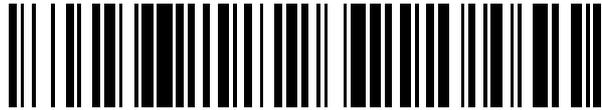


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 444 766**

51 Int. Cl.:

**C08G 69/28** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.09.2009 E 09814537 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2014 EP 2327738**

54 Título: **Método para la producción de poliamida**

30 Prioridad:

**18.09.2008 JP 2008239362**

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

**26.02.2014**

73 Titular/es:

**MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.  
(100.0%)  
5-2, Marunouchi 2-chome  
Chiyoda-ku, Tokyo 100-8324, JP**

72 Inventor/es:

**KUWAHARA, HISAYUKI;  
KANDA, TOMOMICHI;  
OGAWA, SHUN;  
AYUBA, SHINICHI;  
ISHII, KENTARO y  
SUMINO, TAKAHIKO**

74 Agente/Representante:

**ZEA CHECA, Bernabé**

**ES 2 444 766 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**

Método para la producción de poliamida

**5 Campo de la invención**

[0001] La presente invención se refiere a un método para la producción de poliamida mediante la policondensación directa de un componente diamina que contiene un 70% en moles o superior de p-xililendiamina y un componente ácido dicarboxílico que contiene un 70% en moles o superior de un ácido dicarboxílico alifático que tiene entre 6 y 18 átomos de carbono.

**Antecedentes de la invención**

[0002] En general, en la producción de poliamida a partir de un ácido dicarboxílico y una diamina, una solución acuosa de una sal de un ácido dicarboxílico y una diamina (la denominada sal de nailon) se somete a policondensación manteniendo la temperatura a la temperatura de formación de la poliamida mientras se retira el agua (disolvente) por destilación a presión. Este método de producción requiere una gran cantidad de calor para retirar el agua utilizada como disolvente del sistema de reacción y un tiempo de reacción extremadamente prolongado. Además, el rendimiento de la poliamida en cada reacción discontinua es bajo, lo que hace que sea económicamente poco rentable. Por otra parte, puesto que la superficie superior del líquido se encuentra en su mayoría en movimiento durante la reacción, el polímero se adhiere a la pared interna del recipiente de reacción. El polímero adherido se sobrecalienta parcialmente produciendo su probable degradación. Por tanto, aún existen muchas desventajas en la producción de productos uniformes y con una buena calidad mediante los métodos conocidos de forma convencional.

[0003] Para eliminar estas desventajas, los Documentos de Patente 1 y 2 proponen una polimerización directa de una sal de nailon de un ácido dicarboxílico y una diamina en una atmósfera inerte. No obstante, el método propuesto no puede ser un método eficiente, debido a que es necesario un proceso adicional de aislamiento y purificación de la sal de nailon. El Documento de Patente 3 propone mezclar directamente una diamina y un ácido dicarboxílico y a continuación someter la mezcla a policondensación a presión. No obstante, este método requiere de un reactor caro de agitación horizontal. El Documento de Patente 4 propone una mezcla de una diamina fundida que contiene entre el 2 y el 30% en peso de agua con un ácido dicarboxílico fundido y someter la mezcla a policondensación a presión atmosférica a 220 °C o inferior. No obstante, este método no puede ser un método eficiente en comparación con la polimerización directa de una diamina y un ácido dicarboxílico sin la utilización de agua como disolvente, debido a que la retirada de agua por destilación requiere tiempo y calor.

[0004] Los Documentos de Patente 5 y 6 proponen una policondensación directa de una diamina y un ácido dicarboxílico a presión atmosférica sin la utilización de disolvente. En el método propuesto, se obtiene una poliamida al añadir una diamina a un ácido dicarboxílico fundido mientras se incrementa la temperatura del sistema de reacción y por último se prosigue con la polimerización en estado fundido a una temperatura igual o superior al punto de fusión del polímero. No obstante, si el punto de ebullición del componente diamina es inferior al punto de fusión del polímero producido, el componente diamina añadido se evapora y una gran cantidad del componente diamina es destilado del sistema de reacción. Por tanto, la relación molar (diamina/ácido dicarboxílico) de la poliamida producida es extremadamente inferior a 1, lo que hace difícil obtener una poliamida que tenga el peso molecular previsto. Si el punto de ebullición del componente diamina es inferior al punto de fusión de la poliamida producida, la cantidad de diamina destilada del sistema de reacción se puede reducir al utilizar un condensador parcial. No obstante, la temperatura del sistema de reacción se reduce por la gran cantidad de la diamina que se recupera del condensador parcial hacia el sistema de reacción. Por tanto, es necesaria una cantidad adicional de calor para mantener el sistema de reacción a la temperatura de formación de la poliamida, lo que hace que la eficiencia de este método sea baja.

[0005] El Documento de Patente 7 propone un método de producción de una poliamida mediante la policondensación directa de una diamina y un ácido carboxílico a presión. En el método propuesto, la producción de poliamida se lleva a cabo a una temperatura superior al punto de ebullición de la diamina mediante la presurización del sistema de reacción. El método propuesto, la diamina se añade gota a gota en dos fases, y se impide que el componente diamina se escape del sistema de reacción mediante la destilación en la última fase de la reacción al enlentecer la adición gota a gota en la segunda fase. No obstante, la variación de la velocidad de goteo en el transcurso de la síntesis complica la operación. Además, puesto que no es evidente cómo determinar la velocidad de goteo en la segunda fase, el método propuesto aún acarrea el inconveniente de que la diamina es destilada del sistema de reacción y la relación molar (diamina/ácido dicarboxílico) de la poliamida producida es extremadamente inferior a 1.

**[0006]**

Documento de Patente 1: JP 35-15700B

- Documento de Patente 2: JP43-2287413  
 Documento de Patente 3: US 2.840.547  
 Documento de Patente 4: JP48-12390A  
 Documento de Patente 5: JP58-111829A  
 5 Documento de Patente 6: JP1-14925B  
 Documento de Patente 7: JP2003-327691A

### Descripción de la invención

10 **[0007]** Un objeto de la invención es resolver los problemas previos de la técnica anterior y proporcionar un método sencillo para la producción de poliamida mediante la policondensación directa de un componente diamina que contiene un 70% en moles o superior de p-xililendiamina y un componente ácido dicarboxílico sin la utilización de un disolvente, tal como agua.

15 **[0008]** Como consecuencia de una investigación exhaustiva sobre el método para producir económicamente la poliamida en un corto período de tiempo mediante la policondensación directa de un componente diamina y un componente ácido dicarboxílico, los inventores han comprobado que la poliamida se produce fácilmente al añadir el componente diamina a un componente ácido dicarboxílico fundido al tiempo que se mantiene el sistema de reacción en estado fundido a presión y al reducir la presión a presión atmosférica después de la adición del componente  
 20 diamina.

**[0009]** En concreto, la presente invención se refiere a un método para la producción de poliamida mediante una policondensación directa de un componente diamina y un componente ácido dicarboxílico, que incluye una etapa de adición de un componente diamina que contiene un 70% en moles o superior de p-xililendiamina a un componente  
 25 ácido dicarboxílico que contiene un 70% en moles o superior de ácido dicarboxílico alifático de cadena lineal que se mantiene en estado fundido mediante calentamiento hasta su punto de fusión o superior al tiempo que se mantiene una mezcla de reacción en estado fundido a presión; y una etapa para reducir la presión del sistema de reacción hasta presión atmosférica durante 50 minutos o superior a una velocidad de reducción de la presión de 1,0 MPa/h o inferior después de la adición del componente diamina.

30 **[0010]** El método para la producción de poliamida de la presente invención tiene los siguientes efectos.

(1) Puesto que no se utiliza una solución acuosa de la sal de nailon como material de partida, no es necesaria la etapa de retirada del agua como disolvente y el tiempo de reacción se acorta enormemente.

35 (2) Puesto que no se utiliza agua como disolvente, se pueden incrementar la cantidad de carga inicial y el rendimiento.

(3) Puesto que no se utiliza una solución acuosa de la sal de nailon como material de partida, se evita la espumación y solidificación de la poliamida que se pueden producir durante la retirada de una gran cantidad de agua, y se ahorra la energía necesaria para retirar el agua utilizada como disolvente.

40 (4) Puesto que el equilibrio molar de la carga inicial se reproduce de manera exacta en la poliamida producida, el control del equilibrio molar, es decir, el control del grado de polimerización es extremadamente sencillo.

45 (5) Puesto que no se utiliza una solución acuosa de la sal de nailon como material de partida, el recipiente de reacción a utilizar puede ser menos resistente a la presión en comparación con el recipiente de reacción utilizado de forma convencional en una polimerización presurizada en estado fundido.

50 (6) Puesto que no es necesario variar la velocidad de adición de la diamina en las dos fases y ésta se puede mantener constante, el aparato y la operación son sencillos.

### Mejor modo para llevar a cabo la invención

55 **[0011]** El componente ácido dicarboxílico utilizado como material de partida en la invención contiene al menos un tipo de ácido dicarboxílico alifático de cadena lineal que tiene entre 6 y 18 átomos de carbono en una cantidad de un 70% en moles o superior, preferentemente de un 80% en moles o superior, aún más preferentemente de un 90% en moles o superior (cada uno que incluye el 100%). El ácido dicarboxílico alifático de cadena lineal que tiene entre 6 y 18 átomos de carbono puede ser al menos un tipo de ácido dicarboxílico seleccionado entre ácidos  $\alpha,\omega$ -  
 60 dicarboxílicos alifáticos de cadena lineal, tal como ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecanodioico, y ácido dodecanodioico, siendo preferido al menos uno del ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecanodioico, y ácido dodecanodioico, siendo más preferido al menos uno del ácido adípico, ácido azelaico, y ácido sebácico, y siendo aún más preferido el ácido sebácico.

65 **[0012]** Otros ácidos dicarboxílicos utilizables en una cantidad inferior a un 30% en moles pueden incluir ácidos

$\alpha,\omega$ -dicarboxílicos alifáticos de cadena lineal que tienen 5 átomos de carbono o inferior, tales como ácido succínico y ácido glutárico; ácidos dicarboxílicos aromáticos, tales como ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido 2,6-naftalendicarboxílico, y ácido 4,4'-bifenildicarboxílico; y ácidos dicarboxílicos alicíclicos, tales como ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido decalindicarboxílico, y ácido tetralindicarboxílico.

5 **[0013]** El componente diamina utilizado como material de partida en la invención contiene p-xililendiamina preferentemente en una cantidad de un 70% en moles o superior, más preferentemente de un 80% en moles o superior, y aún más preferentemente de un 90% en moles o superior (cada uno que incluye el 100%). Otra diamina distinta de la p-xililendiamina utilizable en una cantidad inferior al 30% en moles puede ser al menos un tipo de  
10 diamina seleccionada del grupo que consiste en diaminas alifáticas, tales como tetrametilendiamina, pentametilendiamina, hexametilendiamina, octametilendiamina, y nonametilendiamina; diaminas que tienen un anillo aromático, tales como p-fenilendiamina y m-xililendiamina; y diaminas alicíclicas, tales como 1,3-bis(aminometil)ciclohexano y 1,4-bis(aminometil)ciclohexano.

15 **[0014]** Antes de la policondensación, el componente ácido dicarboxílico se carga en un recipiente de reacción y se mantiene en su interior en estado fundido. Un componente ácido dicarboxílico sólido se puede cargar en el recipiente de reacción y a continuación se puede llevar a estado fundido al calentarlo hasta su punto de fusión o superior. De manera alternativa, en el recipiente de reacción se puede cargar un componente ácido dicarboxílico fundido.

20 **[0015]** El componente ácido dicarboxílico se lleva a estado fundido cuando se calienta hasta su punto de fusión o superior y la policondensación se puede iniciar al añadir el componente diamina. Para proseguir de forma sustancial con la amidación, la temperatura del sistema de reacción se incrementa preferentemente hasta 160 °C o superior y más preferentemente de 160 a 200 °C. Aún más preferentemente, la temperatura se fija para que la oligoamida y/o  
25 intermedio de la poliamida pase a estado fundido, manteniendo así todo el sistema de reacción en un estado fluido uniforme. La temperatura a fijar para mantener de esta forma todo el sistema de reacción en estado fluido uniforme se puede determinar de antemano mediante análisis DSC, etc. sobre una mezcla del componente ácido dicarboxílico y el componente diamina en una relación molar determinada.

30 **[0016]** Para producir una poliamida menos coloreada mediante el método de la invención, se prefiere la sustitución suficiente de la atmósfera interna del recipiente de reacción con un gas inerte antes de cargar el componente ácido dicarboxílico en el recipiente de reacción. Como se ha mencionado anteriormente, un componente ácido dicarboxílico sólido cargado en un recipiente de reacción se puede llevar a estado fundido al calentarlo hasta su punto de fusión o superior, o de manera alternativa, en el recipiente de reacción se puede cargar un componente  
35 ácido dicarboxílico fundido. Si un componente ácido dicarboxílico sólido se funde en un recipiente de reacción, la atmósfera interna del recipiente de reacción preferentemente se sustituye con un gas inerte antes de la fusión. Si se carga un componente ácido dicarboxílico fundido en un recipiente de reacción, la atmósfera interna del recipiente de reacción preferentemente se sustituye con un gas inerte antes de la carga.

40 **[0017]** El componente diamina se añade a presión al componente ácido dicarboxílico fundido en un recipiente de reacción mientras se agita. Durante la adición del componente diamina, la mezcla de reacción se mantiene a una temperatura predeterminada para así mantenerla en estado fundido. El componente diamina se añade al componente ácido dicarboxílico fundido de forma continua o de forma intermitente. Durante la adición, la mezcla de reacción se mantiene en estado fundido al incrementar secuencialmente la temperatura de la mezcla de reacción. El  
45 punto de fusión de la mezcla de reacción se puede confirmar de forma conveniente midiendo por DSC. La temperatura de la mezcla de reacción se controla preferentemente dentro de un intervalo entre el punto de fusión de la mezcla de reacción y el punto de fusión de la mezcla de reacción + 20 °C. Si la temperatura de la mezcla de reacción es la de su punto de fusión o superior, se previene la solidificación de la mezcla de reacción en el recipiente de reacción. Si la temperatura de la mezcla de reacción es la de su punto de fusión + 20 °C o inferior, se evita la  
50 degradación de la mezcla de reacción. En el momento en que se ha completado la adición del componente diamina, se prefiere hacer que la temperatura de la mezcla de reacción sea igual o superior al punto de fusión de la poliamida producida, mientras se mantiene la mezcla de reacción en estado fundido.

**[0018]** La velocidad de adición del componente diamina se selecciona para así mantener el sistema de reacción a  
55 una temperatura predeterminada, en concreto, una temperatura suficiente para mantener el sistema de reacción en estado fundido uniforme, al tiempo que se considera la generación de calor de la amidación, el calor consumido por la destilación del agua liberada por la policondensación, el calor suministrado por un medio de calentamiento a través de la pared del recipiente de reacción, y la estructura del medio para la separación del agua liberada por la policondensación y los materiales de partida (componente diamina y componente ácido dicarboxílico). En la presente invención no es necesario variar la velocidad de adición en dos fases y ésta puede ser constante. El tiempo necesario para añadir el componente diamina varía según el tamaño del recipiente de reacción y por lo general es de 0,5 a 5 h. En el transcurso de la adición, el agua liberada a medida que se produce la policondensación se destila del sistema de reacción. Los materiales de partida dispersos o evaporados se separan del agua liberada por la policondensación y se devuelven al sistema de reacción. Para la separación de los materiales de partida y el agua  
60 liberada por la policondensación preferentemente se utiliza un condensador parcial. El agua liberada por la

policondensación preferentemente se destila del sistema de reacción mediante un condensador total.

**[0019]** Puesto que el punto de fusión de la poliamida producida está próximo al punto de ebullición de la p-xililendiamina a presión atmosférica, en el método de producción de la invención la adición del componente diamina se lleva a cabo a presión. La presión interna del recipiente de reacción durante la adición del componente diamina preferentemente se fija a un nivel al cual el punto de ebullición de la p-xililendiamina es superior en 20 °C o superior al punto de fusión de la poliamida producida, y más preferentemente se fija a un nivel al cual el punto de ebullición de la p-xililendiamina es superior en 20 °C o superior al punto de fusión de la poliamida producida, e igual o inferior a 350 °C. La presión necesaria varía dependiendo del tipo de componente ácido dicarboxílico a utilizar y el tipo de componente diamina distinto de la p-xililendiamina a utilizar opcionalmente, y preferentemente es de 0,1 a 0,6 MPa y más preferentemente de 0,2 a 0,5 MPa. El recipiente de reacción se puede presurizar con un gas inerte, tal como nitrógeno, o el agua liberada durante la policondensación.

**[0020]** Se recomienda regular la presión interna del recipiente de reacción dentro del intervalo anterior después de cargar el componente ácido dicarboxílico en el recipiente de reacción y antes de que la temperatura del sistema de reacción alcance (punto de ebullición del componente diamina a presión atmosférica) -10 °C, preferentemente después de cargar el componente ácido dicarboxílico en el recipiente de reacción y antes de que la temperatura del sistema de reacción alcance (punto de ebullición del componente diamina a presión atmosférica) -20 °C. Después de regular la presión interna del recipiente de reacción dentro del intervalo anterior, se inicia la adición del componente diamina. Al comenzar la adición del componente diamina cuando la presión interna del recipiente de reacción es de 0,1 MPa o superior y la temperatura del sistema de reacción es (punto de ebullición del componente diamina a presión atmosférica) de -10 °C o inferior, se previene la evaporación violenta del componente diamina añadido gota a gota, previniendo así adicionalmente el incremento de la cantidad del componente diamina que se escapa del sistema de reacción. Por tanto, la cantidad del componente diamina en el sistema de reacción no se reduce y se obtiene una poliamida que tiene una relación molar deseada. La cantidad del componente diamina que se escapa del sistema de reacción también se puede reducir mediante un condensador parcial sin controlar la adición del componente diamina, como se ha mencionado anteriormente. No obstante, una gran cantidad del componente diamina devuelto al sistema de reacción desde un condensador parcial reduce la temperatura del sistema de reacción, por lo que esto requiere la adición de una cantidad de calor para mantener el sistema de reacción en estado fundido. Por tanto, el método de utilizar únicamente un condensador parcial no puede ser un método eficiente.

**[0021]** En la presente invención, la presión interna del recipiente de reacción se reduce a presión atmosférica (preferentemente de 0,095 a 0,107 MPa) después de completar la adición del componente diamina. A pesar de que el intervalo que abarca desde que se ha completado la adición hasta el comienzo de la caída de la presión no está limitado en particular, la caída de la presión preferentemente se inicia en los 30 minutos siguientes a la adición gota a gota, en vista de la reducción del tiempo necesario para la producción de la poliamida. La velocidad de caída de la presión se selecciona de manera que la diamina sin reaccionar no es destilada del sistema de reacción junto con el agua durante la caída de la presión. Aunque depende del tamaño del recipiente de reacción y de la presión en el momento en el que se añade el componente diamina, el tiempo necesario para completar la adición gota a gota hasta el final de la caída de la presión (el tiempo en el que la presión alcanza la presión atmosférica) es preferentemente de 50 minutos o superior y más preferentemente de 50 a 100 minutos. Se recomienda que la velocidad de caída de la presión sea de 1,0 MPa/h o inferior y preferentemente de 0,1 a 1,0 MPa/h. Si la velocidad de caída de la presión es superior a 1,0 MPa/h o la presión se reduce hasta presión atmosférica en menos de 50 minutos después de que se haya completado la adición, el componente diamina sin reaccionar es destilado del sistema de reacción haciendo difícil producir poliamida que tenga un peso molecular uniforme con una buena reproducibilidad. No es preferida una velocidad de caída de la presión inferior a 0,1 MPa/h, debido a que es necesario un período más prolongado para producir la poliamida y la poliamida producida se degrada térmicamente debido a un tiempo de caída de la presión más prolongado.

**[0022]** La policondensación se puede detener en el momento en el que la caída de la presión alcance la presión atmosférica o se puede detener después de proseguir con la policondensación durante un período de tiempo predeterminado a presión atmosférica y/o presión reducida. La policondensación se puede proseguir preferentemente en 120 minutos a una temperatura a la que la poliamida producida no solidifica, por ejemplo, desde el punto de fusión de la poliamida producida al punto de fusión + 30 °C.

**[0023]** Al igual que el método conocido de la solución acuosa a presión, en el método de producción de la invención tampoco se puede prevenir completamente el escape y difusión de los componentes de la mezcla de reacción, en particular del componente diamina, hacia el exterior del sistema de reacción. Por tanto, el aparato de reacción para la policondensación preferentemente está equipado con un condensador parcial. La temperatura del condensador parcial preferentemente está entre el punto de ebullición del agua a la presión interna del recipiente de reacción que es constante y controlada y el punto de ebullición + 50 °C. Mediante el condensador parcial, se previene eficazmente la destilación del sistema de reacción de los componentes de la mezcla de reacción, en particular del componente diamina, durante la reacción, permitiendo así que el equilibrio molar de la carga inicial se reproduzca exactamente en el equilibrio molar de la poliamida. Por tanto, el grado de polimerización se controla de

forma extremadamente sencilla para permitir la producción de la poliamida que tenga un peso molecular similar. Cuando se produce una poliamida que tiene un peso molecular elevado mediante el método de producción de la invención al tiempo que se regula la relación molar del componente diamina al componente ácido dicarboxílico próximo a 1, preferentemente entre 0,990 y 1,010, se obtiene una poliamida con una baja dispersión del peso molecular.

### Ejemplos

**[0024]** La presente invención se describirá con más detalle en referencia a los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos. Las mediciones para la evaluación se realizaron mediante los siguientes métodos.

**[0025]** (1) Concentración de grupos amino terminal ( $\mu\text{eq/g}$ )

Una cantidad de poliamida pesada con precisión se disolvió completamente en una solución de fenol/etanol = 4/1 (en volumen) de 20 a 30 °C con agitación. La solución obtenida de esta forma se sometió a valoración por neutralización con ácido clorhídrico 0,1 mol/l para determinar la concentración de grupos amino terminal.

**[0026]** (2) Concentración de grupos carboxilo terminal ( $\mu\text{eq/g}$ )

Una cantidad de poliamida pesada con precisión se disolvió completamente en alcohol bencílico en atmósfera de nitrógeno de 160 a 180 °C con agitación. La solución obtenida de esta forma se enfrió a 80 °C en corriente de nitrógeno y se añadieron 10 cm<sup>3</sup> de metanol con agitación. La solución obtenida de esta forma se sometió a valoración por neutralización con una solución acuosa de hidróxido sódico 0,1 mol/l para determinar la concentración de grupos carboxilo terminal.

**[0027]** (3) Cromatografía de exclusión molecular (GPC)

Se analizó una solución de 10 mg de poliamida en 10 g de hexafluoroisopropanol (HFIP) mediante GPC utilizando el sistema "Shodex GPC SISTEM-11" fabricado por Showa Denko KK.

Condiciones de medición

Columna de medición (x 2): columna de GPC convencional HFIP-806M fabricada por Showa Denko KK (tamaño de columna: 300 × 8,0 mm de DI)

Columna de referencia (x 2): HFIP-800

Temperatura de la columna: 40 °C

Caudal: 1,0 ml/min

Se utilizó PMMA como muestra patrón. Los datos obtenidos se procesaron mediante SIC-480II fabricado por Showa Denko KK para obtener el peso molecular medio en número ( $M_n$ ) y el peso molecular medio en peso ( $M_w$ ). El grado de dispersión ( $M_w/M_n$ ) se calcula a partir de la siguiente ecuación:

Grado de dispersión = (peso molecular medio en peso)/(peso molecular medio en número)

**[0028]** (4) Punto de fusión

Medido en corriente de nitrógeno a una velocidad de incremento de la temperatura de 10 °C/min utilizando DSC (DSC-50 Type) fabricado por Shimadzu Corporation.

**[0029]** EJEMPLO 1

En un recipiente de reacción de 10 l con camisa (resistencia a la presión: 2,5 MPa) equipado con un dispositivo de agitación, un condensador parcial, un refrigerante, un recipiente de goteo y un tubo de entrada de nitrógeno gaseoso, se cargaron 2,140 kg (10,58 mol) de ácido sebácico. Después de purgar el recipiente de reacción suficientemente con nitrógeno, la presión se incrementó hasta 0,3 MPa mediante nitrógeno y la temperatura se incrementó hasta 160 °C para fundir de manera uniforme el ácido sebácico. En el recipiente de reacción, se añadieron gota a gota 1,433 kg (10,60 mol) de p-xililendiamina (punto de ebullición = 274 °C a presión atmosférica) durante 170 minutos al tiempo que se agitaba el contenido. Durante la adición, la temperatura interna se incrementó de forma continua desde 160 °C hasta 283 °C. En la etapa de goteo, la presión se mantuvo a 0,5 MPa y el agua liberada por la condensación se retiró del sistema de reacción mediante el condensador parcial y el refrigerante. La temperatura del condensador parcial se reguló entre 148 y 152 °C. Después de la adición gota a gota de la p-xililendiamina, la presión se redujo hasta presión atmosférica a una velocidad de 0,2 MPa/h en 120 minutos. Durante la caída de la presión, la temperatura interna se incrementó hasta 303 °C. A continuación, se prosiguió con la reacción durante 30 minutos más a 0,082 MPa. El tiempo total de reacción desde el comienzo del goteo de la p-xililendiamina fue de 320 minutos. No se apreció nada de solidificación y precipitación del oligómero o la poliamida

durante todo el proceso de reacción, y el sistema de reacción se mantuvo en estado fundido uniforme desde el comienzo hasta el final de la reacción. El polímero obtenido tenía:

- 5 una concentración de grupos amino terminal de 42 ( $\mu\text{eq/g}$ ),
- una concentración de grupos carboxilo terminal de 81 ( $\mu\text{eq/g}$ ),
- un peso molecular medio en número (Mn) de 14.900 por análisis GPC,
- un peso molecular medio en peso (Mw) de 40.900 por análisis GPC,
- un grado de dispersión (Mw/Mn) de 2,7, y
- un punto de fusión de 289 °C.

10

#### [0030] EJEMPLO 2

En un recipiente de reacción de 10 l con camisa (resistencia a la presión: 2,5 MPa) equipado con un dispositivo de agitación, un condensador parcial, un refrigerante, un recipiente de goteo y un tubo de entrada de nitrógeno gaseoso, se cargaron 2,140 kg (10,58 mol) de ácido sebácico. Después de purgar el recipiente de reacción suficientemente con nitrógeno, la presión se incrementó hasta 0,3 MPa mediante nitrógeno y la temperatura se incrementó hasta 160 °C para fundir de manera uniforme el ácido sebácico. En el recipiente de reacción, se añadieron gota a gota 1,433 kg (10,60 mol) de p-xililendiamina (punto de ebullición = 274 °C a presión atmosférica) durante 170 minutos al tiempo que se agitaba el contenido. Durante la adición, la temperatura interna se incrementó de forma continua desde 160 °C hasta 283 °C. En la etapa de goteo, la presión se mantuvo a 0,3 MPa y el agua liberada por la condensación se retiró del sistema de reacción mediante el condensador parcial y el refrigerante. La temperatura del condensador parcial se reguló entre 148 y 152 °C. Después de la adición gota a gota de la p-xililendiamina, la presión se redujo hasta presión atmosférica a una velocidad de 0,15 MPa/h en 120 minutos. Durante la caída de la presión, la temperatura interna se incrementó hasta 303 °C. A continuación, se prosiguió con la reacción durante 30 minutos más a 0,082 MPa. El tiempo total de reacción desde el comienzo del goteo de la p-xililendiamina fue de 320 minutos. No se apreció nada de solidificación y precipitación del oligómero o la poliamida durante todo el proceso de reacción, y el sistema de reacción se mantuvo en estado fundido uniforme desde el comienzo hasta el final de la reacción. El polímero obtenido tenía:

- 30 una concentración de grupos amino terminal de 37 ( $\mu\text{eq/g}$ ),
- una concentración de grupos carboxilo terminal de 94 ( $\mu\text{eq/g}$ ),
- un peso molecular medio en número (Mn) de 14.000 por análisis GPC,
- un peso molecular medio en peso (Mw) de 37.600 por análisis GPC,
- un grado de dispersión (Mw/Mn) de 2,7, y
- 35 un punto de fusión de 289 °C.

#### [0031] EJEMPLO COMPARATIVO 1

En un recipiente de reacción de 10 L con camisa (resistencia a la presión: 2,5 MPa) equipado con un dispositivo de agitación, un condensador parcial, un refrigerante, un recipiente de goteo y un tubo de entrada de nitrógeno gaseoso, se cargaron 2,140 kg (10,58 mol) de ácido sebácico. Después de purgar el recipiente de reacción suficientemente con nitrógeno, la presión se incrementó hasta 0,3 MPa mediante nitrógeno y la temperatura se incrementó hasta 160 °C para fundir de manera uniforme el ácido sebácico. En el recipiente de reacción, se añadieron gota a gota 1,433 kg (10,60 mol) de p-xililendiamina (punto de ebullición = 274 °C a presión atmosférica) durante 170 minutos al tiempo que se agitaba el contenido. Durante la adición, la temperatura interna se incrementó de forma continua desde 160 °C hasta 283 °C. En la etapa de goteo, la presión se mantuvo a 0,5 MPa y el agua liberada por la condensación se retiró del sistema de reacción mediante el condensador parcial y el refrigerante. La temperatura del condensador parcial se reguló entre 148 y 152 °C. Después de la adición gota a gota de la p-xililendiamina, la presión se redujo hasta presión atmosférica a una velocidad de 0,8 MPa/h en 30 minutos. Durante la caída de la presión, la temperatura interna se incrementó hasta 303 °C. A continuación, se prosiguió con la reacción durante 30 minutos más a 0,082 MPa. El tiempo total de reacción desde el comienzo del goteo de la p-xililendiamina fue de 230 minutos. No se apreció nada de solidificación y precipitación del oligómero o la poliamida durante todo el proceso de reacción, mientras que tampoco se observó un incremento de la viscosidad del sistema de reacción.

55

#### [0032] EJEMPLO COMPARATIVO 2

En un recipiente de reacción de 10 L con camisa (resistencia a la presión: 2,5 MPa) equipado con un dispositivo de agitación, un condensador parcial, un refrigerante, un termómetro, un recipiente de goteo y un tubo de entrada de nitrógeno gaseoso, se cargaron 4,045 kg (20,00 mol) de ácido sebácico, 2,724 kg (20,00 mol) de p-xililendiamina, y 10 kg de agua destilada (agua cargada), y el recipiente de reacción se purgó suficientemente con nitrógeno. El aparato se selló herméticamente y la temperatura del contenido se incrementó hasta 230 °C en una hora con agitación. Después de alcanzar 2,5 MPa, el agua cargada y el agua liberada por la condensación se destilaron del aparato en una hora al tiempo que se mantiene constante la presión de reacción. Durante la retirada del agua, la temperatura de reacción se incrementó hasta 250 °C. La presión de reacción se redujo hasta presión atmosférica en

65

- una hora al tiempo que se destilaba el agua de forma continua. Durante la caída de la presión, la temperatura de reacción se incrementó hasta 290 °C. A continuación, la presión interna del sistema de reacción se redujo de forma continua hasta 0,08 MPa en 10 minutos, y a continuación, la reacción se dejó proseguir durante 20 minutos, al tiempo que se incrementaba la temperatura de forma continua hasta 300 °C. El tiempo necesario después de comenzar el incremento de la temperatura de la p-xililendiamina fue de 510 minutos. No se apreció nada de solidificación y precipitación del oligómero o la poliamida durante todo el proceso de reacción, y el sistema de reacción se mantuvo en estado fundido uniforme desde el comienzo hasta el final de la reacción. El polímero obtenido tenía:
- 10 una concentración de grupos amino terminal de 72 (μeq/g),  
una concentración de grupos carboxilo terminal de 94 (μeq/g),  
un peso molecular medio en número (Mn) de 13.200 por análisis GPC,  
un peso molecular medio en peso (Mw) de 75.400 por análisis GPC,
  - 15 un grado de dispersión (Mw/Mn) de 5,7, y  
un punto de fusión de 287 °C.

#### **Aplicabilidad industrial**

- [0033]** Mediante el método de la invención, se resuelven los problemas de los métodos conocidos para la producción de poliamida a presión, y se produce poliamida directamente a partir de un ácido dicarboxílico y una diamina a presión al tiempo que se omite completamente la utilización de un disolvente, tal como agua. En la presente invención se consiguen simultáneamente ventajas técnicas, tales como la reducción del tiempo de reacción, el ahorro de energía necesaria para destilar el agua utilizada como disolvente, el incremento de la cantidad de carga y el incremento del rendimiento, y la producción de poliamida con una baja dispersión del peso molecular.
- 25

### REIVINDICACIONES

1. Método para la producción de poliamida mediante una policondensación directa de un componente diamina con un componente ácido dicarboxílico, que comprende:
  - 5 la adición de un componente diamina que comprende un 70% en moles o superior de p-xililendiamina a un componente ácido dicarboxílico que comprende un 70% en moles o superior de un ácido dicarboxílico alifático de cadena lineal que se mantiene en estado fundido mediante calentamiento hasta su punto de fusión o superior al tiempo que se mantiene una mezcla de reacción en estado fundido a presión; y
  - 10 la reducción de la presión del sistema de reacción hasta presión atmosférica durante 50 minutos o superior a una velocidad de caída de la presión de 1,0 MPa/h o inferior después de la adición del componente diamina.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el componente diamina se añade de forma continua o intermitente, y la mezcla de reacción se mantiene en estado fundido mediante la regulación de la temperatura de la mezcla de reacción dentro de un intervalo entre el punto de fusión de la mezcla de reacción y el punto de fusión +
  - 15 20 °C.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la velocidad de caída de la presión es de 0,1 a 1,0 MPa/h.
4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el ácido dicarboxílico alifático de cadena lineal que tiene
  - 20 entre 6 y 18 átomos de carbono es el ácido sebácico.