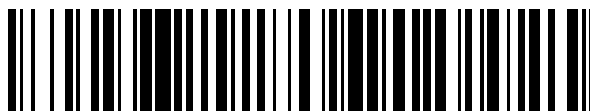


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 410 561**

51 Int. Cl.:

C08G 69/26 (2006.01)

C08G 69/28 (2006.01)

B01J 19/18 (2006.01)

B01F 7/16 (2006.01)

B01F 7/00 (2006.01)

B01J 19/24 (2006.01)

B01J 19/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.05.2009 E 09161149 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2013 EP 2135890**

54 Título: **Procedimiento para producir poliamida**

30 Prioridad:

29.05.2008 JP 2008140772

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

02.07.2013

73 Titular/es:

MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.
(100.0%)

5-2, Marunouchi 2-chome Chiyoda-ku
Tokyo, JP

72 Inventor/es:

KUROSE, HIDEYUKI;
SHINOHARA, KATSUMI;
KIKUCHI, MINORU y
KANDA, TOMOMICHI

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 410 561 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir poliamida

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir poliamida utilizada ventajosamente para aplicaciones tales como materiales de moldeo, botellas, láminas, películas y fibras. Más particularmente, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir poliamida que comprende polimerizar en estado fundido directamente un componente de diamina que comprende 70% en moles o más de xililendiamina y un componente de ácido dicarboxílico en ausencia de disolventes.

Antecedentes de la invención

10 Como procedimiento para producir poliamida por policondensación de un componente de ácido carboxílico y un componente de diamina, en general, es muy conocido un procedimiento en el que se obtiene una disolución acuosa de una sal de nailon del componente de ácido carboxílico y el componente de diamina y, a continuación, se efectúa una polimerización en estado fundido a presión.

15 Se describe un procedimiento en el que un componente de ácido dicarboxílico y un componente de diamina se polimerizan directamente en estado fundido en ausencia de disolventes sin preparar una disolución acuosa de una sal de nailon (JP 57(1982)-200420A). En este procedimiento, se añade el componente de diamina mientras se eleva la temperatura del polímero formado hasta el punto de fusión del polímero o más alta, y este procedimiento es económicamente ventajoso dado que la retirada de agua (se usa agua en la disolución acuosa de una sal de nailon) y disolventes por destilación no es necesaria.

20 En este procedimiento, es ventajoso desde el punto de vista de la producción que el punto de ebullición del componente de diamina sea el mismo o más alto que el punto de fusión de la poliamida formada. Cuando el punto de ebullición del componente de diamina es más bajo que el punto de fusión de la poliamida, la policondensación no avanza eficientemente debido a la vaporización de la diamina añadida. El punto de ebullición de la xililendiamina es de alrededor de 274°C, que es relativamente más alto que los puntos de ebullición de otras diaminas convencionalmente usadas para la producción de poliamidas. Por ejemplo, la hexametildiamina tiene un punto de ebullición de 199 a 205°C. Por lo tanto, el procedimiento que comprende polimerizar directamente en estado fundido un componente de ácido dicarboxílico y un componente de diamina en ausencia de disolventes es un procedimiento ventajoso cuando se usa xililendiamina.

25 Por otra parte, cuando se produce una poliamida usando un aparato de reacción de tipo discontinuo, quedan porciones de la poliamida y oligómeros después de descargar la poliamida del aparato de reacción. Dado que, en general, estas sustancias tienen grandes viscosidades, estas sustancias están adheridas a la pared interna del aparato, ejes de agitadores y ejes de rotación y permanece en el aparato de reacción. En general, estas sustancias quedan en forma de películas delgadas y no provocan serios problemas con tal de que estas sustancias permanezcan en este estado.

30 Sin embargo, cuando el contenido de para-xililendiamina en la xililendiamina es de 20% en moles o mayor, se forman sustancias adheridas en forma de bloque en el área en la vecindad de la interfase del gas y el líquido. Este fenómeno se presenta dado que la poliamida formada exhibe una temperatura más alta de cristalización y una mayor velocidad de cristalización a medida que el contenido de para-xililendiamina en la xililendiamina se incrementa, y este cambio en las propiedades mejora la adherencia. Este fenómeno se presenta más marcadamente cuando el contenido de para-xililendiamina es de 30% en moles o mayor. La poliamida adherida en el área en la vecindad de la interfase del gas y el líquido se enfría en el área de la fase gaseosa y tiende a estar cristalizada, y la cristalización avanza rápidamente debido a la gran velocidad de cristalización. Incluso cuando la poliamida cristalizada se calienta a una temperatura del punto de fusión o más alta, su re-fusión es más difícil que la de la poliamida en el estado amorfo, y la adherencia avanza más marcadamente.

35 La adherencia descrita anteriormente tiende a tener lugar, en particular, en los ejes de agitación y ejes de rotación dado que la temperatura en estos puntos es más baja que en otros lugares y el flujo del polímero tiende a estancarse. Estas sustancias adheridas a los ejes de agitación y ejes de rotación crecen gradualmente siendo revestidas con el polímero y forman sustancias adheridas en forma de bloque. Estas sustancias adheridas están sometidas a un historial de calentamiento, y ocasionalmente, se incrementa el grado de polimerización, y se forman geles.

40 Las sustancias adheridas en forma de bloque se pelan ocasionalmente durante la producción de la poliamida y se mezclan en el producto obtenido en forma de sustancias blancas sin fundir para deteriorar la calidad del producto. Las sustancias sin fundir provocan problemas tales como la obturación de los orificios de la boquilla durante la descarga de la poliamida del aparato de reacción y la interrupción de la formación de fibra, y se altera la operación de peletización estable. Por lo tanto, es necesario que el aparato de reacción se abra periódicamente, y se retiren manualmente las sustancias adheridas o se retiren por lavado con disolventes.

5 Como aparato para disminuir las substancias adheridas en un aparato, se describe una pala de agitación que tiene un estructura simple, y suprime la adherencia de polímeros a las superficies de las paredes de un recipiente y la formación de bloques, así como permite operar durante mucho tiempo con estabilidad y un aparato de mezcla equipado con la pala de agitación (JP 9 (1997)-313912A). Sin embargo, no se pueden encontrar descripciones en absoluto en el documento sobre la adherencia a ejes de agitación o sobre la estructura o la velocidad circunferencial para suprimir la adherencia a ejes de agitación aunque se menciona la adherencia a superficies de las paredes de un recipiente. Por lo que respecta al polímero para el tratamiento, no se pueden encontrar descripciones en absoluto sobre poliamidas.

10 Como procedimiento para prevenir la adherencia de un polímero a la pared interior del aparato de reacción y a un eje de agitación en el área en la vecindad de la interfase del gas y el líquido usando un medio simple, se describe un procedimiento en el que la porción de fase líquida y la porción de fase gaseosa se agitan por medio de palas de agitación y la porción de fase gaseosa se enfría en la polimerización de un monómero polimerizable en un aparato de reacción del tipo de recipiente agitado (JP 10(1998). 158307A). Sin embargo, en este método, se describe que el procedimiento es un procedimiento para producir polímeros metacrílicos, y no se pueden encontrar descripciones sobre poliamidas. El aparato de agitación no está particularmente limitado con tal de que el aparato pueda agitar la superficie del fluido de reacción y la porción de fase gaseosa, y no se pueden encontrar descripciones sobre su forma.

20 En las circunstancias anteriores, cuando se produce una poliamida directamente polimerizando en estado fundido un componente de ácido dicarboxílico y un componente de diamina en ausencia de disolventes usando xililendiamina que comprende 20% en moles o más de para-xililendiamina, se ha deseado un procedimiento en el que se suprime la adherencia de substancias en forma de bloque a un aparato de agitación para incrementar la eficiencia de la producción y para disminuir la contaminación del producto obtenido con substancias sin fundir derivadas de las substancias adheridas.

Sumario de la invención

25 La presente invención tiene un objetivo de proporcionar un procedimiento para la producción discontinua de poliamida que comprende polimerizar directamente en estado fundido un componente de diamina que comprende para-xililendiamina y un componente de ácido dicarboxílico en ausencia de disolventes, según lo cual se suprime la formación de substancias en forma de bloque adheridas al aparato de agitación para incrementar la eficiencia de la producción y para disminuir la contaminación del producto obtenido con substancias sin fundir derivadas de las substancias adheridas.

30 Como resultado de los intensos estudios del presente inventor para conseguir el objetivo anterior, se encontró que la formación de substancias adheridas en forma de bloque y la contaminación con substancias sin fundir se podría disminuir usando un aparato de agitación que tiene una forma específica y agitando en condiciones específicas. La presente invención se ha completado basada en este conocimiento.

35 La presente invención proporciona un procedimiento para producir poliamida que comprende polimerizar directamente en estado fundido un componente de diamina, que comprende 70% en moles o más de xililendiamina que comprende 20% en moles o más de para-xililendiamina, y un componente de ácido carboxílico en ausencia de disolventes en un aparato de reacción de tipo discontinuo, en el que

40 un aparato de agitación dispuesto en el aparato de reacción y usado para agitar polímero fundido en el aparato comprende:

(1) un eje de rotación conectado a un miembro motriz para agitación,

(2) dos o más varillas de agitación dispuestas en una dirección vertical que son miembros de forma de cilindro o miembros de forma de placa que se mueven a lo largo de la circunferencia de un círculo que tiene un centro en el eje de rotación, y

45 (3) un miembro de conexión que conecta el eje de rotación y las varillas de agitación;

las distancias entre la línea central del eje de rotación y las líneas centrales de las dos o más varillas de agitación son cada una el 15% o más del diámetro interno del aparato de reacción;

el miembro de conexión y el eje de rotación están dispuestos en posiciones por encima de la superficie líquida del polímero fundido; y

50 la agitación se efectúa de una manera tal que la velocidad circunferencial de las varillas de agitación es de 30 m/minuto o mayor.

Breve descripción de los dibujos

Las Figuras 1, 2 y 3 muestran cada una vista esquemática de una sección que exhibe ejemplos de un aparato de

agitación y un aparato de reacción en una realización para efectuar el procedimiento de la presente invención.

La Figura 4 muestra una vista esquemática de una sección que exhibe un aparato de agitación convencional y un aparato de reacción convencional usado en el Ejemplo Comparativo 1.

5 En las Figuras, los números de referencia significan lo siguiente: 1: un miembro motriz para agitación; 2: un eje de rotación; 3: una porción de sellado para agitación; 4: un miembro horizontal en forma de cilindro; 5: una superficie líquida; 6: miembros verticales en forma de cilindro; 7: un aparato de reacción; 8: palas de forma de paleta; y 9: una pala en forma de correa espiral.

Descripción detallada de la invención

10 En la presente invención, la polimerización se efectúa suministrando el componente de ácido dicarboxílico al aparato de reacción, seguido de la adición del componente de diamina. El componente de diamina comprende 70% en moles o más de xililendiamina que comprende 20% o más en moles de para-xililendiamina. Desde el punto de vista de la cristalización, es preferible un componente de diamina que comprende 70% en moles o más de xililendiamina que comprende 30% en moles o más de para-xililendiamina, y es más preferible un componente de diamina que comprende xililendiamina que comprende 30% en moles o más de para-xililendiamina.

15 Los ejemplos del componente de ácido dicarboxílico incluyen ácidos dicarboxílicos tales como ácido adípico, ácido succínico, ácido sebácico, diácido dodecanoico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y ácido naftalenodicarboxílico. El componente de ácido dicarboxílico puede comprender el ácido dicarboxílico anterior individualmente o en combinación de dos o más. Desde el punto de vista del uso general, es preferible el ácido adípico entre los ácidos anteriores. Es más preferible que el 70% en moles o más del componente de ácido dicarboxílico sea ácido adípico.

20 Los ejemplos de la xililendiamina distinta de la para-xililendiamina incluyen meta-xililendiamina y orto-xililendiamina. La xililendiamina puede comprender estas diaminas individualmente o en combinación de dos o más. En la presente invención, es preferible que la xililendiamina sea una diamina de dos componentes que comprende para-xililendiamina y meta-xililendiamina.

25 Los ejemplos del componente de diamina distinta de xililendiamina incluye diaminas tales como 1,2-bis(aminometil)ciclohexano, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, trimetilendiamina, tetrametilendiamina, pentametilendiamina, hexametilendiamina, 1,7-diaminoheptano, 1,8-diaminooctano, 1,9-diaminononano, 1,10-diaminododecano, orto-fenilendiamina, meta-fenilendiamina y para-fenilendiamina.

30 El componente para formar la poliamida distinto del componente de diamina y el componente de ácido dicarboxílico no está particularmente limitado. Los ejemplos del componente para formar la poliamida distintos de los componentes anteriores incluyen lactamas tales como caprolactama, valerolactama, lauro lactama y undecalactama, y ácidos aminocarboxílicos tales como ácido 1,1-aminoundecanoico y ácido 1,2-aminododecanoico.

35 Se pueden añadir compuestos de fósforo a la poliamida de modo que se suprime el color durante la polimerización en estado fundido. Como compuestos de fósforo se pueden usar, ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido hipofosforoso, sales de estos ácidos y compuestos de éster de estos ácidos. Los ejemplos de la sal de ácido fosfórico incluyen fosfato de potasio, fosfato de sodio, fosfato de calcio, fosfato de magnesio, fosfato de manganeso, fosfato de níquel y fosfato de cobalto. Los ejemplos del éster de ácido fosfórico incluyen fosfato de metilo, fosfato de etilo, fosfato de isopropilo, fosfato de butilo, fosfato de hexilo, fosfato de isodecilo, fosfato de decilo, fosfato de estearilo y fosfato de fenilo. Los ejemplos de la sal de ácido fosforoso incluyen fosfito de potasio, fosfito de sodio, fosfito de calcio, fosfito de magnesio, fosfito de manganeso, fosfito de níquel y fosfito de cobalto. Los ejemplos del éster de ácido fosforoso incluyen fosfito de metilo, fosfito de hexilo, fosfito de isodecilo, fosfito de decilo, fosfito de estearilo y fosfito de fenilo. Los ejemplos de la sal de ácido hipofosforoso incluyen hipofosfito de potasio, hipofosfito de sodio, hipofosfito de calcio, hipofosfito de magnesio, hipofosfito de manganeso, hipofosfito de níquel e hipofosfito de cobalto. El compuesto de fósforo se puede usar individualmente o en combinación de dos o más.

45 Como procedimiento para añadir el compuesto de fósforo, el compuesto de fósforo se puede añadir al componente de diamina o al componente de ácido dicarboxílico que son las materias primas para la poliamida o se pueden añadir durante la polimerización. Sin embargo, en la presente invención, el procedimiento no está limitado a esos descritos anteriormente.

50 Para producir la poliamida, el componente de diamina y el componente de ácido dicarboxílico se polimerizan directamente en estado fundido. Desde el punto de vista del coste de la producción, la polimerización se efectúa en ausencia de disolventes. No está excluida la presencia de disolvente en pequeñas cantidades de tal modo que no afecte al efecto de la presente invención.

55 El aparato de reacción del tipo discontinuo en la presente invención no está particularmente limitado, y se puede usar cualquier aparato de reacción de tipo discontinuo con tal de que el aparato de reacción tenga una estructura que esté equipada con el aparato de agitación específico descrito a continuación y se pueda usar como aparato de reacción. Es preferible que se use un aparato de reacción diseñado para permitir la aplicación de presión. Es preferible que el aparato de reacción esté equipado con un condensador parcial que pueda controlar la temperatura

de la superficie de transferencia de calor de modo que se suprima la destilación del componente de diamina y el componente de ácido dicarboxílico al exterior.

5 El aparato de agitación para agitar el polímero fundido en la presente invención está constituido principalmente de un eje de rotación conectado a un miembro motriz para agitación tal como un motor, dos o más varillas de agitación
 10 dispuestas en dirección vertical que comprenden miembros de forma cilíndrica o miembros de forma de placa que se mueven a lo largo de la circunferencia de un círculo que tiene el centro en el eje de rotación y un miembro de conexión que conecta el eje de rotación y las varillas de agitación. La forma de las varillas de agitación se selecciona de formas cilíndricas tales como cilindros circulares, cilindros elípticos y formas de prisma y placa tales como placas
 15 elípticas y placas angulares rectas u oblicuas. Entre estas placas, son preferibles desde el punto de vista de uso general cilindros circulares, prismas y placas angulares rectas u oblicuas. La relación del diámetro $d(m)$ exterior (la longitud del eje mayor en el caso de un cilindro elíptico, la longitud de la línea diagonal en el caso de un prisma y la anchura de la placa en el caso de una placa) a la longitud en la dirección vertical $L(m)$ d/L es, en general, de $1/5$ a $1/25$ y preferentemente de $1/10$ a $1/20$ desde el punto de vista del equilibrio tal como el centro de gravedad aunque la relación sea diferente dependiendo de la resistencia de los materiales y de las propiedades físicas de la
 20 substancia que se va a agitar. Es suficiente que la varilla de agitación esté dispuesta en la dirección vertical. La varilla de agitación puede estar ligeramente inclinada respecto a la dirección vertical o puede tener un forma ligeramente curvada.

20 La forma del miembro de conexión que conecta el eje de rotación y las varillas de agitación no está particularmente limitada con tal de que la forma no provoque problemas con respecto a la resistencia. Los ejemplos de la forma incluyen formas cilíndricas y formas de placa en la dirección horizontal. Los cilindros circulares, prismas y cilindros elípticos son preferibles como forma cilíndrica, y las placas circulares, placas angulares rectas u oblicuas y las placas elípticas son preferibles como forma de placa. El material que constituye la varilla de agitación y el miembro de conexión no está particularmente limitado. Es preferible el acero inoxidable desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión y de la solidez.

25 El eje de rotación está dispuesto en la línea vertical que pasa por el centro de la sección del aparato de reacción en la dirección horizontal o una posición en la vecindad del centro. Dos o más varillas de agitación se mueven a lo largo de la circunferencia de un círculo que tiene el centro en el eje de rotación. Las varillas de agitación se pueden mover a lo largo de la circunferencia del mismo círculo o a lo largo de circunferencias de diferentes círculos. Es preferible que las varillas de agitación se muevan a lo largo de la circunferencia del mismo círculo. Cuando las varillas de
 30 agitación se mueven a lo largo de circunferencias de diferentes círculos, el flujo del polímero en la vecindad de la superficie del líquido se vuelve complicado, y existe la posibilidad de que se formen porciones de flujo estancado inesperadamente en la vecindad de la superficie líquida alrededor de la varilla de agitación, por lo que puede tener lugar la adherencia del polímero en tales porciones. Además, se teme que la fuerza aplicada al aparato de agitación se vuelva irregular.

35 Las distancias entre la línea central del eje de rotación y las líneas centrales de dos o más varillas de agitación son mayores cada una del 15% o mayores del 17% del diámetro del aparato de reacción. Cuando la distancia es menor del 15% del diámetro interno del aparato de reacción, la agitación uniforme de todo el contenido del aparato de reacción se vuelve difícil en la producción de la poliamida, por lo que la adherencia tiene lugar fácilmente debido al deterioro de las condiciones de flujo del polímero fundido en el aparato de reacción dado que las varillas de agitación
 40 están localizadas en posiciones cerca del centro del aparato de reacción. Dado que se debe incrementar la velocidad de rotación para incrementar la velocidad circunferencial de las varillas de agitación, la velocidad de rotación se debe incrementar extremadamente cuando la distancia es excesivamente pequeña. Esto no es preferible debido a la disminución de eficiencia. La distancia no tiene un límite superior particular. Sin embargo, cuando la distancia es excesivamente grande, la separación de la pared interior del aparato de reacción disminuye, y existe el temor de que quede polímero restante en la separación después de que se descargue el polímero del aparato de
 45 reacción. Cuando se considera que la pared interna del aparato de reacción se puede dañar durante la instalación del aparato de agitación en el aparato de reacción y de que el aparato de agitación puede entrar en contacto con la pared interior del aparato de reacción debido a la colocación del eje de rotación en una posición desviada del centro exacto del aparato de reacción dependiendo de la precisión en la producción de los aparatos, es preferible que la
 50 distancia sea del 49% o mayor.

55 En la presente invención, el eje de rotación y el miembro de conexión que conecta el eje de rotación y las varillas de agitación están ambos dispuestos por encima de la superficie líquida del polímero fundido, y es preferible que ambos estén siempre por encima de la superficie líquida del polímero fundido. Cuando el eje de rotación o el miembro de conexión llegan por debajo de la superficie líquida del polímero fundido, es decir, cuando el eje de rotación o el miembro de conexión están sumergidos en el polímero fundido, el polímero tiende a adherirse al eje de rotación o al miembro de conexión incluso cuando esta condición se presenta temporalmente.

60 Es preferible que las varillas de agitación tengan palas para mejorar la propiedad para la agitación. Por ejemplo, la pala puede ser una pala en forma de correa dispuesta en una forma espiral en la dirección vertical. En este caso, es preferible que la pala en forma de correa esté dispuesta de una manera tal que las porciones verticales de las varillas de agitación estén conectadas a la circunferencia interior de la pala que tiene una forma espiral. Sin embargo, las porciones verticales de las varillas de agitación pueden estar conectadas a la circunferencia externa de

la pala que tiene una forma espiral. Cuando están dispuestas dos o más palas que tienen una forma espiral, es preferible que las dos o más palas estén dispuestas de una manera tal que las palas sean axialmente simétricas con respecto a la línea central del eje de rotación.

5 Como pala distinta de la pala descrita anteriormente, es preferible que se use una pala usada convencionalmente. Específicamente, se selecciona por lo menos una forma de formas de paleta, formas de propulsor, formas de turbina, formas de placa ancha y formas de placa inclinada multietapa. La forma de placa ancha es una forma de paleta específica que tiene un área relativamente mayor que las formas de paleta convencionales. La forma de placa inclinada multietapa es una forma en la que una pluralidad de placas planas están unidas a la varilla de agitación con ángulos inclinados. Es preferible que las palas estén dispuestas en la porción vertical de la varilla de agitación de una manera tal que las palas estén axialmente simétricas con respecto a la línea central del eje de rotación.

10 En la presente invención, la agitación se realiza durante la formación de la poliamida de una manera tal que la velocidad circunferencial de la varilla de agitación es de 30 m/minuto o mayor, preferentemente de 40 m/minuto o mayor. Cuando la velocidad circunferencial es menor de 30 m/minuto, el flujo del polímero de vuelve estancado en la vecindad de la superficie líquida alrededor de la varilla de agitación, y tiene lugar fácilmente la adherencia del polímero. Por lo tanto, no es preferible tal velocidad circunferencial. La viscosidad de la poliamida obtenida según el procedimiento de la presente invención es tan grande como de 1.000 a 2.000 poises, y la fluidez del polímero en el aparato de reacción de tipo discontinuo es enormemente inferior a la de los líquidos que exhiben relativamente buena fluidez tales como el agua. Por lo tanto, se considera que es importante que el líquido en las porciones en las que la adherencia tiende a tener lugar fácilmente se fuerce a fluir. Desde este punto de vista, se encontró que se suprimió la adherencia haciendo girar la varilla de agitación a una velocidad circunferencial de 30 m/minuto o mayor en la presente invención. Aunque la velocidad circunferencial de la varilla de agitación no tiene un particular límite superior, es preferible que el límite superior de la velocidad circunferencial sea de 300 m/minuto dado que existe la posibilidad de que el coste del aparato se incremente cuando se incrementa la capacidad del aparato de agitación para incrementar la velocidad circunferencial, y la adherencia tiende a aumentar inesperadamente a una velocidad circunferencial que excede de 300 m/minuto debido al hinchamiento de la superficie de polímero empujada por la varilla de agitación. La velocidad circunferencial de la varilla de agitación en el procedimiento de la presente invención se calcula según la ecuación:

Velocidad circunferencial (m/minuto) = radio de rotación (m) x 2 x π (la relación de la circunferencia de un círculo de su diámetro) x número de vueltas (rpm)

30 en la que el radio de rotación es la distancia entre el centro de rotación y el centro de la varilla de agitación.

En la polimerización en estado fundido, el 70% en moles del componente de diamina es xililendiamina. Por lo tanto, es preferible la polimerización en estado fundido directa en la que la polimerización se efectúa añadiendo el componente de diamina continua o intermitentemente al componente de ácido dicarboxílico fundido dado que se puede eliminar el tiempo para retirar disolventes. Cuando se funde el componente de ácido dicarboxílico, es preferible que la fusión se efectúe en atmósfera de un gas inerte tal como nitrógeno gaseoso de modo que se puede prevenir la coloración por oxidación. La fusión del componente de ácido dicarboxílico se puede efectuar en el aparato de reacción, o el componente de ácido dicarboxílico se puede fundir en un recipiente específico para fusión y, a continuación, colocar en el aparato de reacción. Es preferible usar el recipiente específico para fusión desde el punto de vista de incrementar la eficiencia de uso del aparato de reacción.

40 En la presente invención, el balance de las cantidades en moles entre las materias primas se selecciona según se desea de modo que se obtiene la poliamida que tiene el balance deseado de las cantidades en moles de los componentes (tal como un balance que tiene una cantidad en exceso del componente de diamina, un balance que tiene una cantidad en exceso del componente de ácido dicarboxílico, y un balance que tiene cantidades equimoleculares de los componentes). En un ejemplo del procedimiento para ajustar el balance de las cantidades en moles de los componentes, el componente de ácido dicarboxílico en estado fundido en el recipiente para fusión se pesa por medio de un medidor de masas basado en la suma de los pesos del componente y el recipiente para fusión, y el componente de ácido carboxílico pesado se suministra al sistema de reacción, a continuación, se suministra el componente de diamina al sistema de reacción mientras que el recipiente que contiene el componente de diamina se pesa por medio de un medidor de masa. En la presente invención, un medidor de masa tal como una célula de carga y una balanza se usa ventajosamente cuando se pesan el componente de diamina y el componente de ácido dicarboxílico.

55 Cuando el componente de diamina se añade al componente de ácido dicarboxílico pesado, es preferible que el ácido dicarboxílico fundido se caliente a una temperatura de 160°C o más alta a la que avanza sustancialmente la reacción de formación de la amida. También es preferible que el sistema de reacción se ponga a una temperatura tal que los oligómeros y/o poliamidas de bajo peso molecular formados como productos intermedios se mantengan en estado fundido, y todo el sistema de reacción se mantenga en un estado de fluido uniforme. La adición se efectúa, en general, a una temperatura seleccionada en el intervalo de 180 a 290°C.

La operación de la adición del componente de diamina comprende agitar el componente de ácido dicarboxílico fundido en el aparato de reacción, añadir el componente de diamina continua o intermitentemente, elevar la

temperatura de la mezcla de reacción durante la adición, y a continuación mantener la temperatura en un valor específico. El periodo de tiempo para la adición no está particularmente limitado. Cuando la adición es excesivamente rápida, existe el temor de que la velocidad de elevación de la temperatura disminuya debido a la insuficiente capacidad de calentamiento. La adición se efectúa en el periodo de tiempo seleccionado, en general, en el intervalo de 30 minutos a 5 horas y preferentemente en el intervalo de 30 minutos a 4 horas aunque el periodo de tiempo es diferente dependiendo del volumen del aparato de reacción y de la capacidad del calentador o similares para el calentamiento.

Dado que la velocidad de elevación de la temperatura depende del calor de reacción para formar la poliamida, del calor latente de vaporización del agua de condensación y del calor suministrado, es preferible que la velocidad de adición del componente de diamina se ajuste apropiadamente. Cuando la adición es completa, la temperatura de la mezcla de reacción está en el intervalo del punto de fusión de la poliamida, en el que la mezcla de reacción está en estado fundido, o más alta y más baja que (el punto de fusión + 35°C), más preferentemente más baja que (el punto de fusión + 15°C) y aún más preferentemente más baja que (el punto de fusión +5°C).

El agua de condensación formada cuando avanza la reacción se retira al exterior del sistema de reacción por destilación vía un condensador parcial y un condensador que están dispuestos cuando es necesario. El componente de diamina retirado por destilación al exterior del sistema como vapor acompañado del agua de condensación y del componente de ácido dicarboxílico retirado al exterior del sistema de reacción por sublimación se separan del vapor de agua por medio del condensador parcial y se reciclan al aparato de reacción.

Es preferible que la adición del componente de diamina se efectúe mientras el interior del aparato de reacción se mantiene a presión atmosférica dado que la polimerización se puede efectuar con retirada eficiente del agua de condensación formada. Es posible que la adición del componente de diamina se efectúe a presión usando nitrógeno gaseoso o vapor de agua. En este caso, la presión se selecciona en el intervalo de 0,9 MPaG (presión manométrica) o menor y preferentemente 0,5 MPaG o menor desde el punto de vista de la eficiencia de retirada del agua de condensación.

Según la presente invención, se puede evitar la adherencia del polímero y oligómeros al aparato de agitación, se puede incrementar la eficiencia de producción disminuyendo la limpieza periódica, la operación de peletización se puede efectuar con estabilidad, y se puede obtener poliamida que exhibe excelente calidad con la contaminación con sustancias sin fundir suprimida.

La presente invención se describirá más específicamente con referencia a los Ejemplos y Ejemplos Comparativos a continuación. Sin embargo, la presente invención no está limitada a los ejemplos.

Ejemplo 1

Se sintetizó una poliamida como se describe a continuación usando un aparato de reacción del tipo discontinuo (diámetro interior: 180 mm; altura: 325 mm; hecho de acero inoxidable SUS316) equipado con un aparato de agitación (hecho de acero inoxidable SUS316), en el que, como se muestra en la Figura 1, dos cilindros circulares en la dirección vertical (varillas de agitación) que tienen un diámetro exterior de 12 mm y una longitud de 240 mm se fijaron en la vecindad de ambas porciones del extremo de un cilindro circular horizontal (un miembro de conexión) que tiene un diámetro exterior de 20 mm y una longitud de 150 mm, las distancias entre la línea central del eje de rotación y las líneas centrales de las varillas de agitación eran cada una de 63 mm (35% del diámetro interior del aparato de reacción), y la porción del extremo inferior del eje de rotación, que estaba conectada a un miembro motriz para agitación en la porción del extremo superior, se fijó en el medio del miembro de conexión. Se fundió por calentamiento ácido adipico que tiene una pureza de 99,8% en una cantidad de 1.960 g. Cuando la temperatura se elevó por el calentamiento a 190°C, se añadieron gota a gota 1.820 g de xililendiamina que contiene meta-xililendiamina y para-xililendiamina en cantidades relativas en moles de 7:3 (la pureza de la xililendiamina : 99,8% en peso) durante 4 horas mientras continuó la elevación de la temperatura a presión atmosférica. El calentamiento se ajustó de una manera que la temperatura en el interior era 268°C cuando se completó la adición gota a gota de xililendiamina. Después de que la adición de xililendiamina era completa, la mezcla de reacción se mantuvo a la misma temperatura durante 15 minutos a presión atmosférica. A continuación, la presión se redujo a 80 kPaA (presión absoluta), y la mezcla de reacción se mantuvo agitada en las mismas condiciones durante 10 minutos. Desde el inicio de la adición de xililendiamina hasta el periodo de reducción de la presión, el miembro de conexión se mantuvo siempre por encima de la superficie líquida, y la agitación se efectuó a una velocidad de rotación de 76 rpm de modo que la velocidad circunferencial de la varilla de agitación era de 30 m/minuto. A continuación, se discontinuó la agitación, y se descargó el polímero desde el fondo del aparato aplicando una presión al interior del aparato de reacción con nitrógeno. Cuando el estado de la adherencia del polímero al aparato de agitación se examinó por observación visual, se confirmó que solo películas delgadas del polímero estaban adheridas a las varillas de agitación, y no se encontraron sustancias adheridas en forma de bloque. Los productos obtenidos se fundieron y extruyeron a 270°C usando un extrusor de un solo tornillo que tiene un diámetro interior del cilindro de 25 mm (L/D = 26; un tornillo de vuelo completo) equipado con una boquilla de forma de T para moldear películas (anchura: 200 mm), y se preparó una película sin estirar que tiene un grosor de 50 µm y una anchura de 150 mm. El tiempo de residencia en la extrusión del polímero era de 3 a 5 minutos. Cuando se examinó la película obtenida por observación visual, no se encontraron sustancias sin fundir.

Ejemplo 2

Se repitieron los mismos procedimientos que los efectuados en el Ejemplo 1 excepto que se fijaron dos cilindros circulares en dirección vertical (varillas de agitación) que tienen un diámetro exterior de 12 mm y una longitud de 240 mm en la vecindad de ambas porciones del extremo de un cilindro circular horizontal (un miembro de conexión) que tiene un diámetro externo de 20 mm y una longitud de 110 mm, las distancias entre la línea central del eje de rotación y las líneas centrales de las varillas de agitación eran cada una de 40 mm (22% del diámetro interno del aparato de reacción), y la agitación se efectuó con una velocidad de rotación de 30 m/minuto. Cuando el estado de la adherencia del polímero al aparato de agitación se examinó por observación visual, se confirmó que solo películas delgadas del polímero estaban adheridas a las varillas de agitación, y no se encontraron sustancias adheridas en forma de bloque. Cuando se examinaron por observación visual 100 m de una película preparada según los mismos procedimientos que los efectuados para preparar la película en el Ejemplo 1, no se encontraron sustancias blancas sin fundir.

Ejemplo 3

Se repitieron los mismos procedimientos que los efectuados en el Ejemplo 1 excepto que se fijaron dos prismas en dirección vertical (varillas de agitación) que tienen un diámetro exterior de 16 mm y una longitud de 240 mm en la vecindad de ambas porciones del extremo de un cilindro circular horizontal (un miembro de conexión) que tiene un diámetro exterior de 20 mm y una longitud de 110 mm, las distancias entre la línea central del eje de rotación y las líneas centrales de las varillas de agitación eran cada una de 36 mm (20% del diámetro interior del aparato de reacción), y la agitación se efectuó a una velocidad de rotación de 133 rpm de modo que la velocidad circunferencial de la varilla de agitación era de 30 m/min. Cuando el estado de la adherencia del polímero al aparato de agitación se examinó por observación visual, se confirmó que solo películas del polímero se adhirieron a las varillas de agitación, y no se encontraron sustancias adheridas en forma de bloque. Cuando se examinaron por observación visual 100 m de una película preparada según los mismos procedimientos que los efectuados para preparar la película en el Ejemplo 1, no se encontraron sustancias blancas sin fundir.

Ejemplo 4

Se repitieron los mismos procedimientos que los efectuados en el Ejemplo 1 excepto que se fijaron dos placas angulares rectas en dirección vertical (varillas de agitación) que tienen una anchura de 13 mm y una longitud de 240 mm y un grosor de 1 mm en la vecindad de ambas porciones del extremo de un cilindro circular horizontal (un miembro de conexión) que tiene un diámetro exterior de 20 mm y una longitud de 150 mm de una manera tal que la cara plana de la placa era perpendicular a la circunferencia del eje de rotación, las distancias entre la línea central del eje de rotación y las líneas centrales de las varillas de agitación eran cada una de 62 mm (34% del diámetro interior del aparato de reacción), y la agitación se efectuó a una velocidad de rotación de 78 rpm de modo que la velocidad circunferencial de la varilla de agitación era de 30 m/min. Cuando el estado de la adherencia del polímero al aparato de agitación se examinó por observación visual, se confirmó que solo películas del polímero se adhirieron a las varillas de agitación, y no se encontraron sustancias adheridas en forma de bloque. Cuando se examinaron por observación visual 100 m de una película preparada según los mismos procedimientos que los efectuados para preparar la película en el Ejemplo 1, no se encontraron sustancias blancas sin fundir.

Ejemplo 5

Se repitieron los mismos procedimientos que los efectuados en el Ejemplo 1 excepto que, como se muestra en la Figura 2, se fijaron dos cilindros circulares en dirección vertical (varillas de agitación) que tienen un diámetro exterior de 12 mm y una longitud de 240 mm en la vecindad de ambas porciones del extremo de un cilindro circular horizontal (un miembro de conexión) que tiene un diámetro exterior de 20 mm y una longitud de 110 mm, las distancias entre la línea central del eje de rotación y las líneas centrales de las varillas de agitación eran cada una de 40 mm (22% del diámetro interior del aparato de reacción), se dispusieron simétrica y axialmente a cada línea central de la varilla de agitación tres palas en forma de paleta que tienen una longitud en dirección vertical de 20 mm y una longitud en dirección horizontal de 60 mm, y la agitación se efectuó a una velocidad de rotación de 120 rpm de modo que la velocidad circunferencial de la varilla de agitación era de 30 m/min. Cuando el estado de la adherencia del polímero al aparato de agitación se examinó por observación visual, se confirmó que solo películas del polímero se adhirieron a las varillas de agitación, y no se encontraron sustancias adheridas en forma de bloque. Cuando se examinaron por observación visual 100 m de una película preparada según los mismos procedimientos que los efectuados para preparar la película en el Ejemplo 1, no se encontraron sustancias blancas sin fundir.

Ejemplo 6

Se repitieron los mismos procedimientos que los efectuados en el Ejemplo 1 excepto que, como se muestra en la Figura 3, se fijaron dos cilindros circulares en dirección vertical (varillas de agitación) que tienen un diámetro exterior de 12 mm y una longitud de 240 mm en la vecindad de ambas porciones del extremo de un cilindro circular horizontal (un miembro de conexión) que tiene un diámetro exterior de 20 mm y una longitud de 110 mm, las distancias entre la línea central del eje de rotación y las líneas centrales de las varillas de agitación eran cada una de 40 mm (22% del diámetro interior del aparato de reacción), se dispuso una sola pala en forma de correa (anchura:

12 mm; grosor: 2 mm) espiralmente en dirección vertical alrededor de la línea central de la rotación de una manera tal que la circunferencia interior de la pala estaba conectada al exterior de las varillas de agitación, y la agitación se efectuó a una velocidad de rotación de 120 rpm de modo que la velocidad circunferencial de la varilla de agitación era de 30 m/min. Cuando el estado de la adherencia del polímero al aparato de agitación se examinó por observación visual, se confirmó que solo películas del polímero se adhirieron a las varillas de agitación, y no se encontraron sustancias adheridas en forma de bloque. Cuando se examinaron por observación visual 100 m de una película preparada según los mismos procedimientos que los efectuados para preparar la película en el Ejemplo 1, no se encontraron sustancias blancas sin fundir.

Ejemplo 7

Se sintetizó una poliamida como se describe a continuación usando un aparato de reacción de tipo discontinuo (diámetro interior 2.860 mm; altura 3.200 mm; hecho de acero inoxidable SUS316) equipado con un aparato de agitación (hecho de acero inoxidable SUS316), en el que, como se muestra en la Figura 1, dos cilindros circulares en la dirección vertical (varillas de agitación) que tienen un diámetro exterior de 150 mm y una longitud de 2.500 mm se fijaron en la vecindad de ambas porciones del extremo de un cilindro circular horizontal (un miembro de conexión) que tiene un diámetro exterior de 200 mm y una longitud de 2.200 mm, las distancias entre la línea central del eje de rotación y de las líneas centrales de las varillas de agitación eran cada una de 1.000 mm (35% del diámetro interior del aparato de reacción), y la porción del extremo inferior del eje de rotación, que estaba conectada a un miembro motriz para agitación en la porción del extremo superior, se fijó en el medio del miembro de conexión. Se fundió por calentamiento ácido adípico que tiene una pureza de 99,8% en una cantidad de 4.500 g. Cuando la temperatura se elevó por el calentamiento a 190°C, se añadieron gota a gota 4.160 g de xililendiamina que contiene meta-xililendiamina y para-xililendiamina en cantidades relativas en moles de 7:3 (la pureza de la xililendiamina: 99,8% en peso) durante 4 horas mientras continuó la elevación de la temperatura a presión atmosférica. El calentamiento se ajustó de una manera que la temperatura en el interior era de 268°C cuando se completó la adición gota a gota de xililendiamina. Después de que la adición de xililendiamina era completa, la mezcla de reacción se mantuvo a la misma temperatura durante 15 minutos a presión atmosférica. A continuación, la presión se redujo a 80 kPaA, y la mezcla de reacción se mantuvo agitada en las mismas condiciones durante 10 minutos. Desde el inicio de la adición de xililendiamina hasta el periodo de reducción de la presión, el miembro de conexión se mantuvo siempre por encima de la superficie líquida, y la agitación se efectuó a una velocidad de rotación de 48 rpm de modo que la velocidad circunferencial de la varilla de agitación era de 300 m/minuto. A continuación, se discontinuó la agitación, y se descargó el polímero desde el fondo del aparato aplicando una presión al interior del aparato de reacción con nitrógeno. Cuando el estado de la adherencia del polímero al aparato de agitación se examinó por observación visual, se confirmó que películas delgadas del polímero estaban adheridas a las varillas de agitación, y se encontró también una sustancia adherida en forma de bloque aunque la cantidad era pequeña. El producto obtenido se fundió y extruyó a 270°C usando un extrusor de un solo tornillo que tiene un diámetro interior del cilindro de 25 mm (L/D = 26; un tornillo de vuelo completo) equipado con una boquilla de forma de T para moldear películas (anchura: 200 mm), y se prepararon 100 m de una película sin estirar que tiene un grosor de 50 µm y una anchura de 150 mm. El tiempo de residencia en la extrusión del polímero era de 3 a 5 minutos. Cuando se examinó la película obtenida por observación visual, no se encontraron sustancias sin fundir.

Ejemplo Comparativo 1

Se usó un aparato de reacción de tipo discontinuo (diámetro interno: 180 mm; altura 325 mm) equipado con un aparato de agitación convencional en el que, como se muestra en la Figura 4, se dispusieron tres palas en forma de paleta (longitud: 120 mm; anchura: 10 mm) en el eje de rotación. Se fundió por calentamiento ácido adípico que tiene una pureza de 99,8% en una cantidad de 1.960 g. Cuando se elevó la temperatura por calentamiento a 190°C, se añadieron 1,820 g de xililendiamina que contiene meta-xililendiamina y para-xililendiamina en cantidades relativas en moles de 7:3 (la pureza de la xililendiamina: 99,8% en peso) gota a gota durante 4 horas mientras continuó la elevación de la temperatura a presión atmosférica. Se ajustó el calentamiento de una manera tal que la temperatura en el interior era de 268°C cuando se completó la adición gota a gota de xililendiamina. Después de que la adición de xililendiamina era completa, la mezcla de reacción se mantuvo durante 15 minutos a presión atmosférica. A continuación, la presión se redujo a 80 kPaA, y la mezcla de reacción se mantuvo agitada en las mismas condiciones durante 10 minutos. Desde el inicio de la adición de xililendiamina hasta el periodo de reducción de la presión, la agitación se efectuó a una velocidad de rotación de 80 rpm de modo que la velocidad circunferencial de la punta de la pala de forma de paleta era de 30 m/minuto. A continuación, se discontinuó la agitación, y se descargó el polímero desde el fondo del aparato aplicando una presión al interior del aparato de reacción con nitrógeno. Cuando el estado de la adherencia del polímero al aparato de agitación se examinó por observación visual, se confirmó que una gran cantidad del polímero estaba adherido en forma de bloque al eje de rotación. Cuando se examinaron por observación visual 100 m de una película preparada según los mismos procedimientos que los efectuados para preparar la película del Ejemplo 1, se confirmó que estaban presentes sustancias blancas sin fundir.

Ejemplo Comparativo 2

Se repitieron los mismos procedimientos que los efectuados en el Ejemplo 1 excepto que se fijaron dos cilindros circulares en dirección vertical (varillas de agitación) que tienen un diámetro exterior de 12 mm y una longitud de 240 mm en la vecindad de ambas porciones del extremo de un cilindro circular horizontal que tiene un diámetro exterior

de 20 mm y una longitud de 65 mm, las distancias entre la línea central del eje de rotación y las líneas centrales de las varillas de agitación eran cada una de 20 mm (11% del diámetro interior del aparato de reacción), y se efectuó la agitación a una rotación de 240 rpm de modo que la velocidad circunferencial de la varilla de agitación era de 30 m/minuto. Cuando el estado de la adherencia del polímero al aparato de agitación se examinó por observación visual, se confirmó que el polímero estaba adherido en forma de bloque al eje de rotación. Cuando se examinaron por observación visual 100 m de una película preparada según los mismos procedimientos que los efectuados para preparar la película en el Ejemplo 1, se confirmó que estaban presentes sustancias blancas sin fundir.

Ejemplo Comparativo 3

Se repitieron los mismos procedimientos que los efectuados en el Ejemplo1 excepto que la agitación se efectuó a una velocidad de rotación de 50 rpm desde el inicio de la adición de xililendiamina hasta el periodo de reducción de la presión de modo que la velocidad circunferencial de los cilindros circulares (la varilla de agitación) en dirección vertical era de 20 m/minuto. Cuando el estado de la adherencia del polímero al aparato de agitación se examinó por observación visual, se confirmó que el polímero estaba adherido en forma de bloque al eje de rotación. Cuando se examinaron por observación visual 100 m de una película preparada según los mismos procedimientos que los efectuados para preparar la película en el Ejemplo 1, se confirmó que estaban presentes sustancias blancas sin fundir.

Ejemplo Comparativo 4

Se repitieron los mismos procedimientos que los efectuados en el Ejemplo1 excepto que el cilindro circular (el miembro de conexión) en la dirección horizontal estaba colocado temporalmente (durante 140 minutos) debajo de la superficie líquida durante el periodo desde el inicio de la adición de xililendiamina hasta el periodo de reducción de presión. Cuando el estado de la adherencia del polímero al aparato de agitación se examinó por observación visual, se confirmó que el polímero estaba adherido en forma de bloque al cilindro circular horizontal y al eje de rotación fijado al cilindro circular horizontal. Cuando se examinaron por observación visual 100 m de una película preparada según los mismos procedimientos que los efectuados para preparar la película en el Ejemplo 1, se confirmó que estaban presentes sustancias blancas sin fundir.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para producir poliamida que comprende polimerizar directamente en estado fundido un componente de diamina, que comprende 70% en moles o más de xililendiamina que comprende 20% en moles o más de para-xililendiamina, y un componente de ácido dicarboxílico en ausencia de disolventes en un aparato de reacción de tipo discontinuo, en el que
- un aparato de agitación dispuesto en el aparato de reacción y usado para agitar polímero fundido en el aparato comprende:
- (1) un eje de rotación conectado a un miembro motriz para agitación,
- 10 (2) dos o más varillas de agitación dispuestas en una dirección vertical que son miembros de forma de cilindro o miembros de forma de placa que se mueven a lo largo de la circunferencia de un círculo que tiene el centro en el eje de rotación, y
- (3) un miembro de conexión que conecta el eje de rotación y las varillas de agitación;
- las distancias entre la línea central del eje de rotación y las líneas centrales de las dos o más varillas de agitación son cada una el 15% o más del diámetro interior del aparato de reacción;
- 15 el miembro de conexión y el eje de rotación están dispuestos en posiciones por encima de la superficie líquida del polímero fundido; y
- la agitación se efectúa de una manera tal que la velocidad circunferencial de las varillas de agitación es de 30 m/minuto o mayor.
- 20 2. El procedimiento para producir poliamida según la reivindicación 1, en el que la xililendiamina comprende dos componentes que son para-xililendiamina y meta-xililendiamina.
3. El procedimiento para producir poliamida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el que el componente de ácido dicarboxílico comprende 70% en moles o más de ácido adípico.
4. El procedimiento para producir poliamida según la reivindicación 1, en el que la varilla de agitación tiene una pala en forma de correa configurada en espiral que tiene el centro en la línea central del eje de rotación en una
- 25 dirección vertical.
5. El procedimiento para producir poliamida como se describe en la reivindicación 1, en el que la varilla de agitación tiene palas dispuestas axial y simétricamente con respecto a la línea central de la varilla de agitación, y la forma de la pala es por lo menos una forma seleccionada de formas de paleta, formas de propulsor, formas de turbina, formas de placa ancha y formas de placa inclinada multietapa.

30

Fig. 1

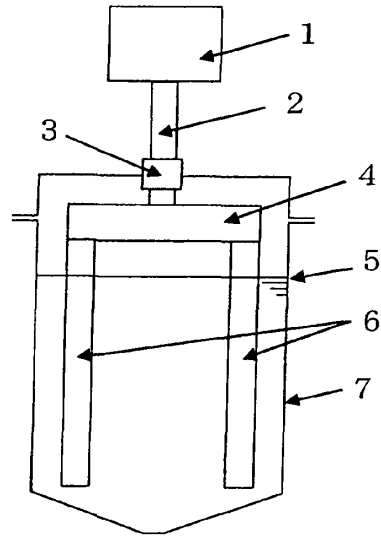


Fig. 2

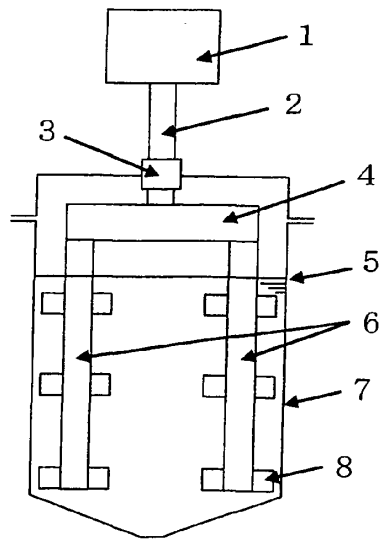


Fig. 3

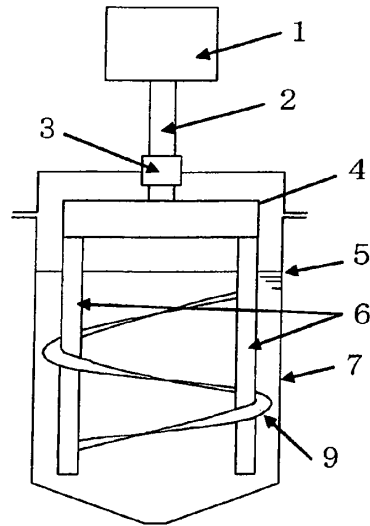


Fig. 4

