instrumentación Raman para el control del equilibrio monomérico. Se pueden utilizar diferentes diseños de agitadores. Se pueden utilizar diferentes diseños y disposiciones de deflectores. Se pueden usar mezcladores de chorro para complementar o reemplazar el mezclador mecánico. Se pueden usar diferentes proporciones de recipiente [L/D o relación de aspecto]. Muchas variaciones son bien conocidas en la técnica. Es deseable que la señal Raman se base en una muestra representativa del contenido del recipiente de equilibrado salino de modo que se requiera una buena mezcla, pero los detalles de cómo se logra esa mezcla se pueden variar sin apartarse de la presente divulgación.

#### **Ejemplo 6: Control de proceso de retroalimentación para el recipiente de disolución de ácido**

En este ejemplo se aplica la estrategia del modelo PLS para predecir DE del Ejemplo 1 para determinar el equilibrio monomérico, es decir, los valores DE, en un esquema de control de proceso de Retroalimentación. La Figura 8 es una representación esquemática de dicha disposición de control de retroalimentación.

Como se muestra esquemáticamente en la Figura 8, se utiliza un recipiente 211 de proceso de disolución de ácido con deflectores para lograr un equilibrio monomérico adecuado antes de la alimentación a un proceso de polimerización aguas abajo. La mezcla en el recipiente 211 de disolución de ácido se puede lograr mediante un agitador 212 accionado por motor, un circuito 213 de circulación de bomba externa o una combinación de ambos, como se muestra en la Figura 8. Un dispositivo 214 de intercambio de calor en el circuito 213 de circulación proporciona el monitoreo/control de temperatura necesario para el contenido del recipiente de disolución de ácido. El recipiente 211 de disolución de ácido recibe alimentación de ácido adípico sólido [AA] a través de un transportador 215 de tornillo, agua desmineralizada y HMD a través de la línea 216. El recipiente 211 de disolución de ácido puede operar opcionalmente bajo un manto de nitrógeno inerte (tal como nitrógeno) mantenido en el espacio superior o, para algunas composiciones, puede funcionar en condiciones ambientales.

Como se muestra en la Figura 8, una sonda 217 de espectroscopía Raman está montada en el circuito 213 de circulación. Los espectros Raman para la mezcla de alimentación en circulación se miden en el dispositivo 218 de espectrómetro y se analizan por ordenador 219 usando el análisis PLS de cuatro componentes de acuerdo con el Ejemplo 1 o el Ejemplo 2.

El modelo PLS para predecir DE proporciona una estimación del equilibrio monomérico o la predicción del valor DE para la mezcla analizada. La señal resultante, que se muestra como líneas discontinuas en la Figura 8, se integra en forma de retroalimentación para medir y controlar la tasa de alimentación de diamina [que se muestra en la Figura 8], o podría usarse opcionalmente para variar la velocidad del tornillo del alimentador de ácido [no mostrado en la Figura 8], u opcionalmente podría usarse estrictamente para la recolección de datos y la estimación de la composición para el control de flujo aguas abajo. La mezcla de alimentación de la línea de salida con el equilibrio monomérico deseado se lleva al proceso aguas abajo.

También se ha comprobado que el ajuste del circuito de control HMD se puede mejorar incorporando instrumentos secundarios [no mostrados en la Figura 8]. Éstos pueden incluir el promedio de la tasa de alimentación AA del alimentador de tornillo o el medidor de flujo en la línea de salida de sal o el instrumento de nivel en el tanque de mezcla u otros instrumentos dentro del conjunto. Dichas mejoras en el ajuste no representan una desviación de este ejemplo de uso de instrumentación Raman en un circuito de control sobre equilibrio monomérico dentro de un recipiente de disolución de ácido.

También se ha comprobado que la disposición de las conexiones de flujo al recipiente de disolución de ácido no limita el principio de uso de instrumentación Raman para el control del equilibrio monomérico. En la Figura 8, por ejemplo, una única alimentación de HMD se combina con la alimentación de agua DM antes de la conexión al recipiente de disolución de ácido. Éstas pueden conectarse por separado directamente al recipiente sin apartarse de este ejemplo. También se puede aplicar más de una alimentación HMD sin apartarse de este ejemplo. Por ejemplo, una o más alimentaciones de ajuste de HMD puro o diluido pueden controlarse a través de la retroalimentación de instrumentación Raman y una o más alimentaciones de HMD aproximadas pueden variarse para mantener la alimentación de ajuste en una parte óptima de su rango de control. Las conexiones de las alimentaciones de agua y HMD también se pueden realizar en otros puntos alrededor del recipiente, como en la aspiración de la bomba de recirculación o en el circuito del intercambiador de calor u otro circuito de derivación o por debajo del nivel de líquido en el recipiente. Dichas variaciones comúnmente conocidas de disposiciones de flujo son una cuestión de conveniencia para el diseñador del proceso y no representan una desviación de este ejemplo.

También se ha comprobado que el diseño del sistema de mezcla dentro del tanque de disolución de ácido no limita el principio de uso de instrumentación Raman para el control del equilibrio monomérico. Se pueden utilizar diferentes diseños de agitadores. Se pueden utilizar diferentes diseños y disposiciones de deflectores. Se pueden usar mezcladores de chorro. Se pueden usar diferentes proporciones de recipiente [L/D o relación de aspecto]. Muchas variaciones son bien conocidas en la técnica. Es deseable que la señal Raman se base en una muestra representativa del contenido del recipiente de disolución de ácido de modo que se requiera una buena mezcla, pero los detalles de cómo se logra esa mezcla se pueden variar sin apartarse de este ejemplo.

#### **Ejemplo 7: Control de proceso en línea para el recipiente de suministro de solución salina**

En este ejemplo, se aplica la estrategia del modelo PLS para predecir DE del Ejemplo 1 con el fin de determinar el ajuste de diamina que se puede realizar en un recipiente de suministro de solución salina que alimenta un polimerizador. La Figura 9 es una representación esquemática de una disposición de control de proceso de este tipo.

Como se muestra esquemáticamente en la Figura 9, se utiliza un recipiente 311 de suministro de solución salina con deflectores para el ajuste fino del equilibrio monomérico antes de la alimentación al proceso de polimerización aguas abajo. La mezcla en el recipiente de suministro de solución salina puede lograrse mediante un agitador 312 accionado por motor como se muestra en la Figura 9. La solución salina procedente del proceso de preparación de sal aguas arriba alimenta el recipiente de suministro de solución salina.

Como se muestra en la Figura 9, dentro del recipiente 311 de suministro de solución salina se sumerge una sonda 313 de espectroscopía Raman. Los espectros Raman para el contenido del recipiente de suministro de solución salina se miden en el dispositivo 314 de espectrómetro y se analizan por medio del ordenador 315 utilizando el análisis de PLS de cuatro componentes de acuerdo con el Ejemplo 1 o el Ejemplo 2.

El modelo PLS para predecir DE proporciona un equilibrio monomérico o una predicción del valor DE instantáneos para la mezcla analizada. La señal resultante, que se muestra como líneas discontinuas en la Figura 9, se integra para ajustar con precisión la carga total de diamina al lote de solución salina en el recipiente de suministro [que se muestra en la Figura 9], que mantiene y controla el equilibrio monomérico final deseado para el proceso de polimerización aguas abajo. El contenido del recipiente de suministro es transportado por bomba al proceso aguas abajo. Se ha comprobado que el uso de HMD diluido como alimentación en lugar de HMD puro proporciona mejoras para el control en algunos casos y ello no representa una desviación de este ejemplo. También se ha comprobado que el uso de más de una alimentación HMD, como una alimentación más grande para el ajuste aproximado y una alimentación más pequeña para el ajuste fino y en donde las múltiples alimentaciones pueden o no tener la misma concentración, proporciona mejoras en el control y no se considera como una desviación de este ejemplo.

La opción de instrumentación utilizada para controlar la carga total de HMD también se puede cambiar sin apartarse de este ejemplo. Se ha comprobado que la disposición de la Figura 9 es adecuada si este sistema se utiliza como un ajuste fino del equilibrio monomérico en modo continuo o semicontinuo en donde se modula el caudal de HMD. Alternativamente, la disposición se puede usar en un modo por lotes o por semilotes en donde se utiliza una carga HMD total. Dentro de eso, en algunos casos se ha comprobado que usar un recipiente de carga pequeño en una báscula también es una disposición de instrumentación adecuada. Es beneficioso utilizar estimaciones de la carga de sal, obtenidas ya sea totalizando caudalímetros en la alimentación de sal o mediante instrumentación de nivel u otros medios, para ajustar la carga o el caudal de HMD.

Dado que se trata de un sistema automatizado con retroalimentación rápida, se ha comprobado que el uso de múltiples inyecciones de HMD para un ajuste por lotes no es engorroso y puede ser útil para el ajuste fino. No es una desviación de este ejemplo si se usa una sola adición de HMD o se usan múltiples ciclos de adición de HMD y muestreo espectral.

Un lote de un recipiente de suministro de solución salina puede monitorizarse de esta manera durante la carga del proceso de polimerización. Los espectros de compuestos añadidos conjuntamente procedentes del recipiente de suministro de solución salina se utilizan para el equilibrio monomérico deseado para la operación del polimerizador.

#### **Ejemplo 8: Control mediante muestreo de procesos y análisis fuera de línea**

En ausencia del esquema de control en línea descrito que usa el análisis de espectros Raman tal como se describe en los Ejemplos 4 a 7, se extrae una muestra de alimentación de un punto de muestreo, cuya ubicación se muestra esquemáticamente en cualquiera de las Figuras 6, 7, 8 o 9. En cada caso, la muestra de alimentación recolectada debe acondicionarse, manipularse, transportarse al laboratorio y analizarse fuera de línea de manera adecuada. A partir de los análisis de laboratorio, como los métodos de titulación/pH, se determina el equilibrio monomérico. La desviación del equilibrio monomérico objetivo tiene en cuenta después cualquier ajuste necesario en las corrientes de alimentación y otros dispositivos de alimentación. Hay un retraso de varias horas desde el momento en que se toma la muestra del proceso hasta el momento en que el análisis de laboratorio está disponible para el control. Este retraso de tiempo entre el muestreo y la determinación del equilibrio monomérico no es deseable desde el punto de vista de mantener la condición del proceso aguas abajo en régimen permanente. En esta estrategia, el análisis fuera de línea se esfuerza constantemente por ponerse al día con la condición del proceso en tiempo real. Esto resulta difícil, en especial cuando el proceso pasa por estados transitorios de cambio gradual o condiciones inestables. El proceso general de poliamida padece de ajustes de proceso retrasados y producción fuera del objetivo con mayores pérdidas de material.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método de control de proceso para medir y controlar el equilibrio diácido-diamina de una solución de precursor de poliamida que comprende:
  - a) crear un modelo predictivo de espectros Raman para el equilibrio diácido-diamina mediante:
    - 5 i) adquisición de espectros Raman para una serie de soluciones de precursor de poliamida que tienen diferentes relaciones molares conocidas de diácido:diamina;
    - ii) modelado de la relación entre las relaciones molares conocidas y los espectros Raman adquiridos;
  - b) aplicar el modelo de (a)(ii) a un espectro Raman observado para una solución de precursor de poliamida en la que se desconoce el equilibrio diácido:diamina; y
  - 10 c) determinar el equilibrio diácido:diamina de la solución (b).
2. El método de control de proceso de la reivindicación 1 que comprende además comparar el equilibrio de diácido:diamina determinado en la etapa (c) con un valor de consigna.
3. El método de control de proceso de la reivindicación 2, que comprende además ajustar al menos una variable de proceso en respuesta a la comparación del equilibrio diácido:diamina determinado con el valor de consigna.
- 15 4. El método de la reivindicación 3, en donde la variable de proceso que se ajusta se selecciona entre el grupo que consiste en: caudal de ácido dicarboxílico o de una corriente de alimentación rica en ácido dicarboxílico, caudal de diamina o de una corriente de alimentación rica en diamina, tiempo de residencia y caudal de aditivo.
5. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el modelado de (ii) comprende análisis estadístico de mínimos cuadrados parciales.
- 20 6. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la solución de precursor de poliamida comprende ácido dicarboxílico, diamina y agua.
7. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el ácido dicarboxílico comprende ácido adípico.
8. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la diamina comprende hexametildiamina.
- 25 9. Un proceso de preparación de una poliamida que comprende el método de control de proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
10. El proceso de la reivindicación 9, en donde la poliamida es nailon 6,6.

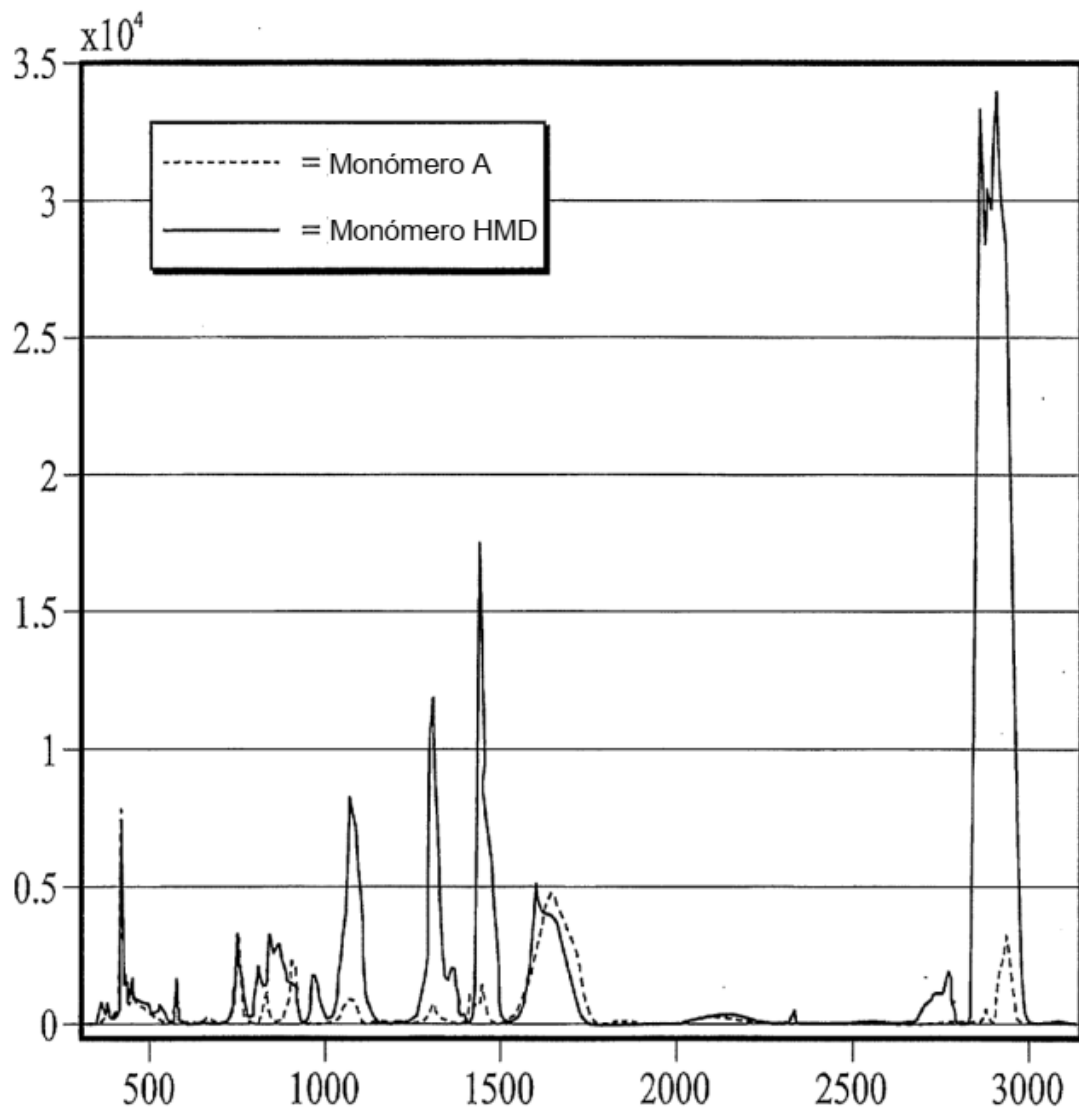
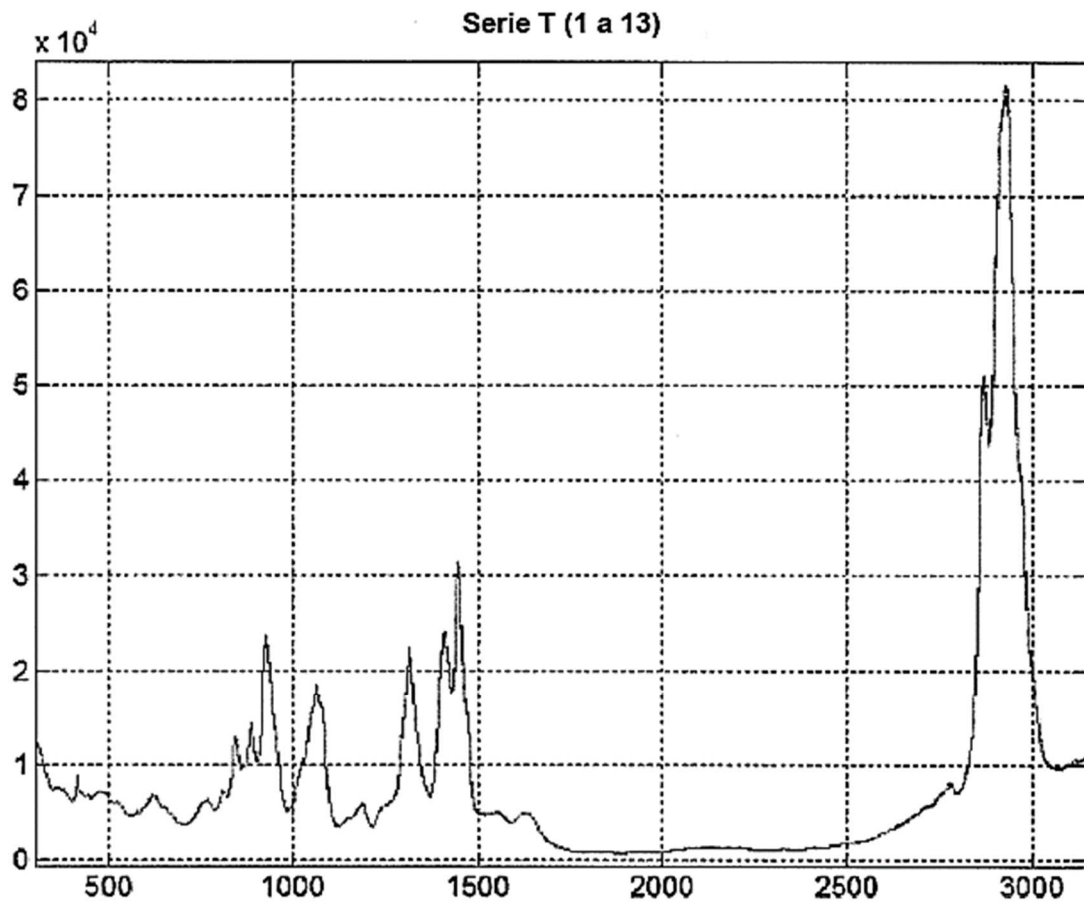


FIG. 1

FIGURA 2



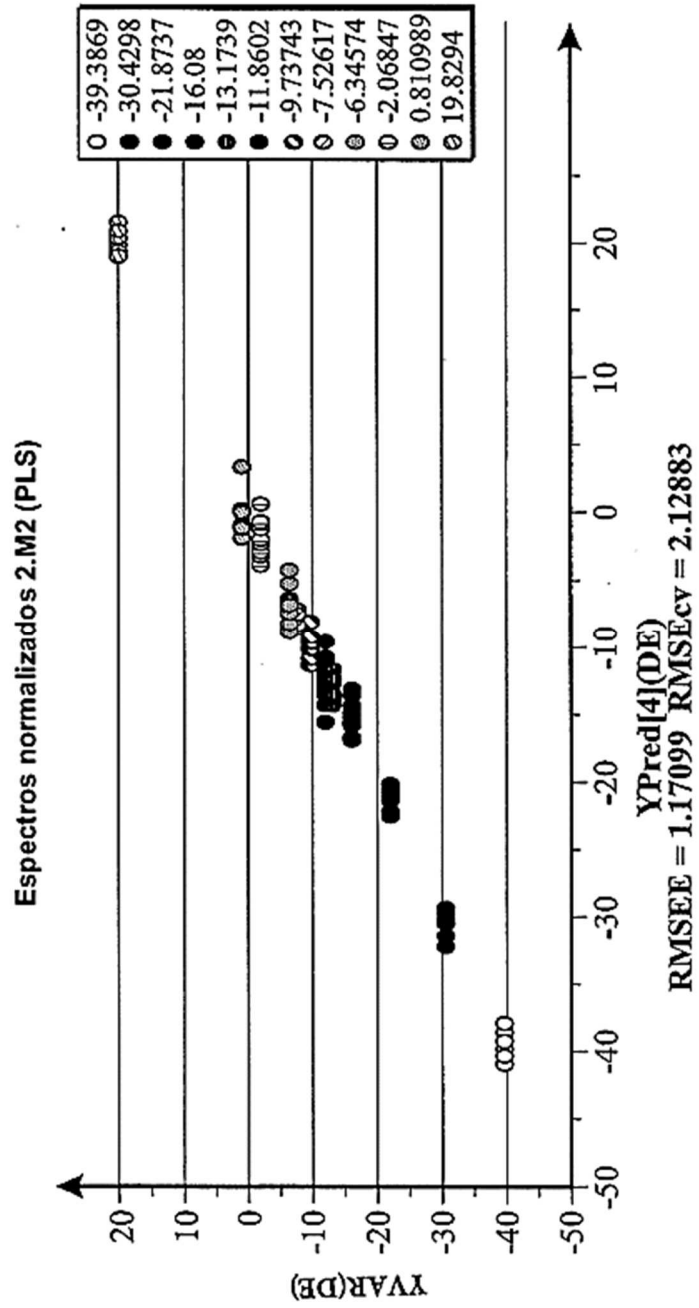


FIG. 3

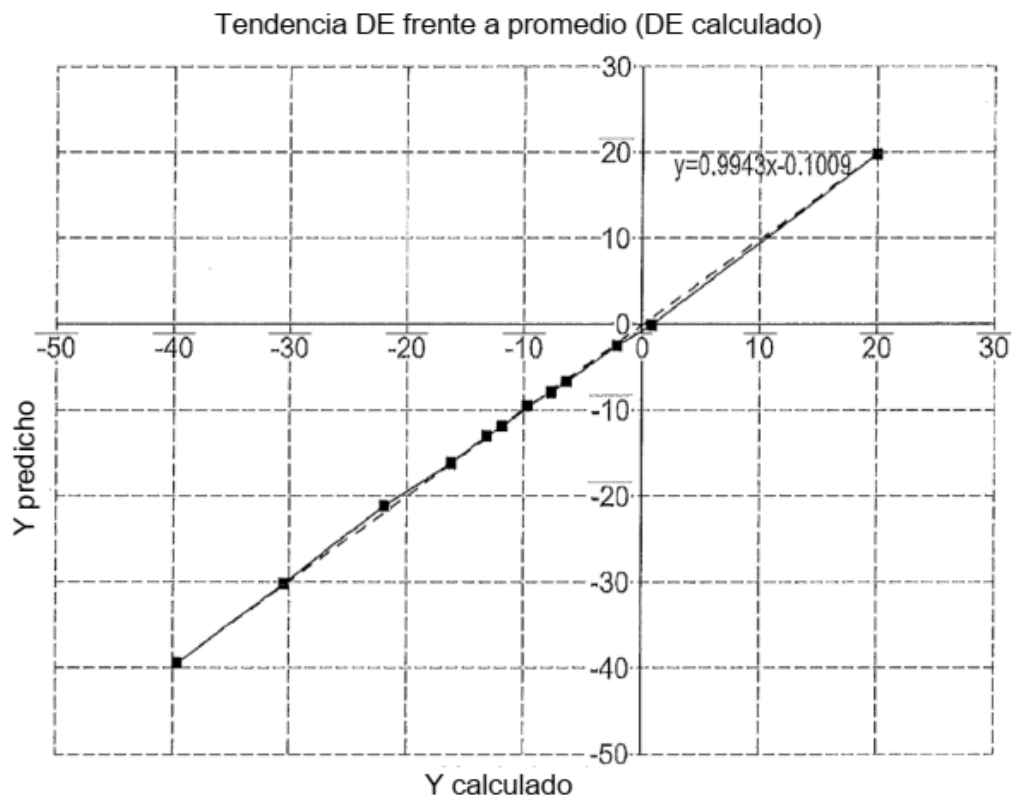


FIG. 4

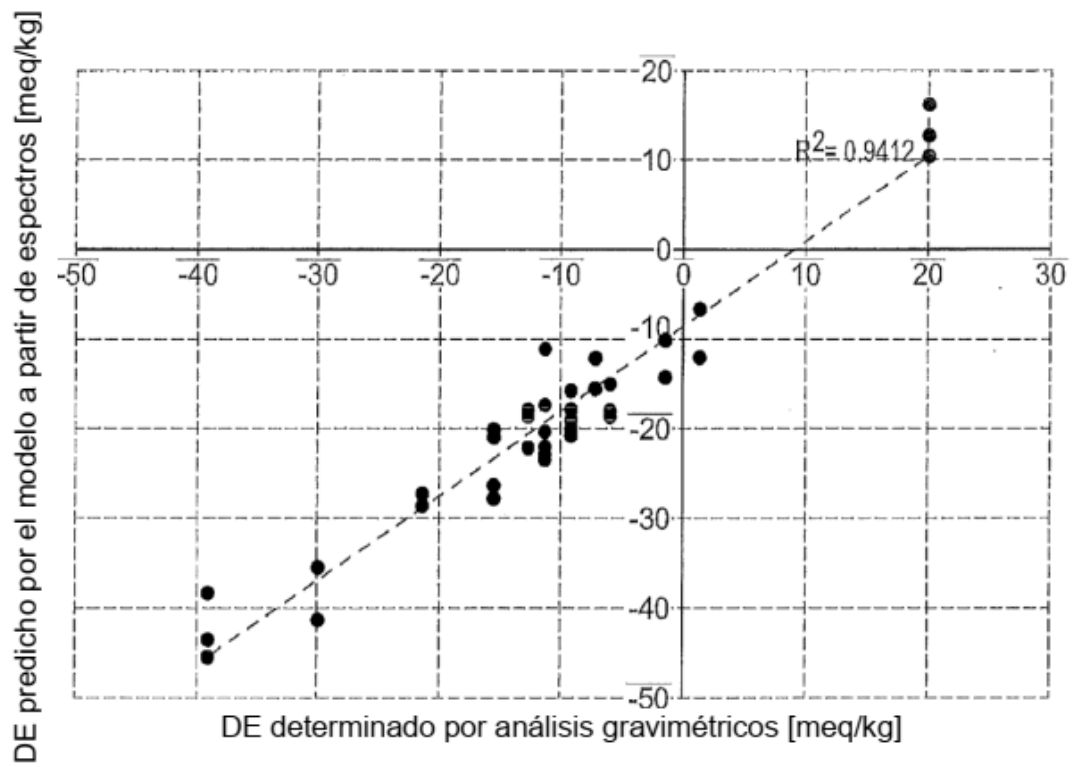


FIG. 5

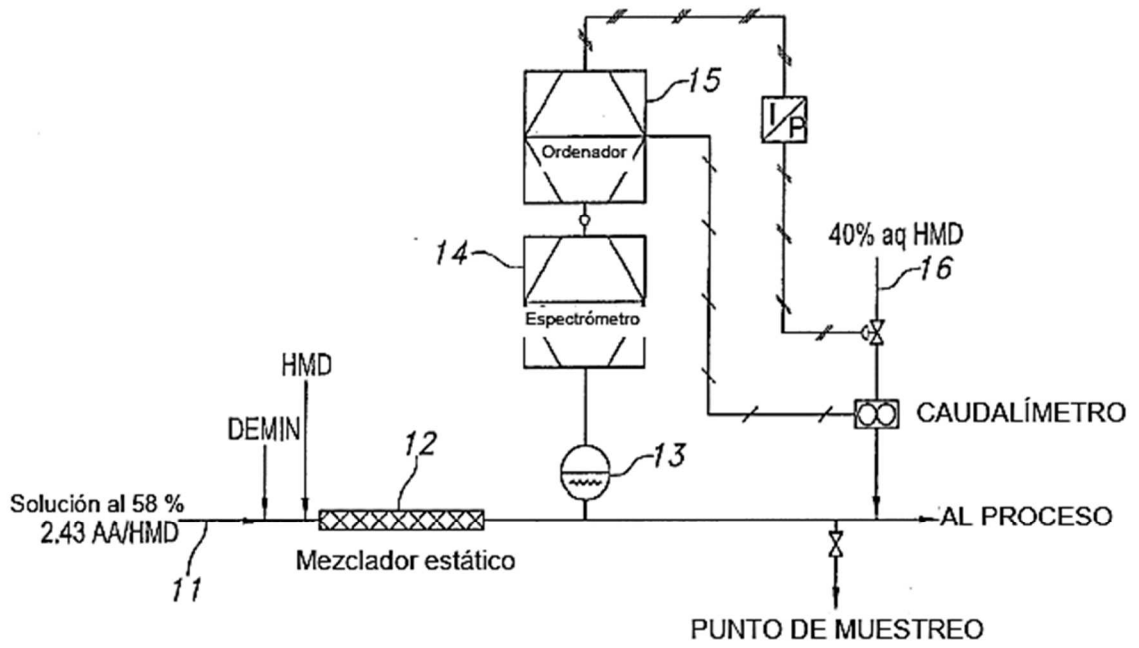


FIG. 6

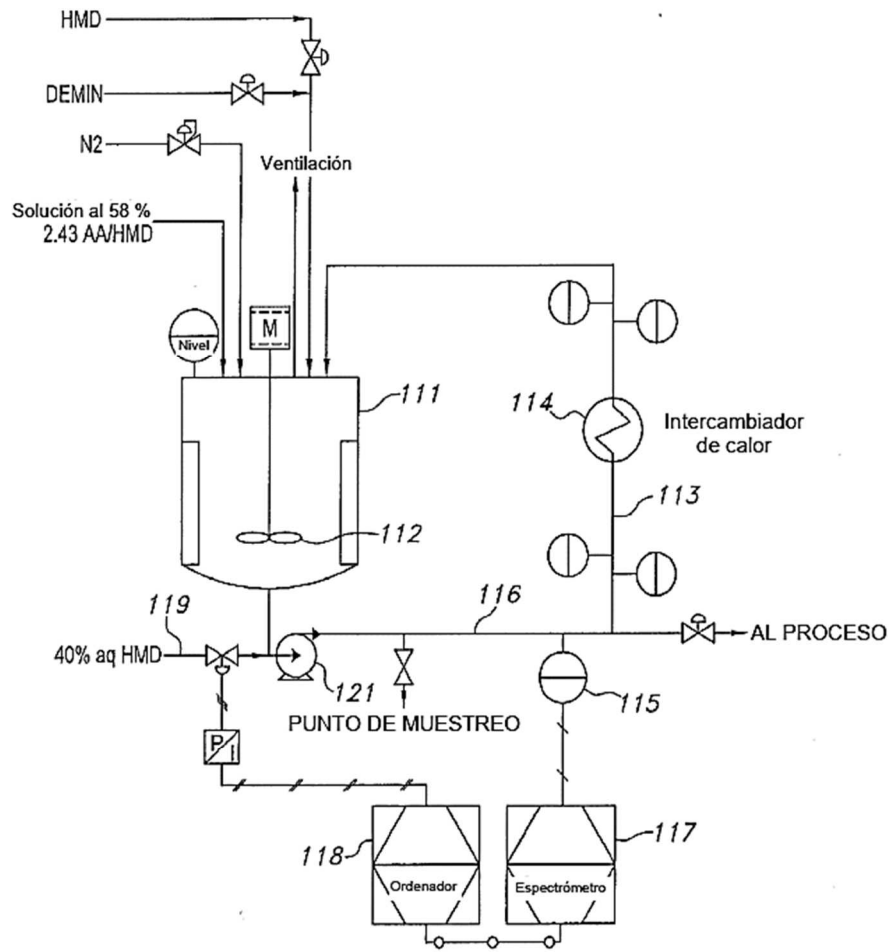


FIG. 7

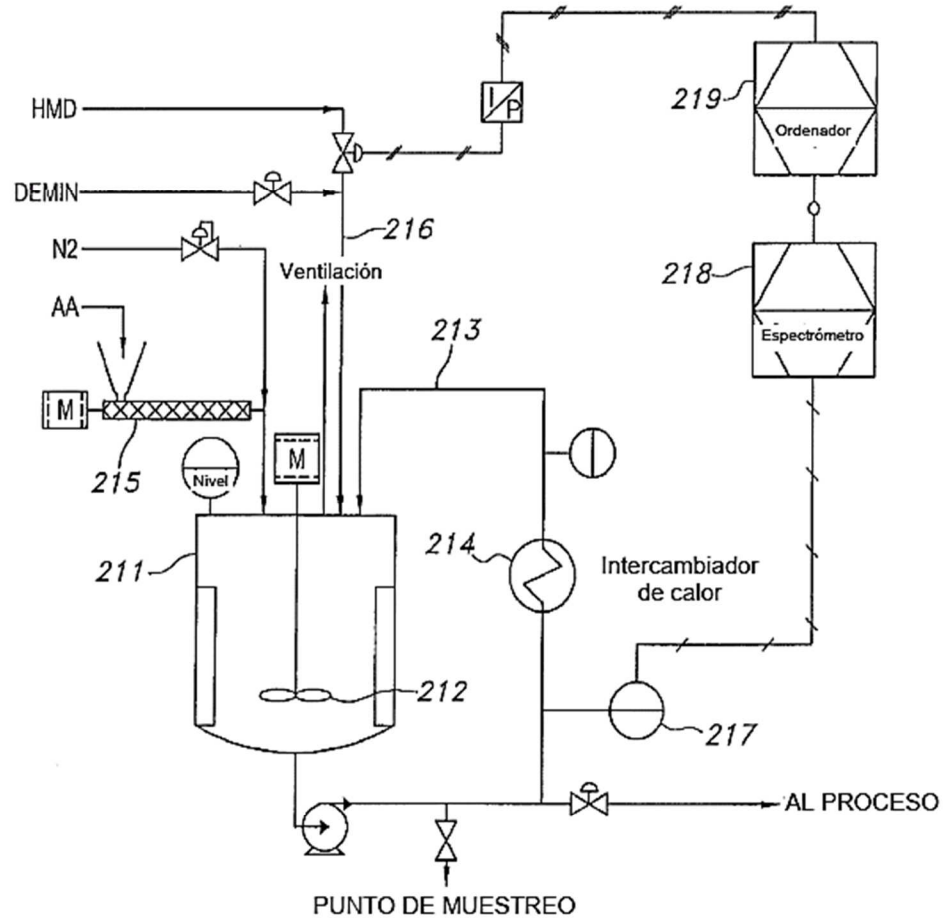


FIG. 8

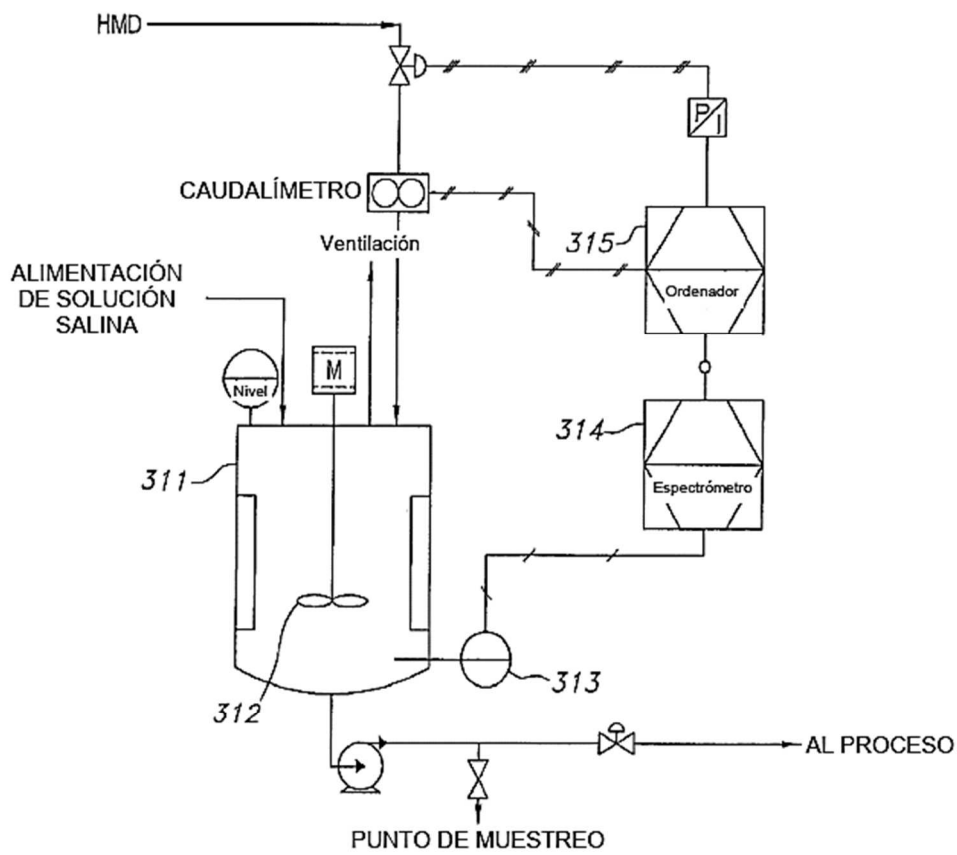


FIG. 9