

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 948 680**

51 Int. Cl.:

C08G 69/28

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.09.2017 PCT/EP2017/073329**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.03.2018 WO18054784**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.09.2017 E 17764853 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.04.2023 EP 3515967**

54 Título: **Producción de una solución acuosa de sales de diamina/diácido**

30 Prioridad:

22.09.2016 EP 16190023

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

15.09.2023

73 Titular/es:

**POLYTECHNYL S.A.S. (100.0%)
Rue de Clichy, 25
75009 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**THIERRY, JEAN-FRANÇOIS y
TERNISIEN, THOMAS**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 948 680 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

Producción de una solución acuosa de sales de diamina/diácido

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de una solución acuosa de una sal de una diamina y un diácido para la fabricación de poliamida.

- 5 Más particularmente, la invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de una solución concentrada de sal de adipato de hexametildiamonio, también denominada sal de nailon o sal N, utilizada como materia prima para la fabricación de poliamida, más concretamente de PA66.

Para obtener poliamidas que comprenden monómeros de diácido y diamina de alto peso molecular, generalmente se utiliza una solución acuosa de una sal formada por reacción entre una molécula de diamina y una molécula de diácido.

- 10 Una de las principales especificaciones de la solución acuosa es el equilibrio molar entre las moléculas de diamina y de diácido. La precisión necesaria en el control de la relación molar debe ser del orden de $1E-4$, a fin de obtener polímeros con alto peso molecular y concentraciones de grupos terminales que cumplan con las especificaciones para aplicaciones especiales, tales como hilados textiles.

- 15 Esta solución se calienta luego inicialmente para evaporar el agua y luego para iniciar la polimerización a través de un mecanismo de condensación, para obtener cadenas macromoleculares que comprenden funciones amida.

La solución salina contiene generalmente cantidades estequiométricas de diácidos y diaminas. La concentración en peso de la sal de nailon está generalmente entre el 50% y el 70 %. Esta solución generalmente se almacena y, opcionalmente, se transporta en su caso, antes de su uso en las instalaciones de polimerización.

- 20 La concentración máxima admisible de sal de nailon para evitar problemas de precipitación o cristalización es del orden del 70% en peso a presión atmosférica. Por encima de esta concentración, es necesario calentar la solución a temperaturas entre 110°C y 170°C , a una presión superior a la atmosférica, para evitar cualquier precipitación o cristalización. Estos rangos de temperatura y presión no son fácilmente compatibles con el almacenamiento y el transporte.

- 25 Se han propuesto varios procedimientos para fabricar una solución de sal de nailon. Estos procedimientos consisten generalmente en añadir ácido adípico a hexametildiamina y agua, mientras se evacua el calor producido por la reacción de neutralización.

- 30 El documento US 2010/0168375 A1 describe un procedimiento para la fabricación de una solución acuosa de sales de diaminas y ácidos dicarboxílicos, obtenida mezclando un diácido y diamina, produciendo primero, en un primer reactor, una solución acuosa no equilibrada de diamina y diácido con una relación molar de diácido/diamina que oscila entre 1,5 y 5 y una concentración de las especies disueltas en agua que oscila entre el 40% y el 75% en peso, transfiriendo la solución acuosa así obtenida a un segundo reactor, y alimentando en el segundo reactor una corriente que comprende diamina de modo que se obtiene una relación molar de diácido/diamina que oscila entre 0,9 y 1,1. En la primera etapa, el diácido se puede añadir en forma de polvo o en forma de suspensión acuosa. En la etapa final de ajuste de la relación molar de diácido/diamina, esta relación molar se controla mediante la medición del pH de la solución.

- 35 La patente estadounidense N° 6,696,544 sugiere controlar la relación de diácido/diamina en un procedimiento para la fabricación de una poliamida por métodos espectroscópicos. En una realización preferida, la proporción de diácido/diamina se determina mediante un análisis espectrométrico de infrarrojo cercano.

- 40 La patente estadounidense N° 5,213,668 describe un método y un dispositivo para monitorear y controlar la concentración de iones, especialmente iones de hidrógeno (la dosificación de iones de hidrógeno es equivalente a la medición del pH), en corrientes de procedimiento a temperaturas elevadas, por ejemplo, en procedimientos para la fabricación de poliamidas.

- 45 Los presentes inventores han encontrado que la dosificación precisa de diácido y diamina durante las etapas del procedimiento puede ser difícil. La reacción entre las funciones amina y ácido carboxílico genera calor, lo que plantea el problema de llevar a cabo el procedimiento a una temperatura cercana al punto de ebullición de la solución. Además, desde el punto de vista de la productividad, la reacción debe llevarse a cabo en un gran volumen con una alta concentración de contenido orgánico (diácido y diamina) para limitar la cantidad de agua que se evapora en las etapas posteriores del procedimiento. Además, este contenido orgánico puede comprender un exceso molar del diácido.

Esto hace más difícil una medición precisa de la relación molar de diácido/diamina por las técnicas conocidas, tales como la medición del valor de pH o el análisis espectrométrico de infrarrojo cercano.

- 50 En particular, es bien sabido que los métodos potenciométricos, como la medición del pH, se ven afectados por la alta temperatura de funcionamiento y el alto contenido orgánico de la solución salina (véase la Figura 2 adjunta).

Además, para evitar que tenga que evaporarse una gran cantidad de agua en una etapa posterior del procedimiento, es ventajoso alimentar el ácido en forma de polvo o en forma de una suspensión acuosa. Sin embargo, la presencia de partículas sólidas de diácido también afecta negativamente a la precisión de la medición de la relación de

diácido/diamina por los métodos de análisis conocidos. En particular, el contenido sólido puede modificar la lectura de la señal mediante métodos espectrométricos, tales como el infrarrojo cercano, debido al tamaño y la orientación de las partículas.

5 Uno de los objetivos de la presente invención es proporcionar un procedimiento para preparar una solución de sal de nailon, en el que la relación molar de diácido/diamina en la solución se puede medir con facilidad y precisión a lo largo de las etapas del procedimiento, en particular cuando uno de los monómeros se adiciona en exceso molar al otro, particularmente en forma de polvo o suspensión, y/o cuando el procedimiento se realiza a alta temperatura.

10 Los presentes inventores han descubierto que este problema puede resolverse sorprendentemente midiendo la velocidad del sonido en la mezcla de reacción y/o la densidad de la mezcla de reacción, y usando el resultado de estas mediciones para ajustar el balance de masa de diácido y diamina añadidos en la primera zona de reacción.

15 Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de una solución acuosa de una sal de una diamina y un diácido, que comprende la etapa de alimentar en una primera zona de reacción una corriente de alimentación que comprende la diamina, una corriente de alimentación que comprende el diácido y opcionalmente otras corrientes de alimentación, ajustándose los caudales de las corrientes de alimentación de modo que la relación molar de diácido/diamina en una corriente de salida que sale de la primera zona de reacción sea superior a 1,1, caracterizada por que la primera zona de reacción contiene un medio acuoso y por que los caudales de las corrientes de alimentación se ajustan en respuesta a un cambio en la velocidad del sonido en el medio acuoso y/o la densidad del medio acuoso en la primera zona de reacción.

20 Aquí y en las siguientes etapas del procedimiento, "ajuste de los caudales de las corrientes de alimentación" debe entenderse como un ajuste del flujo másico o volumétrico de al menos una de las corrientes de alimentación. Por lo tanto, el caudal de una de las corrientes de alimentación puede ajustarse mientras que la(s) otra(s) se mantiene(n) constante(s). Puede ser ventajoso, por ejemplo, que el caudal de la corriente de alimentación de diamina se ajuste dependiendo de la alimentación del diácido, en particular si esta alimentación del diácido es constante, más preferiblemente si el diácido se alimenta en forma de polvo, por ejemplo, mediante transportador mecánico.

25 Aquí y en las siguientes etapas del procedimiento, "zona de reacción" debe entenderse como, por ejemplo, un reactor de tanque, tal como un reactor que comprende agitación mecánica, pero que también incluye cualquier otro equipo adicional, como tuberías de corriente laterales, transportador mecánico, recipientes, filtro, línea de recirculación y/o línea de muestreo mediante bombas centrífugas, mezcladores estáticos o dispositivo de mezcla específico y cualquier combinación de los mismos. También puede estar equipado con medios para calentar o enfriar el reactor del tanque cuando no está funcionando o durante los períodos en que se cambia el programa de fabricación.

30 Cada zona de reacción también puede estar equipada con medios para calentar o enfriar las corrientes del sistema para ajustar el equilibrio térmico de cada zona de reacción, como un condensador en la segunda zona de reacción para condensar el vapor generado por la ebullición de la solución salina.

35 El procedimiento de la invención se puede llevar a cabo en una realización en modo discontinuo o en una realización en modo continuo. Se prefiere el funcionamiento en la realización de modo continuo.

40 El procedimiento de la presente invención se lleva a cabo en zonas de reacción. Preferiblemente, cada zona de reacción está contenida en un reactor separado, es decir, la primera zona de reacción está contenida en el primer reactor; la segunda zona de reacción está contenida en el segundo reactor, etc. En consecuencia, el procedimiento de la invención se lleva a cabo preferentemente en una instalación que comprende varios reactores dispuestos en serie, correspondiendo cada reactor a la realización de una etapa del procedimiento.

En una realización, una o más zonas de reacción pueden incluir varios reactores cada una, trabajando en paralelo.

Sin embargo, sin salirse del contexto de la invención, las distintas etapas del procedimiento pueden llevarse a cabo sucesivamente en el mismo reactor. Asimismo, la instalación puede comprender varios reactores dispuestos en paralelo, para realizar una etapa del procedimiento.

45 Preferiblemente, el procedimiento produce una solución bastante concentrada de sal de nailon. Por lo tanto, los caudales de las corrientes de alimentación se ajustan preferentemente de modo que la concentración de los reactivos disueltos en la corriente que sale de la primera zona de reacción oscila entre el 40% y el 70% en peso, preferentemente entre el 55% y el 65% en peso en función del peso total de la corriente que sale de la primera zona de reacción.

50 El término "reactivos disueltos" debe entenderse como todas las especies de diácido y diamina presentes en el medio en forma no reaccionada o como especies resultantes de la reacción de neutralización del diácido y la diamina para formar una sal. Además, "reactivos disueltos" puede significar adicionalmente que todas las especies de diácidos y diaminas son solubles en el medio y conducen a una solución acuosa homogénea en las condiciones operativas de temperatura y presión.

55 Aquí y en las siguientes etapas del procedimiento, por "corrientes de alimentación" debe entenderse corrientes de reactivos de diácido o diamina que toman parte en la reacción para producir una solución acuosa de sal de nailon.

Además, también puede referirse al medio o solvente utilizado para disolver los reactivos, tales como agua desmineralizada o cualquier otro, y a productos terceros necesarios para la polimerización.

Como diácidos adecuados para la invención se pueden mencionar los ácidos dicarboxílicos alifáticos o los ácidos dicarboxílicos aromáticos y cualquier mezcla de los mismos. Se prefieren los ácidos dicarboxílicos alifáticos.

- 5 El ácido dicarboxílico alifático puede ser lineal, ramificado, cicloalifático o heterocicloalifático. El ácido dicarboxílico alifático puede tener, por ejemplo, de 4 a 18 átomos de carbono, por ejemplo, 6, 8, 10 ó 12 átomos de carbono, tal como el ácido 1,6-hexanodioico, también conocido como ácido adípico, ácido 1,8-octanodioico, ácido 1,10-decanodioico o ácido 1,12-dodecanodioico.

El ácido dicarboxílico aromático puede ser, por ejemplo, ácido isoftálico, ácido tereftálico o ácido naftalendicarboxílico.

- 10 El ácido adípico (AA) es el diácido preferido.

El diácido se puede utilizar en forma de polvo, o en forma de solución acuosa, o en forma de una suspensión, en donde el contenido sólido se elige preferiblemente en el rango de contenido por encima del 0% y hasta el 45%, en particular hasta 50% en peso basado en el peso total de la suspensión. Se prefiere su uso en forma de polvo o en forma de suspensión acuosa. Se prefiere particularmente su uso en forma de polvo. La corriente que comprende el diácido puede contener otros compuestos y/o disolventes.

- 15 El término "suspensión" debe entenderse como una solución acuosa saturada o casi saturada de diácido y que contiene un exceso de diácido en forma sólida en las condiciones operativas.

Como diaminas que son adecuadas para la invención se pueden mencionar las diaminas alifáticas.

- 20 Las diaminas alifáticas pueden ser lineales, ramificadas, cicloalifáticas o heterocicloalifáticas. Pueden incluir anillo(s) aromático(s) en su estructura. Las diaminas alifáticas pueden tener, por ejemplo, de 2 a 18 átomos de carbono. Más preferiblemente, las diaminas alifáticas pueden tener de 2 a 12 átomos de carbono por molécula, por ejemplo, 6, 8, 10 ó 12 átomos de carbono, tales como la 1,6-hexanodiamina, 1,8-octanodiamina, 1,10-decanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, o derivados de los mismos, tales como 2-metil-1,5-pentanodiamina, 2-metil-1,6-hexanodiamina, 2-metil-1,8-octanodiamina o 2,5-dimetilhexanodiamina. Ejemplos de diamina alifática que incluye un anillo aromático son m-xililendiamina o p-xililendiamina.

- 25 La hexametilendiamina (HMD) es la diamina preferida.

En el procedimiento de la invención, la diamina se alimenta en forma pura o en forma de una solución acuosa. Tal solución acuosa puede comprender al menos 10% en peso, preferiblemente al menos 50% en peso y más preferiblemente al menos 90% en peso de diamina, basado en el peso total de la solución acuosa.

- 30 Además de la corriente que comprende el diácido, la corriente que comprende la diamina puede contener otros compuestos y/o disolventes.

- 35 Los caudales de las corrientes alimentadas en la primera zona de reacción pueden controlarse para obtener en la primera zona de reacción una solución acuosa de sal no equilibrada de diaminas y diácidos, que contiene un exceso molar de diácido y denominada solución acuosa no equilibrada. Preferentemente, se añaden monómeros de diácido y diamina para alcanzar una concentración final esperada de sal de nailon en agua que oscila entre el 50% y el 70% en peso, preferentemente entre el 55% y el 70% en peso, incluso más preferentemente entre el 60% y el 65% en peso, después de completar la reacción de neutralización en las etapas posteriores del procedimiento.

- 40 La temperatura de dichas corrientes alimentadas en la primera zona de reacción puede controlarse para obtener una solución homogénea de sal no equilibrada de diaminas y diácidos, lo que lleva a realizar el procedimiento a una temperatura superior a 50°C pero inferior al punto de ebullición de la solución. Preferiblemente, la temperatura en la primera etapa de reacción se mantiene a una temperatura lo suficientemente alta como para alcanzar el punto de ebullición de la solución en la etapa de reacción adicional, utilizando el calor proporcionado por la reacción de neutralización.

- 45 En este contexto, se entiende por "controlado" como el control de los caudales, concentraciones y/o temperaturas de las corrientes alimentadas en la primera zona de reacción. Por ejemplo, la corriente de alimentación que comprende la diamina se puede calentar o enfriar para equilibrar el calor suministrado a la primera zona de reacción.

En una realización, el diácido se alimenta en la primera zona de reacción simultáneamente con la alimentación de la diamina y/o de agua. En otra realización, el diácido se alimenta en la primera zona de reacción que ya contiene agua y/o diamina. A continuación, se puede añadir diamina y/o agua adicionales simultáneamente con el diácido.

- 50 Las corrientes alimentadas en la primera zona de reacción pueden ser distintas. En este caso, la diamina se alimenta preferentemente en la primera zona de reacción en forma pura o en forma de una solución acuosa concentrada. Tal solución acuosa puede comprender al menos el 50% en peso, preferiblemente al menos el 80% en peso y más preferiblemente al menos el 90% en peso de diamina basado en el peso total de la solución acuosa.

En otra realización preferida, la diamina se puede añadir junto con el agua, como en forma de una solución acuosa. En este caso, la concentración de la diamina en la solución acuosa puede variar, por ejemplo, del 10% al 50% en peso, preferiblemente del 20% al 40% en peso, y más preferiblemente del 25% al 35% en peso, cada uno de ellos basado en el peso total de la corriente de alimentación de la solución acuosa. En esta realización, la concentración de diamina en la corriente de alimentación que contiene agua y la diamina puede controlarse midiendo la conductividad de esta corriente de alimentación.

De manera similar, el diácido puede suministrarse en forma de polvo o en forma de suspensión, por ejemplo, en agua que contiene también diácido disuelto o una mezcla disuelta de diácido/diamina. El contenido de sólidos de dicha suspensión se elige preferiblemente en el rango de contenidos por encima del 0% y hasta el 50% en peso, basado en el peso total de la suspensión. Se prefiere particularmente su uso en forma de polvo.

Los caudales de las corrientes de alimentación que se alimentan en la primera zona de reacción se ajustan de modo que la relación molar de diácido/diamina en la corriente que sale de la primera zona de reacción sea superior a 1,1, preferentemente superior a 1,5 e incluso más preferentemente superior a 2, tal que como entre 2 y 5, más preferentemente entre 2 y 3. La cantidad de diácido alimentada en la primera zona de reacción corresponde preferiblemente al menos al 90% de la cantidad total de diácido requerida para producir la cantidad deseada de solución salina acuosa. La cantidad de agua suministrada a la primera zona de reacción es preferentemente al menos el 80% de la cantidad total de agua requerida para producir la cantidad deseada de solución salina acuosa. Por ejemplo, la concentración de reactivos disueltos en la corriente que sale de la primera zona de reacción oscila entre el 40% y el 70% en peso, preferiblemente entre el 55% y el 65% en peso, con respecto al peso total de la corriente que sale de la primera zona de reacción.

El ajuste de los caudales se realiza en respuesta a un cambio en la velocidad del sonido y/o la densidad del medio en la primera zona de reacción. Se ha encontrado que la medición de la velocidad del sonido en el medio de reacción y/o de la densidad del medio de reacción en la primera zona de reacción permite un fácil ajuste de los caudales de las corrientes de alimentación, preferiblemente la corriente de alimentación que comprende la diamina y/o el agua, para obtener la relación molar de diácido/diamina deseada con una precisión del orden de $1E-2$. Más precisamente, se puede lograr una precisión de $\pm 0,05$ o mejor usando la medición de la densidad y aproximadamente $\pm 0,03$ o mejor usando la medición de la velocidad del sonido.

La respuesta de las mediciones de la velocidad del sonido y/o de la densidad es aún más precisa si estas mediciones se realizan en la solución homogénea teniendo en cuenta todos los reactivos contenidos en la primera zona de reacción. Sin embargo, se ha encontrado que la medición de la velocidad del sonido y/o de la densidad también se puede realizar durante el tiempo necesario para completar la disolución de todos los reactivos en la primera zona de reacción.

Los caudales alimentados en la primera zona de reacción se ajustan en respuesta a un cambio en la velocidad del sonido y/o la densidad en la primera zona de reacción. Tanto la densidad como la velocidad del sonido dependen, por ejemplo, de la concentración de los reactivos disueltos en la solución acuosa. Por ejemplo, un aumento en el diácido libre da como resultado un aumento de la densidad y una disminución de la velocidad del sonido, como se ilustra en las Figuras 3 y 4 usando ácido adípico como ejemplo para el diácido.

Tanto la medición de la densidad como la de la velocidad del sonido se deben realizar a temperatura constante o, si la temperatura varía con el tiempo, se debe considerar el cambio resultante en la densidad o en la velocidad del sonido en el ajuste de los caudales de las corrientes alimentadas en la primera zona de reacción. Esto se ilustra en las Figuras 3 y 4 para la densidad y la velocidad del sonido, respectivamente, a temperaturas de 65°C y 70°C .

El conocimiento de las concentraciones de los reactivos disueltos mediante mediciones de densidad y/o velocidad del sonido permite un control altamente eficiente de los caudales de las corrientes de alimentación, con acción preferente sobre las corrientes de alimentación líquidas. Se pueden aplicar dos estrategias para completar el balance de masas en la primera zona de reacción y lograr la relación molar deseada:

- Controlar el flujo de una corriente de alimentación, preferiblemente la corriente de alimentación de diamina, y mantener el otro flujo constante. En este caso, la medición de una propiedad física es suficiente para determinar las concentraciones individuales en la solución acuosa. El ajuste de la relación molar de diácido/diamina se realiza en respuesta a un cambio en la velocidad del sonido o la densidad en la primera zona de reacción.
- Controlar el flujo de dos corrientes de alimentación en paralelo, preferiblemente la corriente de alimentación de diamina y la de agua, mientras se mantiene constante la corriente de alimentación de diácido. En este caso, se requiere una segunda medición de propiedades físicas para determinar las concentraciones individuales en la solución acuosa. El ajuste de la relación molar de diácido/diamina se realiza en respuesta a un cambio en la velocidad del sonido y en la densidad en la primera zona de reacción.

La velocidad del sonido y/o la densidad se miden en la primera zona de reacción. La medición puede tener lugar bien directamente, por ejemplo, dentro de un tanque de reacción agitado, o bien tomando una muestra lo más representativa posible de la solución acuosa en la primera zona de reacción. Por ejemplo, dicha muestra puede ser parte del flujo en un circuito de recirculación del reactor, siendo controlado este flujo secundario usando un medidor

de caudal másico (caudal máximo por ejemplo 1.000 L/h, preferiblemente menos de 500 L/h). La muestra así obtenida de la solución acuosa puede ser alimentada en un dispositivo de filtración para eliminar las partículas sólidas sin impacto sobre el contenido de especies disueltas, en un dispositivo de desgasificación para evitar burbujas, y en un intercambiador de calor para obtener un flujo a temperatura constante antes de realizar la(s) medición(es) de la velocidad del sonido y/o la densidad.

La velocidad del sonido y la densidad en la primera zona de reacción se pueden medir utilizando dispositivos conocidos por los expertos, como los equipos que están disponibles comercialmente. Por ejemplo, la velocidad del sonido se puede medir con una sonda de velocidad del sonido usando un transductor acústico y una superficie reflectante, montada a una distancia conocida del centro acústico del transductor. Se puede medir el tiempo requerido desde la transmisión hasta la recepción de un pulso. A partir de este tiempo se puede calcular la velocidad del sonido. Los transductores utilizados en las sondas de velocidad del sonido normalmente funcionan a una frecuencia alta (alrededor de 1-4 MHz) ya que las distancias de transmisión y recepción son lo suficientemente cercanas para mitigar cualquier pérdida de absorción significativa.

La densidad de un material se define como su masa dividida por el volumen. La medida de la densidad puede basarse en la medida del periodo de oscilación de un oscilador mecánico operado a su frecuencia natural. El oscilador mecánico puede consistir en un tubo en forma de U, que contiene la muestra que fluye continuamente. El periodo de oscilación depende de la densidad de la muestra dentro del oscilador mecánico y de las propiedades mecánicas del oscilador como el diámetro interior, el grosor de la pared, la elasticidad, etc. del tubo. Tanto la densidad de la muestra como las propiedades mecánicas del tubo dependen de la temperatura. Por lo tanto, también se mide la temperatura, siendo necesaria esta información también para la determinación de la densidad.

La velocidad del sonido "vs" se define como la distancia "d" recorrida por un pulso de sonido, dividida por el tiempo de propagación "t" correspondiente.

Los pulsos ultrasónicos se generan utilizando un transmisor piezoeléctrico. Los pulsos van desde el transmisor a través de la muestra hasta el receptor. La muestra fluye entre el transmisor y el receptor. El tiempo de propagación del pulso ultrasónico se mide y se convierte en una señal periódica. Tanto la velocidad del sonido de la muestra como las propiedades mecánicas del transductor dependen de la temperatura. Por lo tanto, también se mide la temperatura y se utiliza para el cálculo de la velocidad del sonido.

Por ejemplo, en el procedimiento de la presente invención se puede utilizar un transductor de densidad y velocidad del sonido, como DSRn (por ejemplo DSRn427) o DPRn, de la empresa Anton Paar GmbH, Austria. Los detalles sobre el transductor y la medición se proporcionan en el Manual de instrucciones disponible del fabricante.

En una realización preferida, la diamina se alimenta en la primera zona de reacción en forma de una solución acuosa. Esta solución acuosa puede estar lista para su uso a una concentración determinada y la relación molar de diácido/diamina obtenida en la primera zona de reacción se controla mediante el ajuste del caudal de la corriente de alimentación de diamina en respuesta a un cambio en la velocidad del sonido o la densidad, mientras que el diácido se alimenta en forma de polvo a una velocidad constante. Sin embargo, en otra realización, también es posible disolver la diamina pura en agua o diluir una solución acuosa de diamina más concentrada en agua para obtener la corriente de alimentación que comprende diamina, ajustando de ese modo la concentración de la diamina en la corriente de alimentación en respuesta a un cambio en la velocidad del sonido y en la densidad en la primera zona de reacción. Por lo tanto, la relación molar de diácido/diamina obtenida en la primera zona de reacción no solo puede controlarse ajustando el caudal de la corriente de alimentación de diamina sino también ajustando la concentración de la diamina en su corriente de alimentación.

La solución acuosa obtenida en la primera zona de reacción se puede transferir a una segunda zona de reacción donde se introduce una corriente que comprende diamina y, opcionalmente, una corriente que comprende agua para obtener una relación molar de diácido/diamina en la corriente que sale de la segunda zona de reacción que oscila entre 0,900 y 1,100, preferentemente de 0,950 a 1,050, incluso más preferentemente de 1,000 a 1,010. Se prefiere permanecer en un exceso molar de compuesto diácido antes del ajuste final de la solución salina acuosa.

Preferiblemente, los caudales de las corrientes alimentadas en la segunda zona de reacción se ajustan de modo que la concentración de los reactivos disueltos en la corriente que sale de la segunda zona de reacción oscile entre el 50% y el 70% en peso, preferiblemente entre el 55% y el 70% en peso, incluso más preferiblemente del 60% al 65% en peso, tal como aproximadamente el 65% en peso.

Los caudales de las corrientes alimentadas en la segunda zona de reacción se pueden ajustar, por ejemplo, en respuesta a un cambio en el pH de la solución en la segunda zona de reacción. El ajuste de la relación molar mediante una medición del valor de pH se describe en los documentos US 2014/0249330 A1 y WO 2014/179067.

La precisión de la medición del pH se ve afectada por la temperatura y la concentración de las especies orgánicas contenidas en la solución acuosa. Para lograr la precisión deseada en la segunda y la tercera zona de reacción, la solución se diluye y se enfría antes de medir el pH.

El método de dilución se aplica a una parte del caudal en recirculación a través del reactor, controlando este caudal

con un medidor de caudal másico (caudal máximo 1.000 L/h, preferiblemente inferior a 500 L/h). La solución de sal de nailon puede fluir a través de un elemento mezclador como una válvula de tres vías donde se inyecta un flujo lateral de agua para lograr la dilución de la sal de nailon. La tasa de dilución se puede ajustar según la temperatura de salida de la solución o la proporción de los flujos de entrada a través del elemento de mezcla. El elemento de mezcla donde se produce la dilución tiene ventajosamente un diseño específico para proporcionar una mezcla eficiente de la solución salina con agua, en poco tiempo (por ejemplo, efecto vórtice para impulsar la sal de forma turbulenta a la salida de la válvula). Finalmente, la solución de sal diluida se puede enfriar dentro de un intercambiador de calor antes de la medición del pH. Con este sistema, se pueden controlar tanto la tasa de dilución como la temperatura de la solución que fluye a través de la sonda de pH, lo que permite una medición de pH de alta precisión de acuerdo con el rango de relación molar necesario. La tasa de dilución se puede hacer para analizar una solución a una concentración entre 50 % y 10% en peso dentro de un rango de temperatura de 100°C a 20°C, preferiblemente 50% en peso a 40°C, más preferiblemente 20% en peso a 30°C, e incluso más preferiblemente 10% en peso a 20 ó 25°C.

En la segunda zona de reacción, la relación molar de diácido/diamina se puede ajustar con una precisión del orden de $1E-3$.

En otra realización del procedimiento de la presente invención, la solución acuosa obtenida en la segunda zona de reacción se transfiere a una tercera zona de reacción donde se introduce una corriente que comprende diamina y/o una corriente que comprende diácido y, opcionalmente, una corriente que comprende agua, para obtener una relación molar de diácido/diamina en la corriente de salida que sale de la tercera zona de reacción elegida entre 0,995 y 1,005, preferentemente entre 0,9997 y 1,0003.

Los caudales de las corrientes alimentadas en la tercera zona de reacción pueden ajustarse de modo que la concentración de reactivos disueltos en la corriente que sale de la tercera zona de reacción oscile entre el 50% y el 70% en peso, preferiblemente del 55% al 70% en peso, incluso más preferiblemente del 60% al 65% en peso, tal como aproximadamente el 65% en peso, basado en el peso total de la corriente que sale de la tercera zona de reacción.

En una realización preferida de la presente invención, los caudales de las corrientes alimentadas en la tercera zona de reacción se ajustan en respuesta a un cambio en el pH y, opcionalmente, en el índice de refracción de la solución en la tercera zona de reacción. Este ajuste permite una precisión de la relación molar de diácido/diamina igual a $\pm 0,0003$ o mejor, y una precisión de la concentración de la solución igual a $\pm 0,2\%$ en masa o mejor.

El índice de refracción se puede medir directamente dentro de la solución o en una corriente diluida. La medición del pH se realiza más preferiblemente en una corriente diluida.

La solución salina concentrada obtenida según el procedimiento de la invención puede alimentarse directa y continuamente en una instalación de polimerización, o puede almacenarse antes de su transferencia y uso.

A continuación, se proporciona una descripción detallada de dos realizaciones del procedimiento de la invención con referencia a las Figuras. **1 a 4**, donde:

la Figura **1** representa un esquema sinóptico de una instalación para realizar el procedimiento según una realización en modo continuo;

la Figura **2** muestra la relación entre la sensibilidad de la medición del valor de pH y la concentración de las especies disueltas en solución acuosa a diferentes temperaturas;

la Figura **3** muestra la relación entre la densidad y la concentración de ácido adípico en forma libre en solución acuosa, a dos temperaturas diferentes;

la Figura **4** muestra la relación entre la velocidad del sonido y la concentración de ácido adípico en forma libre en solución acuosa, a dos temperaturas diferentes.

La Figura **2** muestra la sensibilidad de la medición del pH en función de la concentración y la temperatura de la solución de sal de nailon. Cada punto de la curva corresponde a la pendiente máxima leída en la curva de pH frente a RM (RM: relación molar) en las condiciones establecidas anteriormente. Esta pendiente se entiende como el valor de $\Delta\text{pH}/\Delta\text{RM}$ leído en equivalencia molar (relación molar = 1). El valor de pH se lee en el medidor de pH de laboratorio utilizando electrodos de vidrio y plata/cloruro de plata. De acuerdo con la figura, la sensibilidad del pH es mayor cuando la medición se realiza en una solución a menor concentración y menor temperatura. Por ejemplo, la lectura de la pendiente en el pH de una solución de sal de nailon al 15% en peso a 20°C indica que la medición del pH es siete veces más sensible que la realizada en una solución al 45% a 70°C.

Las Figuras **3 y 4** muestran el desarrollo de las mediciones de densidad y velocidad del sonido como funciones de la concentración de diácido y la temperatura de la solución. Aquí, "ácido adípico libre" debe entenderse como la cantidad de ácido adípico disuelto en la solución pero que no ha reaccionado químicamente con la diamina. En otras palabras, corresponde a la cantidad de ácido adípico en exceso frente a la cantidad estequiométrica correspondiente a la reacción de neutralización exacta con la diamina. Cada punto de la curva está relacionado con el valor de la densidad o la velocidad del sonido obtenido en una mezcla acuosa de sal de nailon y ácido adípico de composición conocida.

El rango de concentración de ácido adípico libre se obtiene añadiendo progresivamente polvo de ácido adípico a la solución de partida compuesta por sal de nailon a una concentración del 42% en peso. El valor se lee utilizando dos dispositivos, un oscilador mecánico en forma de U para medir la densidad y un transmisor piezoeléctrico para la velocidad del sonido, ambos del proveedor Proanatec, Francia.

- 5 La Figura 5 muestra la variabilidad de la medición de la velocidad del sonido en función del tiempo. Cada punto de la curva corresponde a una medición de la señal de retorno del transductor DSRn 427 con una frecuencia de 10 segundos durante un período de 3 horas. Las dos líneas rectas representadas en el gráfico se refieren a la especificación superior e inferior con respecto a la relación molar de diácido/diamina del procedimiento de control. La capacidad de medición de la velocidad del sonido viene dada por la comparación del ancho de la especificación con el ancho a corto plazo del procedimiento: $C_p = (USL-LSL)/(6\sigma_{sv})$. En ese caso, la capacidad es superior a 1,7, lo que significa que el control del procedimiento es efectivo de acuerdo con la especificación requerida.

La invención también se ilustra mediante los ejemplos de fabricación de soluciones concentradas de sal de nailon obtenidas según la realización del procedimiento en modo continuo.

- 15 En la descripción siguiente, los términos ácido adípico (AA) y hexametildiamina (HMD) se utilizarán para indicar el diácido y la diamina. Sin embargo, este procedimiento también se aplica a los otros diácidos y otras diaminas indicadas anteriormente.

- 20 Con referencia a la Figura 1, esta figura describe una realización del procedimiento de la invención operado según el modo continuo. La instalación comprende un primer reactor 1 agitado, en el que el ácido adípico se alimenta generalmente en forma de polvo sólido por medio de un sistema de tornillo sin fin 2, y en el que se añaden simultáneamente una corriente 3 líquida de hexametildiamina y una corriente 4 de agua desmineralizada o de productos terceros. La hexametildiamina es ventajosamente una solución acuosa que comprende entre 15% y 90% en peso de HMD, por ejemplo igual a 23% de forma que se obtenga en el reactor 1 una solución que contiene una relación molar de diácido/diamina entre 1,5 y 5, preferiblemente en la región de 2,4, y una concentración en peso de especies disueltas entre 40% y 70%, por ejemplo igual a 55%.

- 25 La relación molar se controla y se ajusta ventajosamente por medio de un controlador lógico programable 5 que está generando el equilibrio másico en función de la respuesta del dispositivo 6 que mide la velocidad del sonido y/o la densidad de la solución, y el flujo másico de entrada de las corrientes 2, 3 y 4. Para trabajar en condiciones óptimas para las mediciones de la velocidad del sonido y/o la densidad, una parte del medio acuoso en circulación se desvía a la línea de muestreo equipada con filtración, 7, desgasificación 8 y un intercambiador de calor 9, antes de realizar la(s) medición(ones). El cambio en la velocidad del sonido y/o la densidad en la primera zona de reacción actúa sobre el caudal de una corriente de alimentación, preferiblemente la corriente de alimentación 3 de diamina, manteniendo los otros constantes. En otra realización, parte de la diamina se alimenta en el reactor 1 por medio de una corriente que es independiente de la corriente principal 3, lo que hace posible controlar con precisión la relación molar en el reactor 1 por medio de la corriente 10 de hexametildiamina alimentada en el circuito de circulación anterior al mezclador estático 11, o alternativamente mediante la suma de estas dos corrientes 3 y 10. La temperatura en el reactor 1 se mantiene por encima del punto de congelación de la solución utilizando el calor de la reacción de neutralización entre el diácido y la diamina, y ventajosamente se añade una pequeña cantidad de calor mediante el ajuste de la temperatura de las corrientes de diamina y/o agua desmineralizada a la salida del intercambiador de calor 12. Sin embargo, la temperatura de la solución en el reactor 1, durante todo el procedimiento y al final de la etapa, será siempre lo más baja posible, preferiblemente por debajo del punto de ebullición de la solución a la presión de trabajo, y más generalmente por debajo de 80°C. Este bajo nivel de temperatura combinado con un exceso de acidez en la solución es ventajoso para limitar la oxidación de la HMD por el oxígeno presente en el medio. El oxígeno puede provenir en particular del aire intersticial o adsorbido en la alimentación de polvo de ácido adípico.

- 45 El medio acuoso se recircula ventajosamente en un circuito de circulación 13 externo que comprende una bomba 14. Una parte del producto que circula en el circuito alimenta un segundo reactor 15 agitado también llamado reactor de neutralización, equipado con un circuito de neutralización 16 externo que comprende una bomba 17 como se ilustra. La mayor parte de la hexametildiamina se alimenta en este segundo reactor 15 a través de la línea 18, para obtener una relación molar de AA/HMD del orden de 1,01, preferentemente del orden de 1,005, y una concentración ponderal de sal disuelta entre el 50% y el 70%, preferentemente entre el 55% y el 70%, aún más preferentemente entre el 60% y el 70%, por ejemplo aproximadamente 65%. Es preferible permanecer en exceso de compuesto diácido y hacer un ajuste fino final del balance molar de sal usando ventajosamente una corriente líquida de hexametildiamina. La relación molar se controla y ajusta mediante el dispositivo 19 usado para medir el pH de la solución. Para trabajar en condiciones óptimas para la medición del pH, una parte de la solución salina acuosa en circulación se puede desviar a una línea de muestreo equipada con un dispositivo específico 20 para mezclar la sal de la línea de muestreo con un flujo lateral de agua 21, y un intercambiador de calor 22, antes de realizar la medición del pH. El cambio en el valor de pH en la segunda zona de reacción actúa sobre el caudal de la corriente de alimentación 18 de hexametildiamina. En otra realización, una parte de la diamina se alimenta en el reactor 15 por medio de una corriente 23 que es independiente de la corriente 18 principal, lo que hace posible controlar con precisión la relación molar en el reactor 15 por medio de la corriente 23 alimentada en el circuito de recirculación anterior al mezclador estático 24, o alternativamente mediante la suma de las dos corrientes 18 y 23. Como en la primera etapa de reacción, ventajosamente no se intercambia una cantidad significativa de calor con el exterior,

5 permitiendo el calor cedido por la neutralización aumentar la temperatura de la solución, hasta alcanzar como máximo el punto de ebullición de la solución a la presión de trabajo. Para condensar el agua así evaporada, se dispone un condensador **25** en la parte superior del reactor **15** para obtener el reflujo total del agua. La cantidad de calor intercambiada en este condensador es muy baja y produce un pequeño exceso de calor frente al balance de calor global, traído con la hexametildiamina precalentada y/o las corrientes de agua desmineralizada en la primera etapa de reacción. Según una realización preferida, la mayor parte del calor desprendido por la reacción de neutralización se utiliza para calentar la solución salina acuosa y mantener la temperatura por encima de su punto de congelación. Más particularmente, alcanzar el punto de ebullición es ventajoso porque permite eliminar, por destilación al vapor, el oxígeno presente en el medio, en particular el oxígeno presente en forma disuelta.

10 En la realización ilustrada, que es la preferida de la invención, la solución obtenida en el segundo reactor **15** se alimenta en un tercer reactor o tanque **26** equipado con un dispositivo de agitación, por ejemplo, una boquilla de chorro instalada en el punto de retorno de un circuito de circulación externo (no mostrado en la Figura 1), con una bomba **28** y ventajosamente un condensador **29**.

15 El principio de funcionamiento del tercer reactor **26**, también llamado reactor de ajuste, es similar al del segundo reactor, y comprende una adición **30** de HMD para ajustar con precisión la relación de AA/HMD a un valor que oscila entre 0,995 y 1,005, preferiblemente entre 0,9997 y 1,0003. La relación molar se controla y se ajusta mediante el dispositivo **31** utilizado para medir el pH de la solución, y utilizando el mismo principio de funcionamiento y equipo que en la etapa anterior para tomar muestras de parte de la solución salina y medir el pH en condiciones óptimas de concentración y temperatura. Un cambio en el pH en la tercera zona de reacción actúa sobre el caudal de la corriente de alimentación **30** de hexametildiamina. También se puede añadir agua para ajustar la concentración de sal de adipato de hexametildiamonio a una concentración en peso superior al 50%, preferentemente entre el 55% y el 20 70%, más preferentemente entre el 60% y el 70%, por ejemplo el 65%. La concentración de la solución salina se controla y se ajusta mediante el dispositivo **32** utilizado para medir el índice de refracción de la solución salina. Un cambio en el valor del índice de refracción en la tercera zona de reacción actúa sobre el caudal de la corriente de alimentación **34** de agua desmineralizada. Este flujo de agua también se puede mezclar ventajosamente con la corriente **30** de hexametildiamina conectada al circuito de recirculación anteriormente al mezclador estático **33**.

25 La solución **35** así obtenida se puede usar directamente en una instalación de polimerización o se puede almacenar en un tanque de almacenamiento o de compensación o en contenedores adecuados para el transporte.

30 Según una realización preferida, los reactores de la instalación se mantienen bajo una atmósfera libre de oxígeno mediante la alimentación de un gas inerte tal como nitrógeno para mantener y renovar la atmósfera inerte del reactor durante el funcionamiento de los reactores. Las alimentaciones de nitrógeno para cada reactor no están representadas en la Figura 1. En esta realización, el oxígeno disuelto será evacuado, siendo arrastrado con el nitrógeno que escapa del reactor durante la destilación del vapor. Esta evacuación de nitrógeno se realiza preferentemente a través de un condensador para así condensar el vapor arrastrado por el flujo de nitrógeno.

35 Ventajosamente, los reactores están equipados con aislamiento térmico para limitar los intercambios de calor con el medioambiente y así limitar las pérdidas de calor.

Ejemplo 1:

40 Producción de una solución acuosa de sal de nailon al 52% en peso ajustando la relación molar de diácido/diamina en respuesta a un cambio en la velocidad del sonido en la primera zona de reacción y en el pH en la segunda y tercera zonas.

Zona de reacción 1 - Disolución de ácido adípico

45 Se prepara una solución acuosa de ácido adípico y hexametildiamina alimentando continuamente polvo de ácido adípico a través de un tornillo mecánico a una velocidad de alimentación constante (8.000 kg/h) en un recipiente agitado. Simultáneamente se añade una solución de HMD de concentración 33,6% en peso, cuidando que siempre haya un exceso de diácido en la mezcla para que la relación molar de diácido/diamina se mantenga en 2,0 en la primera zona de reacción. La variabilidad de la velocidad de alimentación del ácido adípico a través del tornillo mecánico es de aproximadamente +/- 5% del caudal de alimentación, lo que corresponde a una variación de la relación molar de aproximadamente +/- 0,1. La velocidad de alimentación de HMD 33,6% en peso (aproximadamente 9.466 kg/h) se ajusta en respuesta a un cambio en la velocidad del sonido (1.775 m/s +/- 2 m/s) utilizando un transductor DSRn427 y una válvula de control conectada a un medidor de flujo másico Coriolis. La velocidad del sonido se mide en un circuito auxiliar operado a bajo caudal (250 kg/h) con sistemas de filtración y desgasificación. La capacidad de medición de la velocidad del sonido basada en la desviación estándar a corto plazo ($6 \times \sigma_{sv} = +/- 0,9$ m/s, precisión del sensor 0,1 m/s) hace posible controlar la concentración de ácido adípico en la solución acuosa con una precisión de +/- 0,3% en peso según la Figura 5. Por lo tanto, la relación molar de diácido/diamina se puede ajustar con 55 una precisión de +/- 0,02.

La concentración de la solución de HMD se controla antes de la alimentación en la zona de reacción 1, midiendo la conductividad de la solución de HMD. La concentración de la solución de HMD se ajusta al 33,6% en peso para alcanzar una concentración final de sal N del 52% en la solución después de la neutralización completa. La temperatura

de alimentación de la HMD al 33,6% en peso se ajusta (40°C), usando un intercambiador de calor de placas para mantener una temperatura de 65°C en el recipiente de la zona de reacción 1.

Reacción 2 - Neutralización

5 La solución acuosa obtenida en la zona de reacción 1 se transfiere a un segundo recipiente en el que se completa la neutralización del ácido adípico que no ha reaccionado mediante la adición continua de HMD al 33,6% en peso. El caudal de alimentación de la HMD al 33,6% en peso (aproximadamente 9.372 kg/h) se ajusta en respuesta a un cambio en el pH (7,45±0,05 unidades de pH) usando una válvula de control conectada a un medidor de flujo másico Coriolis. El pH se mide en un circuito auxiliar operado a un caudal bajo con un sistema de dilución. La dilución se realiza mezclando agua desmineralizada fría con sal N al 53% a través de una válvula de control de tres vías. Los caudales de sal N (500 kg/h) y agua desmineralizada (168 kg/h) se ajustan mediante una válvula de control conectada a un medidor de flujo másico Coriolis para alcanzar una concentración del 40% en peso a la salida del sistema de dilución. Luego, la corriente diluida se enfría a 40°C mediante un intercambiador de calor de placas antes de la medición del pH. La capacidad de medición de pH basada en la desviación estándar a corto plazo ($6\sigma_{sv} = \pm 0,15$ unidades de pH) permite controlar la relación molar en la solución acuosa con una precisión de $\pm 0,002$ según la Figura 2.

15 Reacción 3 - Ajuste

Del mismo modo, la solución de sal de nailon obtenida en la zona de reacción 2 se transfiere a un tercer recipiente en el que se ajusta la relación molar de diácido/diamina dosificando continuamente HMD al 33,6% en peso. La velocidad de alimentación de la HMD al 33,6% en peso (aproximadamente 89 kg/h) se ajusta en respuesta a un cambio en el pH (7,85±0,05 unidades de pH) usando una válvula de control conectada a un medidor de flujo másico Coriolis. El pH se mide en un circuito auxiliar operado a un caudal bajo con un sistema de dilución. La dilución se realiza mezclando agua desmineralizada fría con sal N al 52% a través de una válvula de control de tres vías. Los caudales de sal N (125 kg/h) y agua desmineralizada (538 kg/h) se ajustan mediante una válvula de control conectada a un medidor de flujo másico Coriolis para alcanzar una concentración del 10% en peso a la salida. Luego, la corriente diluida se enfría a 20°C mediante un intercambiador de calor de placas antes de la medición del pH. La capacidad de medición del pH basada en la desviación estándar a corto plazo ($6\sigma_{sv} = \pm 0,02$ unidades de pH) permite controlar la relación molar en la solución acuosa con una precisión de $\pm 0,00008$ según la Figura 2.

Ejemplo 2:

Producción de una solución acuosa de sal de nailon al 62% en peso ajustando la relación molar de diácido/diamina en respuesta a un cambio de la densidad en la primera zona de reacción y del pH en la segunda y tercera zonas.

30 Zona de reacción 1 - Disolución de ácido adípico

Se prepara una solución acuosa de ácido adípico y hexametildiamina alimentando continuamente polvo de ácido adípico mediante un tornillo mecánico a una velocidad de alimentación constante (10.000 kg/h) en un recipiente agitado. Simultáneamente se añade solución de HMD con una concentración de 24,8% en peso, cuidando que siempre haya un exceso de diácido en la mezcla para que la relación molar de diácido/diamina se mantenga a 2,4 en la primera zona de reacción. La variabilidad de la velocidad de alimentación del ácido adípico añadido mediante el tornillo mecánico es de aproximadamente $\pm 5\%$ del caudal de alimentación, lo que corresponde a una variación de la relación molar de aproximadamente $\pm 0,1$. La velocidad de alimentación de HMD al 24,8% en peso (aproximadamente 13.360 kg/h) se ajusta en respuesta a un cambio en la densidad ($1.108 \text{ kg/m}^3 \pm 1 \text{ kg/m}^3$) utilizando un transductor DSRn427 y una válvula de control conectada a un medidor de flujo másico Coriolis. La densidad se mide en un circuito auxiliar operado a un caudal bajo (250 kg/h) con sistemas de filtración y desgasificación. La capacidad de medición de la densidad basada en la desviación estándar a corto plazo ($6\sigma_{sv} = \pm 0,6 \text{ kg/m}^3$, precisión del sensor de 0,1 a 0,05 kg/m^3) permite controlar la concentración de ácido adípico en la solución acuosa con una precisión de $\pm 0,5\%$ en peso. Por lo tanto, la relación molar de diácido/diamina se puede ajustar con una precisión de $\pm 0,04$.

45 La concentración de la solución de HMD se controla antes de la alimentación en la zona de reacción 1, midiendo la conductividad de la solución de HMD. La concentración de la solución de HMD se ajusta al 24,8% en peso para alcanzar una concentración final de sal N del 62% en peso en la solución después de la neutralización completa. La temperatura de alimentación de HMD al 24,8% en peso se ajusta (55°C) usando un intercambiador de calor de placas para mantener una temperatura de 65°C en el recipiente de la zona de reacción 1.

Reacción 2 - Neutralización

50 La solución acuosa obtenida en la zona de reacción 1 se transfiere a un segundo recipiente en el que se completa la neutralización del ácido adípico sin reaccionar mediante la adición continua de HMD pura. La velocidad de alimentación de HMD pura (alrededor de 4.599 kg/h) se ajusta en respuesta a un cambio en el pH (7,45±0,05 unidades de pH) usando una válvula de control conectada a un medidor de flujo másico Coriolis. El pH se mide en un circuito auxiliar operado a un caudal bajo con un sistema de dilución. La dilución se realiza mezclando agua desmineralizada fría con sal N al 64% en peso a través de una válvula de control de tres vías. Los caudales de sal N (500 kg/h) y agua desmineralizada (300 kg/h) se ajustan mediante una válvula de control conectada a un medidor de flujo másico Coriolis para alcanzar una concentración del 40% en peso en la salida. Luego, la corriente diluida se enfría

a 40°C mediante un intercambiador de calor de placas antes de la medición del pH. La capacidad de medición del pH basada en la desviación estándar a corto plazo ($6\sigma_{sv} = +/-0,15$ unidades de pH) hace posible controlar la relación molar en la solución acuosa con una precisión de $+/-0,002$ según la Figura 2.

Reacción 3 - Ajuste

- 5 Del mismo modo, la solución de sal de nailon obtenida en la zona de reacción 2 se transfiere a un tercer recipiente en el que se ajusta la relación molar de diácido/diamina dosificando continuamente HMD pura. La velocidad de alimentación de la HMD pura (aproximadamente 37 kg/h) se ajusta en respuesta a un cambio en el pH ($7,85 +/- 0,05$ unidades de pH) usando una válvula de control conectada a un medidor de flujo másico Coriolis. El pH se mide en un
- 10 circuito auxiliar operado a un caudal bajo con un sistema de dilución. La dilución se realiza mezclando agua desmineralizada fría con sal N al 63% en peso a través de una válvula de control de tres vías. Los caudales de sal N (125 kg/h) y agua desmineralizada (668 kg/h) se ajustan mediante una válvula de control conectada a un medidor de flujo másico Coriolis para alcanzar una concentración del 10% en peso en la salida. Luego, la corriente diluida se enfría a 20°C mediante un intercambiador de calor de placas antes de la medición del pH. La capacidad de medición del pH basada en la desviación estándar a corto plazo ($6\sigma_{sv} = +/-0,02$ unidades de pH) permite controlar la relación molar
- 15 en la solución acuosa con una precisión de $+/-0,00008$ según la Figura 2.

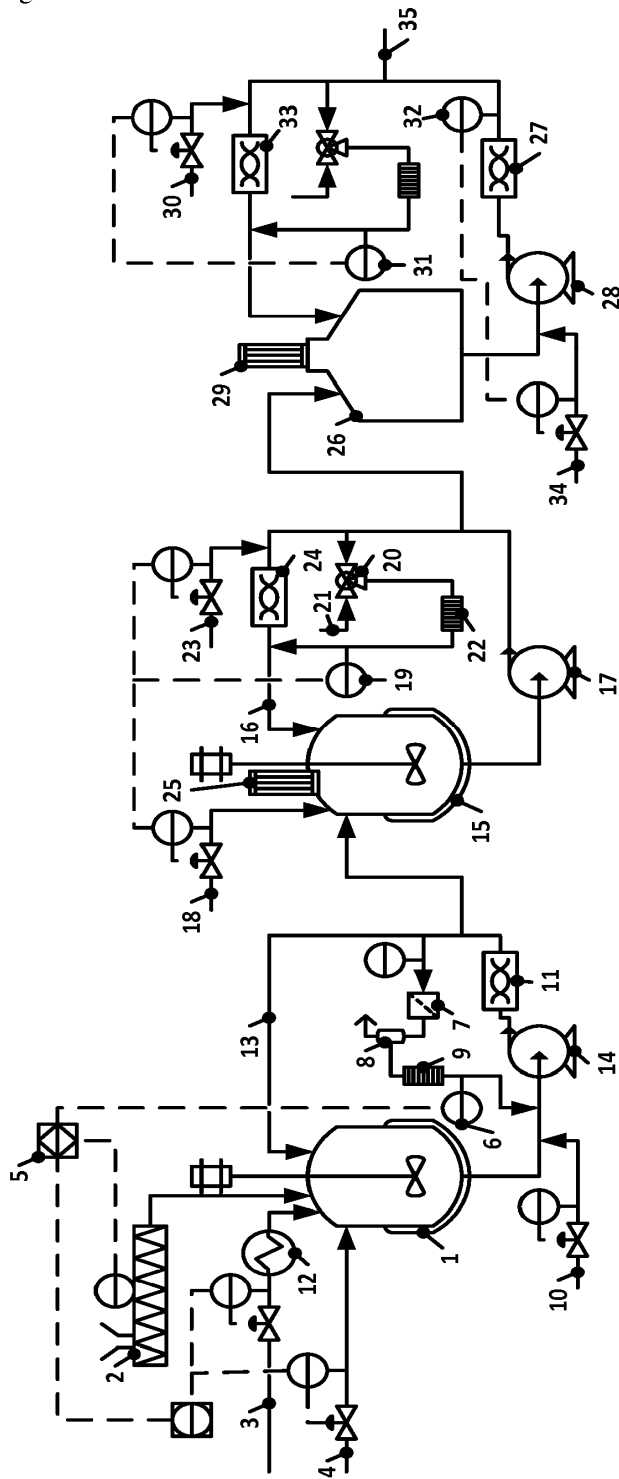
REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de una solución acuosa de una sal de una diamina y un diácido, que comprende la etapa de alimentar en una primera zona de reacción una corriente de alimentación que comprende la diamina, una corriente de alimentación que comprende el diácido y, opcionalmente, otras corrientes de alimentación, ajustándose los caudales de las corrientes de alimentación de modo que la relación molar de diácido/diamina en una corriente de salida que sale de la primera zona de reacción sea mayor que 1,1, caracterizado por que la primera zona de reacción contiene un medio acuoso y por que los caudales de las corrientes de alimentación se ajustan en respuesta a un cambio en la velocidad del sonido y/o en la densidad del medio acuoso en la primera zona de reacción.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que los caudales de las corrientes de alimentación se ajustan de manera que la concentración de los reactivos disueltos en la corriente que sale de la primera zona de reacción oscile de 40% a 70% en peso, preferiblemente de 55% a 65%.
3. El procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que la corriente de alimentación que comprende el diácido contiene diácido sólido.
4. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el diácido se alimenta en la primera zona de reacción simultáneamente con la alimentación de la diamina y el agua o en el que el diácido se alimenta en la primera zona de reacción que ya contiene agua y/o diamina.
5. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la corriente de alimentación que comprende la diamina contiene una solución acuosa de la diamina, preferiblemente a una concentración de 10% a 50% en peso.
6. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende la etapa adicional de disolver la diamina en agua o diluir una solución acuosa de la diamina con agua para obtener la corriente de alimentación que comprende la diamina, en el que la concentración de la diamina en la corriente de alimentación se ajusta en respuesta a un cambio en la velocidad del sonido y/o en la densidad del medio acuoso en la primera zona de reacción.
7. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende las etapas adicionales de:
- transferir la solución acuosa obtenida en la primera zona de reacción a una segunda zona de reacción; e
 - introducir en la segunda zona de reacción una corriente que comprende diamina y opcionalmente una corriente que comprende agua de modo que se obtenga una relación molar de diácido/diamina en una corriente de salida que sale de la segunda zona de reacción que oscile de 0,9 a 1,1, preferentemente de 1,00 a 1,01.
8. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que los caudales de las corrientes alimentadas en la segunda zona de reacción se ajustan de modo que la concentración de reactivos disueltos en la corriente de salida que sale de la segunda zona de reacción oscile de 50% a 70% en peso, preferentemente de 60% a 70%.
9. El procedimiento según la reivindicación 7 u 8, en el que los caudales de las corrientes que comprenden diamina alimentadas en la segunda zona de reacción se ajustan en respuesta a un cambio en el pH de la solución en la segunda zona de reacción.
10. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende las etapas adicionales de:
- transferir la solución acuosa obtenida en la segunda zona de reacción a una tercera zona de reacción; e
 - introducir en la tercera zona de reacción una corriente que comprende diamina y/o una corriente que comprende diácido y/o una corriente que comprende agua, de modo que se obtenga una relación molar de diácido/diamina en una corriente de salida que sale de la tercera zona de reacción que oscila de 0,995 a 1,005, preferiblemente de 1,000 a 1,003.
11. El procedimiento según la reivindicación 10, en el que los caudales de las corrientes alimentadas en la tercera zona de reacción se ajustan de modo que la concentración de los reactivos disueltos en la corriente que sale de la tercera zona de reacción oscile de 50% a 70% en peso, preferiblemente de 55% a 70% en peso, más preferiblemente de 60% a 70% en peso.
12. El procedimiento según la reivindicación 10 u 11, en el que los caudales de las corrientes alimentadas en la tercera zona de reacción se ajustan en respuesta a un cambio en el pH y/o en el índice de refracción de la solución en la tercera zona de reacción.
13. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el procedimiento se lleva a cabo de forma continua.
14. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la diamina comprende

hexametildiamina y el diácido comprende ácido adípico.

15. Procedimiento para la fabricación de una poliamida que comprende el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.

Fig. 1



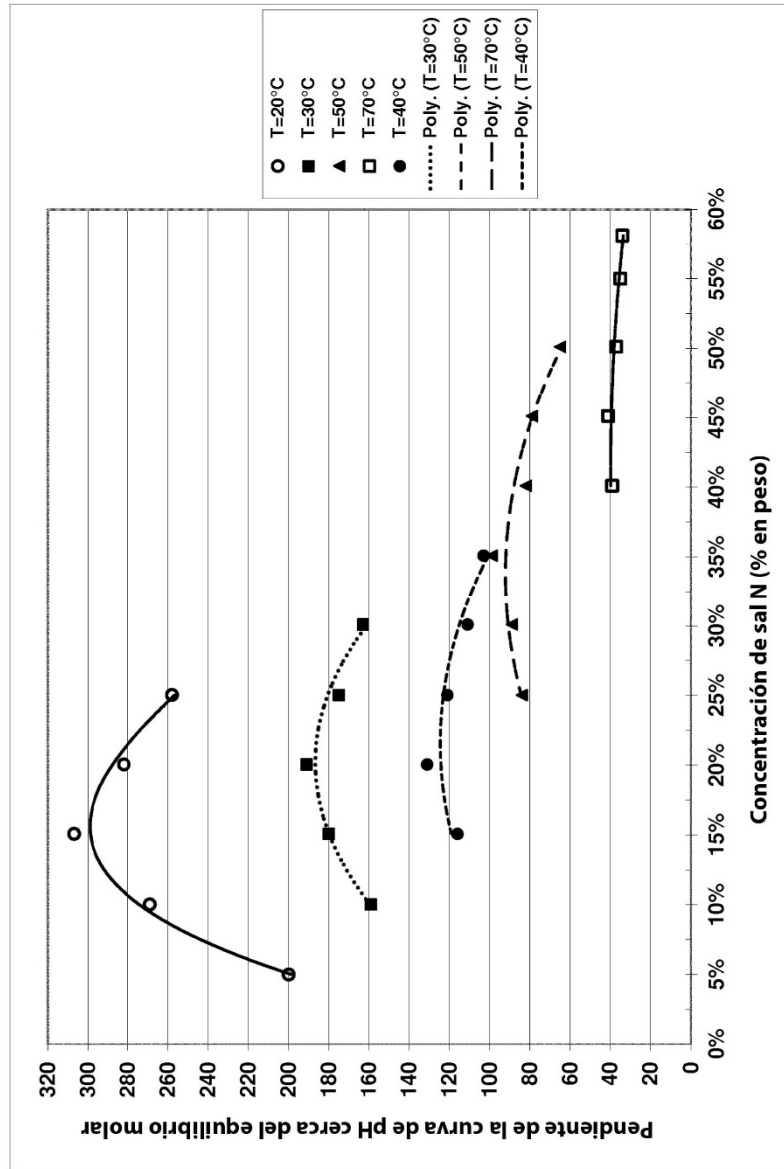


Fig. 2

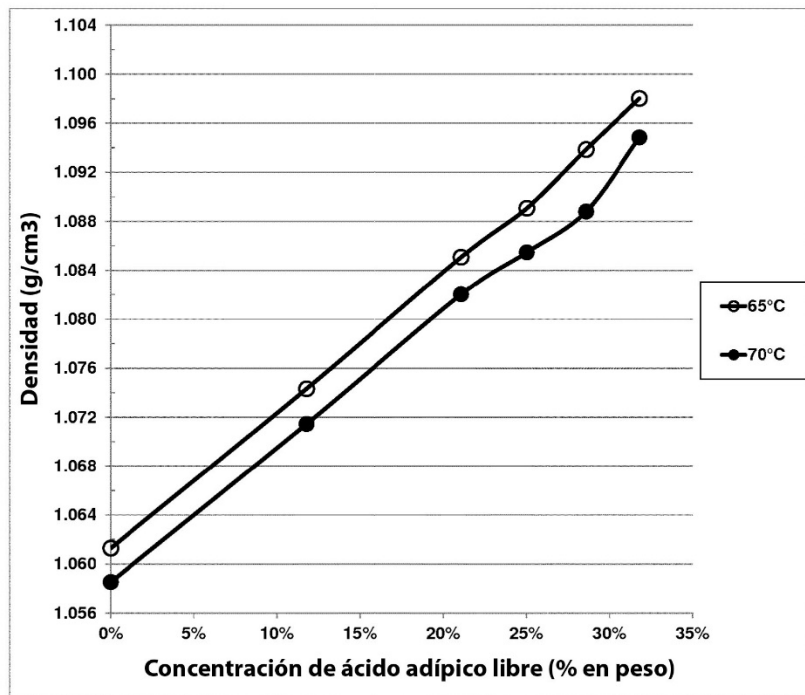


Fig. 3

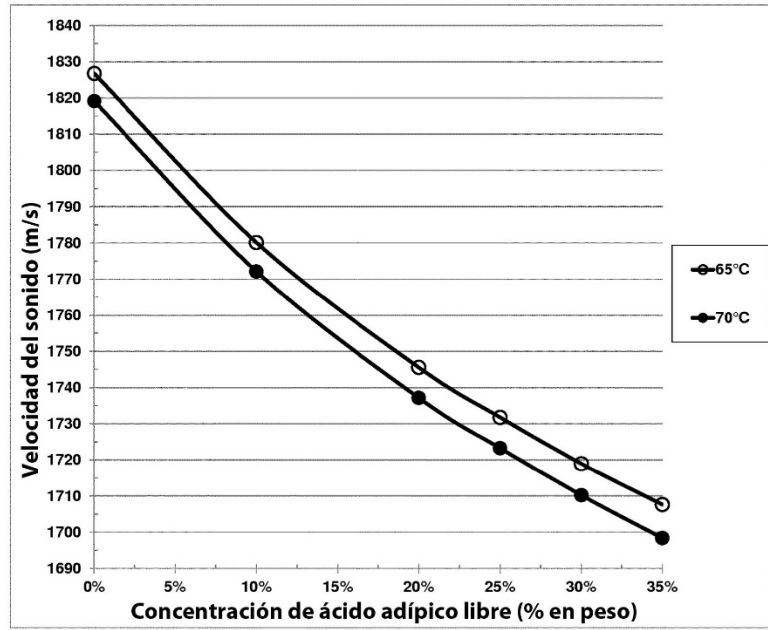


Fig. 4

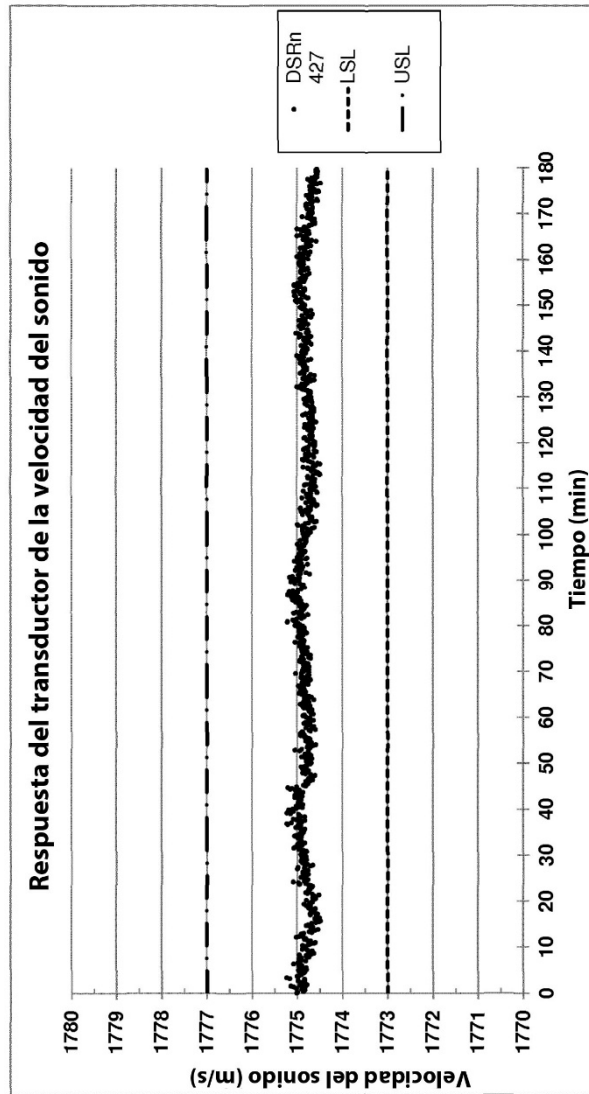


Fig. 5