

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 600 638**

51 Int. Cl.:

C08G 69/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.02.2012 PCT/JP2012/055016**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.09.2012 WO12118107**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.02.2012 E 12752128 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.10.2016 EP 2682416**

54 Título: **Método para producir una resina de poliamida**

30 Prioridad:

02.03.2011 JP 2011045196

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

10.02.2017

73 Titular/es:

**UNITIKA LTD. (100.0%)
50, Higashi-Hommachi 1-chome
Amagasaki-shi, Hyogo 660-0824, JP**

72 Inventor/es:

**NAKAI, MAKOTO y
MORIMOTO, MARIKO**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 600 638 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 producir una resina de poliamida

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un método para producir una resina de poliamida.

Técnica anterior

10 Las resinas de poliamida producidas a partir de diamina y un ácido dicarboxílico como material de partida se usan ampliamente en diversos campos. Como método para la producción de dicha resina de poliamida, resulta común un método en el que en primer lugar se prepara una sal de nailon (poli(sal de amida)) usando una diamina y un ácido dicarboxílico, y se polimeriza la sal de nailon resultante en condiciones presurizadas.

15 No obstante, cuando se polimeriza la sal de nailon en condiciones presurizadas para producir una resina de poliamida, se tarda un tiempo relativamente largo para la obtención de un peso molecular práctico. Por consiguiente, se produce una triamina, un sub-producto en la poli(resina de amina), para provocar la formación de gel. Además, cuando la sal de nailon se polimeriza en condiciones presurizadas, se requiere que el aparato usado para la polimerización sea de tipo presurización. Por consiguiente, de manera desventajosa la introducción de un aparato de tipo presurización, y la operación y mantenimiento del aparato aumentan los costes implicados.

20 Para los fines de solucionar dicho problema como se ha descrito anteriormente, se ha investigado la polimerización de la sal de nailon bajo presión normal. Por ejemplo, el documento JPH03-243623A describe una preparación de resina de poliamida por medio de polimerización a presión normal de una sal de nailon obtenida a partir de cantidades equimolares de 1,12-diaminododecano y un ácido dicarboxílico.

25 No obstante, el método de producción del documento JPH03-243623A es un método de producción restringido a la polimerización de la sal de nailon preparada a partir de un ácido dicarboxílico y 1,12-diaminododecano, y es una técnica idónea debido al punto de ebullición de 1,12-diaminododecano tan elevado como 304 °C. Por el contrario, cuando se polimeriza una sal de nailon obtenida a partir de un ácido dicarboxílico y una diamina que tiene un punto de ebullición de 300 °C o menos por medio de la técnica descrita en el documento JPH-03-243623A, se volatiliza la diamina a partir del sistema de reacción, y se pierde el equilibrio molar entre la diamina y el ácido dicarboxílico incluido en la sal de nailon. Por consiguiente, la resina de poliamida obtenida no logra la consecuencia de un peso molecular elevado, y resulta inapropiada para su uso.

30 Sumario de la invención

Problema técnico

40 A la vista de dicho problema que se ha descrito anteriormente, el problema a solucionar por medio de la presente invención consiste en proporcionar un método capaz de producir una resina de poliamida, reduciendo la aparición de sub-productos que tienen un peso molecular elevado.

45 Solución al problema

Los presentes inventores realizaron un estudio diligente con el fin de solucionar dicho problema. Por consiguiente, los presentes inventores han alcanzado la presente invención por medio del descubrimiento de que por medio de la polimerización de una sal de nailon al tiempo que se calienta la misma a presión normal, permitiendo mientras que el vapor de agua se encuentre presente en el sistema de reacción de polimerización y simultáneamente destilando agua fuera del sistema del reacción, se reduce el tiempo de polimerización para reducir los sub-productos, y adicionalmente se obtiene una resina de poliamida que tiene un peso molecular elevado.

50 Específicamente, el objetivo de la presente invención es como se muestra a continuación.

55 (1) Un método para producir una resina de poliamida formada por un componente de ácido dicarboxílico y un componente de diamina y opcionalmente que tiene una proporción de polimerización de lactamas de un 30 % en moles o menos, con respecto a la cantidad total de componente de ácido dicarboxílico y componente de diamina, en el que la sal de nailon obtenida a partir del ácido dicarboxílico y la diamina que tiene un punto de ebullición mayor de 100 °C se calienta a presión normal al tiempo que se permite que el vapor de agua se encuentre presente en el sistema de reacción, se destila una parte del agua fuera del sistema de reacción, y se somete a reflujos la otra parte del agua en el sistema de reacción, y como diamina, se usa al menos uno de 1,10-diaminododecano, 1,11-diaminoundecano y 1,12-diaminododecano.

60 (2) El método de producción de una resina de poliamida de acuerdo con (1), en el que al comienzo del calentamiento, se permite que de 0,5 a 10 partes en masa de agua, con respecto a 100 partes en masa de sal de nailon, estén presentes de antemano en el sistema de reacción.

(3) El método para producir la resina de poliamida de acuerdo con (1), en el que al comienzo del calentamiento, se hace fluir vapor de agua en el sistema de reacción.

(4) El método de producción de una resina de poliamida de acuerdo con una cualquiera de (1) a (3), en el que durante el calentamiento, la diamina no se destila fuera del sistema de reacción.

5

Efectos ventajosos de la invención

De acuerdo con el método de producción de la presente invención, en comparación con el caso en el que la sal de nailon se polimeriza en condiciones presurizadas, se reduce el tiempo de polimerización por medio de polimerización de la sal de nailon a presión normal, y se puede obtener una resina de poliamida que tiene una cantidad menor de triamina, un sub-producto, concretamente, una resina de poliamida en la que se evita la formación de gel. Adicionalmente, debido a la realización de la polimerización a presión normal, no se requiere el aparato de tipo polimerización, y el coste de introducción del aparato de tipo polimerización y el coste de operación y mantenimiento del aparato se reducen.

15

Adicionalmente, debido a que la polimerización se lleva a cabo usando una diamina que tiene un punto de ebullición que supera 100 °C mientras que se permite que el vapor de agua esté presente en el sistema de reacción, se puede evitar la destilación de la diamina incluida en la sal de nailon fuera del sistema de reacción durante la reacción de polimerización. Por consiguiente, el equilibrio molar entre ácido dicarboxílico y la diamina incluida en la sal de nailon se puede mantener, y además se puede obtener una resina de poliamida que tiene un peso molecular elevado.

20

También, en el caso de realizar la polimerización mientras se está produciendo la destilación de agua fuera del sistema de reacción mientras se somete el agua a reflujo en el sistema de reacción, se puede evitar más la descomposición de la reacción de la resina de poliamida producida para generar el ácido dicarboxílico y la diamina, y además se puede favorecer más la reacción de polimerización para producir la resina de poliamida.

25

Descripción de las realizaciones

A continuación, la presente invención se describe con detalle. En el método de producción de resina de poliamida de la presente invención, se calienta una sal de nailon obtenida a partir de un ácido dicarboxílico y una diamina que tiene un punto de ebullición que supera 100 °C a presión normal mientras se permite que el vapor de agua esté presente en el sistema de reacción.

30

Los ejemplos del ácido dicarboxílico para obtener la sal de nailon usada en el método de producción de la presente invención incluyen ácidos dicarboxílicos alifáticos, ácidos dicarboxílicos alicíclicos y ácidos dicarboxílicos aromáticos. Los ejemplos del ácido dicarboxílico alifático incluyen: ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido undecanoico y ácido dodecanoico. Los ejemplos del ácido dicarboxílico alicíclico incluyen ácido ciclohexanodicarboxílico. Los ejemplos de ácido dicarboxílico aromático incluyen ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico y ácido naftalendicarboxílico. Entre estos, desde el punto de vista de versatilidad, se prefieren ácido tereftálico, ácido isoftálico y ácido adípico como ácido dicarboxílico.

35

40

En la sal de nailon, la proporción de la cantidad total de ácido tereftálico, ácido isoftálico y ácido adípico en relación con la cantidad total de componente de ácido dicarboxílico es preferentemente de un 70 % en moles o más y más preferentemente de un 90 % en moles o más.

45

Se requiere que la diamina para la obtención de la sal de nailon usada en el método de producción descrito en la presente solicitud sea una diamina que tiene un punto de ebullición mayor de 100 °C, es preferentemente una diamina que tiene un punto de ebullición mayor de 150 °C y más preferentemente una diamina que tiene un punto de ebullición mayor de 200 °C. El uso de la diamina que tiene un punto de ebullición mayor de 100 °C excluye, durante la reacción para polimerizar la sal de nailon, la destilación de la diamina fuera del sistema de reacción como resultado de la volatilización de la diamina en preferencia a agua, y también excluye la pérdida del equilibrio molar entre el ácido dicarboxílico y la diamina. Por consiguiente, la resina de poliamida permitió lograr un peso molecular elevado. Cuanto mayor es la diferencia en el punto de ebullición entre el agua y la diamina (concretamente, cuanto mayor es el punto de ebullición de la diamina), más se evita la destilación de únicamente la diamina fuera del sistema de reacción, y además únicamente se puede destilar agua de forma sencilla fuera del sistema de reacción.

50

55

Los ejemplos de diamina que tiene un punto de ebullición mayor de 100 °C incluyen los siguiente: 1,2-diaminoetano (punto de ebullición: 117 °C), 1,3-diaminopropano (punto de ebullición: 140 °C), 1,4-diaminobutano (punto de ebullición: 159 °C), 1,5-diaminopentano (punto de ebullición: 179 °C), 1,6-diaminohexano (punto de ebullición: 204 °C), 1,7-diaminoheptano (punto de ebullición: 224 °C), 1,8-diaminooctano (punto de ebullición: 240 °C), 1,9-diaminononano (punto de ebullición: 258 °C), 1,10-diaminododecano (punto de ebullición: 271 °C), 1,11-diaminoundecano (punto de ebullición: 282 °C), 1,12-diaminododecano (punto de ebullición: 304 °C), 1,4-ciclohexano-p-fenilendiamina (punto de ebullición: 267 °C), p-xililendiamina (punto de ebullición: 262 °C), y m-xililendiamina (punto de ebullición: 248 °C). Entre estos, desde el punto de vista de aumentar la diferencia del punto

60

65

de ebullición entre agua y la diamina, se prefieren 1,10-diaminododecano, 1,11-diaminoundecano y 1,12-diaminododecano.

5 Por tanto, de acuerdo con la presente invención, como diamina para la obtención de la sal de nailon en el método de producción de la presente invención, se usa al menos una seleccionada entre 1,10-diaminododecano, 1,11-diaminoundecano y 1,12-diaminododecano.

10 Los ejemplos de resina de poliamida obtenida por medio de combinación de dichos monómeros (un ácido dicarboxílico y una diamina) como se ha descrito anteriormente incluyen poliamida 6T, poliamida 9T, poliamida 10T, poliamida 61, poliamida 91, poliamida 101, poliamida 46, poliamida 66 y poliamida 610. En este caso, T representa ácido tereftálico, e I representa ácido isoftálico.

15 El método para la obtención de la sal de nailon a partir de un ácido dicarboxílico y una diamina no está particularmente limitado, y se pueden adoptar los métodos conocidos hasta la fecha para la obtención de dicha sal de nailon. Por ejemplo, se puede citar un método de líquidos y un método de sólidos.

20 El método de solución acuosa es un método para la obtención de una sal de nailon por medio de la preparación de una solución acuosa que incluye un ácido dicarboxílico, una diamina y agua, permitiendo que el ácido dicarboxílico y la diamina reaccionen uno con el otro en la solución acuosa, y después enfriando la solución acuosa. Este método es uno de los métodos más comunes para obtener una sal de nailon.

25 La cantidad de agua usada en el método de solución acuosa no está particularmente limitada; no obstante, desde el punto de vista de productividad, la cantidad de agua usada en el método de solución acuosa es preferentemente de 5000 partes en masa o menos y más preferentemente de 900 partes en masa o menos con relación a 100 partes en masa de la cantidad total del ácido dicarboxílico y la diamina.

30 Adicionalmente, desde el punto de vista de la solubilidad de la sal de nailon, la temperatura de reacción en el método de solución acuosa es preferentemente de 80 a 100 °C y más preferentemente de 90 a 100 °C. El tiempo de reacción del método de solución acuosa se puede ajustar en un tiempo en el que se prepare una solución acuosa uniforme; no obstante, el tiempo de reacción es preferentemente de 0,1 a 3 horas y más preferentemente de 0,1 a 2 horas, desde el momento en el que se alcanza la temperatura de reacción.

35 En el método de solución acuosa, por medio de enfriamiento de la solución acuosa tras la reacción, se puede precipitar la sal de nailon en la solución acuosa y, de este modo, se puede obtener la sal de nailon.

El método de líquidos es un método para producir una sal de nailon mediante preparación de una mezcla de líquidos por medio de mezcla de un ácido dicarboxílico y una diamina y produciendo la sal de nailon a partir de la mezcla de líquidos.

40 En el método de líquidos, en primer lugar, a una temperatura igual o mayor que el punto de fusión de la diamina, el ácido dicarboxílico y la diamina se mezclan para dar lugar a una mezcla líquida. En este caso, ajustando la temperatura de mezcla en un valor igual o mayor que el punto de fusión de la diamina, se dispersa el ácido dicarboxílico en la diamina como disolvente en la mezcla líquida, o alternativamente, tiene lugar un estado en el que el ácido dicarboxílico y la diamina se mezclan en forma líquida uno con el otro.

45 El tiempo de mezcla en el método de líquido es preferentemente de 0,1 a 2 horas y más preferentemente de 0,1 a 1,0 horas a partir del momento en el que se alcanza la temperatura de reacción.

50 Agitando la mezcla de líquidos obtenida a una temperatura menor que el punto de fusión de la resina de poliamida producida, se permite que el ácido dicarboxílico y la diamina reaccionen uno con el otro y, de este modo, se obtiene la sal de nailon.

55 De manera deseable, la temperatura de reacción en el método de líquidos se ajusta en un valor bajo para evitar la polimerización posterior de la sal producida, preferentemente se ajusta en un valor menor que el punto de fusión de la resina de poliamida producida y más preferentemente en 270 °C o menos.

60 Desde el punto de vista de llevar a cabo la producción de la sal de forma suficiente, se ajusta preferentemente el tiempo de reacción en el método de líquidos en 0,1 a 10 horas y más preferentemente en 0,1 a 5 horas desde el momento en el que se alcanza la temperatura de reacción. Dicha reacción como se ha descrito anteriormente se puede llevar a cabo en condiciones de presión normal o en condiciones presurizadas.

65 En el método de solución acuosa o en el método de líquidos, la sal de nailon se puede polimerizar en una condición que contiene agua, o en una condición que está en forma de polvo seco. Los ejemplos del método para secar y someter a formación de polvo la sal de nailon que contiene agua incluyen un método de secado que usa un secador de vacío y un método de secado por pulverización.

En el método de solución acuosa o en el método de líquidos, la sal de nailon que mantiene la condición de estar en forma de polvo se puede obtener por medio de trituración de la sal de nailon producida. En la sal de nailon que mantiene la condición de estar en forma de polvo, también se pueden incluir los polímeros inferiores producidos por medio de polimerización de una fracción de la sal de nailon.

5 El método de sólidos es un método para producir una sal de nailon por medio de adición de diamina en determinada proporción al polvo de ácido dicarboxílico caliente y, de este modo, permitiendo que el ácido dicarboxílico y la diamina reaccionen uno con el otro al tiempo que se mantiene la condición de forma de polvo del ácido dicarboxílico.

10 Desde el punto de vista de mantener la condición de forma de polvo, la temperatura de calentamiento del ácido dicarboxílico en el método de sólidos se ajusta preferentemente en un valor igual o mayor que el punto de fusión de la diamina e igual o menor que el punto de fusión del ácido dicarboxílico. Desde el punto de vista de mantener la condición de forma de polvo del ácido dicarboxílico, el tiempo de reacción en el método de sólidos se fija preferentemente en 0 a 6 horas y más preferentemente se fija en 0,25 a 3 horas, a partir de completar la adición de la diamina.

15 El método de adición de la diamina en el método de sólidos no está particularmente limitado con tal de que el método de adición permita que el ácido dicarboxílico mantenga la condición de estar en forma de polvo. Entre los métodos de adición, desde el punto de vista de evitar la aglomeración de la sal de nailon obtenida y, de este modo, llevar a cabo de forma eficaz la reacción de formación de la sal de nailon, al tiempo que el ácido dicarboxílico mantiene la condición de estar en forma de polvo, por ejemplo, se prefieren los siguientes métodos: un método en el que se añade la diamina de forma continua por medio del uso, por ejemplo, de un dispositivo de alimentación, o un método en el que se añade la diamina de forma intermitente (un método de repetición de la adición de forma periódica) de manera dividida en una duración de tiempo apropiada (por ejemplo, en un tiempo, en 1/10 o 1/100 de la cantidad total de la diamina objeto de adición). Alternativamente, también se puede adoptar el método basado en una combinación de los métodos anteriores. El dispositivo de alimentación no está particularmente limitado, y por tanto se pueden usar los dispositivos de alimentación conocidos hasta la fecha.

20 En el método de producción de la resina de poliamida de la presente invención, se requiere el calentamiento de dicha sal de nailon como se ha descrito anteriormente a presión normal al tiempo que se permite que el vapor de agua esté presente en el sistema de reacción. Debido a que el punto de ebullición de la diamina incluida en la sal de nailon supera 100 °C, cuando se calienta el sistema de reacción, se gasifica el agua en preferencia a la diamina, y la diamina no se destila fuera del sistema de reacción. La presencia de vapor de agua en el sistema de reacción permite que la diamina volatilizada se someta a reflujo con el vapor de agua, y además la diamina no se destile fuera del sistema de reacción. Por consiguiente, no se pierde el equilibrio molar entre el ácido dicarboxílico y la diamina incluida en la sal de nailon, y de este modo se permite que la sal de nailon logre de forma sencilla un peso molecular elevado. "Presión normal" tal y como se hace referencia en la presente memoria, significa que la presión en el interior del recipiente de reacción es sustancialmente la misma que la presión atmosférica en el entorno en el que se coloca el recipiente de reacción, y específicamente significa que [(presión atmosférica) - (presión dentro del recipiente de reacción)] es aproximadamente $\pm 0,01$ MPa.

25 Los ejemplos del método para permitir que el vapor de agua esté presente en el sistema de reacción incluyen los métodos siguientes: un método en el que se permite que el vapor de agua esté presente, por ejemplo, de antemano, añadiendo agua al recipiente de reacción antes de calentamiento; y un método en el que el vapor de agua se hace fluir directamente en el sistema de reacción antes del comienzo del calentamiento. Estos métodos también se pueden usar en combinación. La adopción de estos métodos permite que el vapor de agua esté presente en el sistema de reacción a partir de un instante inmediatamente posterior al comienzo del calentamiento, y por consiguiente, cuando se calienta la sal de nailon, se puede evitar la destilación de la diamina aislada a partir de la sal de nailon fuera del sistema de reacción, y además se puede producir una resina de poliamida que tiene un peso molecular elevado. La aparición o no aparición de destilación de la diamina fuera del sistema de reacción se puede verificar por comparación de las relaciones molares entre ácido dicarboxílico y la diamina en la resina de poliamida obtenida. En la presente invención, cuando la relación molar anterior en la resina de poliamida es de 50/50 a 55/45, se asume que el equilibrio molar se mantiene.

30 En el caso de añadir agua de antemano al recipiente de reacción antes de calentamiento, la cantidad de adición de agua es preferentemente de 0,5 a 10 partes en masa y más preferentemente de 0,5 a 5 partes en masa con relación a 100 partes en masa de la sal de nailon. La cantidad de adición de agua ajustada para que esté dentro del intervalo de 0,5 a 10 partes en masa permite la supresión del subproducto de triamina mientras que la volatilización de la diamina se suprime de forma eficaz. Cuando la adición de agua es menor de 0,5 partes en masa, inmediatamente después de calentamiento, la cantidad de vapor de agua en el sistema de reacción es pequeña y por consiguiente la diamina en ocasiones se destila fuera del sistema de reacción. Por otra parte, cuando la cantidad de agua excede 10 partes en masa, la sal de nailon se disuelve parcialmente en agua y la triamina tiende a generarse como subproducto cuando se polimeriza la sal de nailon.

35 En el caso de que el vapor de agua se haga fluir directamente en el sistema de reacción antes del comienzo del calentamiento, el caudal de vapor de agua es diferente dependiendo de la capacidad interna del recipiente de

reacción; por ejemplo, cuando la capacidad interna es de aproximadamente 30 l, el caudal de agua es preferentemente de 0,1 a 1,0 g/min y más preferentemente de 0,3 a 0,8 g/min.

5 En el método de producción de la presente invención, se produce agua a medida que avanza la polimerización, y la cantidad producida de agua aumenta o disminuye dependiendo del transcurso de la reacción de polimerización. En la presente invención, en la primera mitad de la polimerización en la que la posibilidad de volatilización de la diamina es elevada, la fracción molar de vapor de agua en la atmósfera del interior del recipiente de reacción es preferentemente de un 10 % o más y más preferentemente de un 20 a un 90 %. En este caso, la primera mitad de la polimerización significa el intervalo de tiempo en el que el porcentaje de reacción terminal es de aproximadamente
10 un 85 % o menos. La fracción molar de vapor de agua procede, como se describe posteriormente, de la cantidad molar de agua y la cantidad molar del gas inerte destilado por tiempo unitario. Ajustando la fracción molar de vapor de agua en un 10 % o más, incluso cuando se gasifica la diamina en el sistema de reacción, la diamina se somete a reflujo junto con agua, y además sin destilar la diamina fuera del sistema de reacción, únicamente se puede destilar
15 agua fuera del sistema de reacción. Por otra parte, en caso de no introducir gas inerte, la proporción de agua se hace de 100 %, pero cuando la cantidad de destilación de agua aumenta a medida que transcurre la polimerización, existe la posibilidad de que se mezcle aire externo en el sistema de reacción.

20 Con el fin de controlar la fracción molar de vapor de agua en el recipiente de reacción para que esté dentro del intervalo anterior, el agua producida por la reacción de polimerización se destila preferentemente de forma parcial fuera del sistema de reacción al tiempo que el agua se somete a reflujo. En el caso de que no se lleve a cabo reflujo alguno, incluso cuando se añade agua de antemano al recipiente de reacción antes del calentamiento, el vapor de agua del recipiente de reacción se destila por completo dependiendo del tamaño del recipiente de reacción o del caudal de gas inerte, en ocasiones no está presente agua de forma sustancial en el recipiente de reacción al comienzo de la polimerización, y en tal caso, la destilación de la diamina no se puede suprimir. Con el fin de destilar
25 una fracción de agua fuera del sistema de reacción al tiempo que se somete el agua a reflujo, por ejemplo, se puede proporcionar un aparato de reflujo al recipiente de reacción tal como un tubo de reflujo o una torre de reflujo. En tal caso, por ejemplo, la longitud, el corte transversal o la temperatura del aparato de reflujo se pueden escoger de forma apropiada.

30 Por ejemplo, la longitud del aparato de reflujo, la forma del corte transversal del aparato de reflujo y la temperatura del aparato de reflujo de la presente invención no están particularmente limitados, y se pueden escoger de forma apropiada a partir de los opcionales.

35 La temperatura de polimerización es preferentemente de 180 a 320 °C y más preferentemente de 200 a 270 °C. La temperatura de polimerización ajustada a 180 ° a 320 °C permite un progreso eficaz de la reacción de polimerización, al tiempo que se suprime la reacción secundaria que generar el sub-producto tal como triamina y la degradación del polímero. Específicamente, cuando la temperatura de polimerización es menor de 180 °C, la tasa de polimerización en ocasiones se vuelve demasiado lenta. Por otra parte, cuando la temperatura de polimerización supera 320 °C, los efectos de la reacción secundaria se desarrollan para aumentar la cantidad de triamina y para dar
40 como resultado una resina de poliamida, por ejemplo, abundante en gel.

45 El tiempo de polimerización es preferentemente de 0,5 a 72 horas y más preferentemente de 1 a 36 horas. Cuando el tiempo de polimerización es menor de 0,5 horas, la reacción de polimerización en ocasiones se vuelve insuficiente. Por otra parte, cuando el tiempo de polimerización supera 72 horas, la cantidad de triamina, un sub-producto, aumenta tal y como se ha descrito anteriormente, y se obtiene en ocasiones la resina de poliamida, por ejemplo, abundante en gel.

50 En el método de producción de la presente invención, como se ha descrito anteriormente, se destila agua fuera del sistema de reacción desde el comienzo hasta el final de la polimerización. En este caso, la reacción de hidrólisis de la resina de poliamida producida se suprime, y la producción de la resina de poliamida se favorece. Por consiguiente, el tiempo de polimerización se reduce, la cantidad de triamina, un sub-producto, se suprime en la resina de poliamida, y la aparición de, por ejemplo, gel se puede suprimir. Más específicamente, la resina de poliamida obtenida por medio del método de producción de la presente invención permite que la cantidad de triamina en la resina de poliamida sea tan pequeña como un 0,3 % en moles o menos en relación con la cantidad de diamina.
55

60 En el método de producción de la presente invención, con el fin de evitar la degradación de los contenidos del recipiente de reacción debido a la mezcla del oxígeno fuera del sistema de reacción, es preferible preparar un gas inerte para que fluya en el recipiente de reacción. No obstante, cuando el caudal de gas inerte es demasiado grande, en ocasiones el agua no se somete a reflujo, y además, es preferible regular de forma apropiada el caudal del gas inerte de acuerdo con el transcurso de la reacción.

65 El caudal de gas inerte en el recipiente de reacción es preferentemente de 0,01 a 1 l/min, desde el punto de vista de mantener la atmósfera de vapor de agua. Cuando el porcentaje de reacción terminal alcanza un 85 a un 99 %, la generación de agua debido a la reacción de polimerización se vuelve pequeña. En tal caso, el caudal de gas inerte en el recipiente de reacción se puede modificar de 0,01 a 10 l/min. El caudal de gas inerte es un valor a 25 °C y presión normal.

En el método de producción de la resina de poliamida de la presente invención, se puede adoptar cualquier método de polimerización en masa fundida y método de polimerización en fase sólida con el fin de polimerizar la sal de nailon. En el caso del método de polimerización en fase sólida, la sal de nailon se prepara para que tenga una forma granular o una forma de polvo, desde el punto de vista de favorecer el transcurso de la polimerización.

En el método de producción de la presente invención, preferentemente se usa un catalizador desde el punto de vista de mejorar la velocidad de polimerización. Los ejemplos de dicho catalizador incluyen ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido hidrofosforoso y las sales de éstos. Estos catalizadores se pueden usar cada uno solo o en combinaciones de dos o más de ellos. La cantidad usada del catalizador puede ser del orden de una cantidad usada en la polimerización normal de nailon, y es preferentemente de un 2 % en moles o menos, en relación con el número total de moles de ácido dicarboxílico y la diamina.

En el método de producción de la presente invención, también se puede usar un agente de bloqueo terminal, por ejemplo, con el fin de regular el grado de polimerización, y suprimir la descomposición o la coloración. Los ejemplos de agente de bloqueo terminal incluyen ácidos monocarboxílicos o monoamina. Los ejemplos de ácido monocarboxílico incluyen ácido acético, ácido laurico y ácido benzoico; los ejemplos de monoamina incluyen octilamina, ciclohexilamina y anilina. Estas se pueden usar solas o en combinación de dos o más de ellas. La cantidad de adición del agente de bloqueo terminal puede ser del orden de una cantidad usada en polimerización normal de nailon, y es preferentemente de un 5 % en moles o menos en relación con el número total de moles de ácido dicarboxílico y la diamina.

La viscosidad relativa de la resina de poliamida producida por medio del uso del método de producción de la presente invención se ajusta de forma apropiada de acuerdo con la finalidad pretendida; cuando se pretende obtener una poliamida fácil de procesar en molde, se ajusta preferentemente la viscosidad relativa en 1,8 o más preferentemente se ajusta en 2,0 o más.

La resina de poliamida obtenida por medio del método de producción de la presente invención, los aditivos tales como un antioxidante, un agente antiestático, un retardador de llama, y coadyuvante de retardador de llama, un estabilizador térmico, un agente de refuerzo fibroso, una carga y un pigmento también se pueden añadir. Los ejemplos de agente de refuerzo fibroso incluyen fibra de vidrio y una fibra de carbono. Los ejemplos de carga incluyen talco, minerales de arcilla de hinchamiento, sílice, alúmina, perlas de vidrio y grafito. Los ejemplos de pigmento incluyen óxido de titanio y negro de carbono.

En el método de producción de la presente invención, si fuese necesario, se pueden copolimerizar lactamas tales como caprolactama con la resina de poliamida. En el caso de copolimerizar lactamas, la proporción de copolimerización de las lactamas es preferentemente de un 30 % en moles o menos, y más preferentemente de un 20 % en moles o menos, con relación a la cantidad total del ácido dicarboxílico y la diamina. Con el fin de copolimerizar las lactamas, por ejemplo, se adopta una técnica para copolimerizar una vez que se han añadido las lactamas a la sal de nailon.

La resina de poliamida obtenida por medio del método de producción de la presente invención se puede procesar para dar lugar a diversos artículos moldeados, película, lámina y fibra, por medio de métodos de moldeo conocidos hasta la fecha tales como moldeo por inyección, moldeo por extrusión y moldeo por soplado, por medio de métodos de formación de película conocidos hasta ahora y métodos de hilado.

Estos artículos moldeados, película y fibra se pueden usar preferentemente en diversas aplicaciones, tales como materiales industriales y materiales de ingeniería tales como componentes eléctricos-electrónicos, componentes de automóvil y componentes para máquinas de negocio o artículos domésticos.

Ejemplos

A continuación, se describe más específicamente la presente invención con referencia a los Ejemplos. La presente invención no se limita a los siguientes Ejemplos.

Los materiales de partida usados en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos son como se muestra a continuación.

(1) Ácidos dicarboxílicos

Ácido tereftálico (polvo que tiene un tamaño medio de partícula en volumen de 80 μm)

Ácido isoftálico (polvo que tiene un tamaño medio de partícula en volumen de 100 μm)

(2) Diaminas

1,9-diaminononano (punto de ebullición: 258 °C)

1,10-diaminodecano (punto de ebullición: 271 °C)

1,12-diaminododecano (punto de ebullición: 304 °C)

(3) Sal de AH

Sal de nailon que incluye cantidades equimolares de ácido adípico y 1,6-diaminohexano.

5 (4) Otros aditivos

Hipofosfito de sodio monohidratado
Ácido benzoico

10 Los métodos de evaluación usados en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos son los siguientes.

(1) Fracción molar de vapor de agua en el recipiente de reacción

15 La fracción molar de vapor de agua en el recipiente de reacción procede de la cantidad molar de agua y la cantidad de gas inerte destilada por tiempo unitario sobre la base de la siguiente fórmula.

Fracción molar de vapor de agua en el recipiente de reacción = $100 \times A/(A+B)$

20 A: la cantidad (mol) de agua destilada por tiempo unitario
B: la cantidad (mol) de gas inerte introducido por tiempo unitario

La cantidad destilada de agua se determinó a partir del agua obtenida por medio de recondensación con un condensador del vapor de agua descargado del recipiente de reacción. La cantidad del gas inerte se determinó a partir del caudal del gas inerte.

25 (2) Viscosidad relativa

30 La resina de poliamida se disolvió en ácido sulfúrico (concentración: un 96 % en masa) en forma de disolvente, para preparar una solución de muestra que tiene una concentración de 1 g/dl. Sucesivamente, por medio del uso de un viscosímetro de Ubbelohde, el tiempo de caída de la solución de muestra y el tiempo de caída del disolvente se midieron a una temperatura de 25 °C. Después, por medio del uso de la siguiente fórmula, se determinó la viscosidad relativa. Viscosidad Relativa = (tiempo de caída de la solución de muestra)/(tiempo de caída de disolvente solo).

35 (3) Punto de fusión

40 Por medio del uso de un calorímetro de barrido diferencial (DSC-7, fabricado por Perkin-Elmer Corp.), se aumentó la temperatura de 10 mg de resina de poliamida desde temperatura normal hasta 350 °C a una tasa de 20 °C/min, y se mantuvo a 350 °C durante 5 minutos. Posteriormente, se enfrió la resina de poliamida a 25 °C a una tasa de 500 °C/min, se mantuvo a 25 °C durante 5 minutos, y después se aumentó la temperatura hasta 400 °C a una tasa de 20 °C/min. Se tomó la temperatura correspondiente a la parte superior del pico debido a la fusión de la curva obtenida en el momento del segundo aumento de temperatura como la temperatura del punto de fusión.

45 (4) Cantidad de triamina de la resina de poliamida

50 Se añadieron 3 ml de ácido bromhídrico (concentración: un 47 % en masa) a 10 mg de resina de poliamida y se calentó a 130 °C durante 16 horas, y después se permitió el enfriamiento de la solución resultante hasta temperatura ambiente. A la solución, se añadieron 5 ml de solución acuosa de hidróxido de sodio (concentración: 20 % en masa) para alcalinizar la solución de muestra. Después, se transfirió la solución de muestra a un embudo de separación, se añadieron 8 ml de cloroformo a la solución de muestra, se agitó la solución de muestra y después se permitió el reposo, y después se recogió la fase de cloroformo y se concentró. A la solución concentrada de cloroformo, se añadieron 1,5 ml de cloroformo, y se filtró la solución resultante con un filtro de membrana y se usó el filtrado resultante como muestra de medición. Se analizó la muestra de medición con un cromatógrafo de gases (nombre comercial: Agilent 6890 N, fabricado por Agilent Technologies, Inc.) equipado con un espectrómetro de masa.

55 Específicamente, por medio del uso de curvas de calibración preparadas usando la diamina y triamina como muestras convencionales, la diamina y triamina de la resina de poliamida se determinaron de forma cuantitativa, y de este modo se obtuvo la relación molar de triamina con respecto a diamina. Como sustancia convencional de diamina, se usó la diamina empleada en la polimerización. Como sustancia convencional de triamina, se usó el compuesto de triamina que se obtuvo permitiendo que la diamina usada para la polimerización reaccionara por medio de calentamiento bajo agitación de la diamina usada para la polimerización, usando óxido de paladio como catalizador, en un autoclave a 240 °C durante 3 horas.

(5) Tamaño medio de partícula en volumen de polvo

65 El tamaño medio de partícula en volumen de un polvo se midió por medio del uso de difracción láser/analizador de distribución de tamaño de partícula por dispersión (LA920, fabricado por Horiba, Ltd.).

(6) Relación molar entre ácido dicarboxílico y diamina, y porcentaje de reacción terminal

Se sometió la resina de poliamida a un análisis de RMN-¹H por medio del uso de un aparato de resonancia magnética nuclear de alta resolución (ECA500 RMN, fabricado por JEOL, Ltd.) y se determinaron la relación molar entre el ácido dicarboxílico y la diamina, y la proporción de los terminales, de los terminales completos, que se convierten en enlaces de amida debido a la reacción. Las condiciones de análisis fueron las siguientes.

Resolución: 500 MHz
Disolvente: ácido trifluoroacético deuterado
Temperatura: 25 °C

Ejemplo 1 (No forma parte de la presente invención)

[Polimerización]

Se alimentaron 10,0 kg de sal de AH y 200 g de agua en un recipiente de reacción equipado con un doble álabe helicoidal, que tenía una capacidad interna de 30 l, y se polimerizaron en masa fundida a 275 °C durante 2 horas. La polimerización se llevó a cabo a presión normal, al tiempo que se hizo fluir nitrógeno con un caudal de 4 l/min, y se provocó el relujo de agua en el interior del sistema de reacción, en el que el agua se destiló fuera del sistema de reacción. El recipiente de reacción usado se equipó con un condensador de 8 cm de diámetro interno y 35 cm de altura, y la temperatura del interior del condensador se controló hasta 80 °C a 85 °C. Durante la polimerización, la concentración molar de vapor de agua en el recipiente de reacción se mantuvo en un 60 a un 90 %.

Tras el transcurso de la polimerización, se verificó que el porcentaje de reacción terminal fue de un 95 %, se modificó el caudal de nitrógeno hasta 20 l/min, se llevó a cabo la polimerización de forma adicional durante 1 hora, y de este modo se obtuvo una resina de poliamida (poliamida 66). Se sometió a extrusión la resina de poliamida a partir del recipiente de reacción con presión de nitrógeno, y se sometió a formación de microgránulos usando un cortador de hebras.

En la poliamida 66 obtenida, la relación molar entre ácido adípico y 1,6-diaminohexano fue de 50/50.

Ejemplo 2

[Preparación de sal de nailon (método de solución acuosa)]

A presión normal, a 97 °C, se permitió la reacción de 1473 g de ácido tereftálico, 1527 g de 1,10-diaminodecano (ácido tereftálico:1,10-diaminodecano = 50:50 (relación molar)) y 100 kg de agua, uno con el otro, durante 1 hora. Posteriormente, se enfrió la solución de reacción hasta 25 °C para precipitar la sal de nailon; la sal de nailon precipitada se secó a vacío a 120 °C durante 12 horas para dar lugar a un polvo de la sal de nailon.

[Polimerización]

Se alimentaron 2850 g de sal de nailon como se ha descrito anteriormente, 0,89 g de hipofosfito de sodio monohidratado, 10,28 g de ácido benzoico y 100 g de agua en un recipiente de reacción equipado con un doble álabe helicoidal, que tenía una capacidad interna de 8 l, y la mezcla resultante se sometió a polimerización en fase sólida a 240 °C durante 5 horas. La polimerización se llevó a cabo a presión normal, al tiempo que se hizo fluir nitrógeno con un caudal de 2 l/min, y se destiló agua fuera del sistema de reacción a reflujo. El recipiente de reacción usado se equipó con un condensador de 4 cm de diámetro interno y 10 cm de altura, y la temperatura del interior del condensador se controló hasta 80 °C a 85 °C.

Tras el transcurso de la polimerización, se verificó que el porcentaje de reacción terminal fue de un 99 %, no se modificó el nitrógeno, se llevó a cabo la polimerización de forma adicional durante 2 horas, y de este modo se obtuvo un polvo de resina de poliamida (poliamida 10T). En la poliamida 10T obtenida, la relación molar entre ácido tereftálico y 1,10-diaminohexano fue de 50/50.

Ejemplo 3

[Preparación de sal de nailon (método de sólidos)]

Se alimentaron 982 g de ácido tereftálico a un recipiente de reacción equipado con un doble álabe de agitación de tipo helicoidal, que tenía una capacidad interna de 8 l, y se calentó hasta 165 °C bajo sellado con nitrógeno al tiempo que se agitaba a un número de rotaciones de 60 rpm. Posteriormente, al tiempo que se mantuvo la temperatura en 165 °C, se añadieron 1018 g de 1,10-diaminodecano cada 5 minutos al polvo de ácido tereftálico, 36 veces por separado, en una cantidad de 28,3 g (un 2,8 % en masa de la cantidad total de la diamina) de una vez (ácido tereftálico:1,10-diaminodecano = 50:50 (relación molar)). La agitación se continuó a 165 °C durante 1 hora de formación adicional, y de este modo se obtuvo un polvo de sal de nailon.

[Polimerización]

El interior del recipiente de reacción que contenía el polvo de sal de nailon se enfrió hasta 40 °C y se añadieron 40 g de agua al recipiente de reacción. Posteriormente, se calentó la mezcla resultante, y se sometió la sal de nailon a polimerización en fase sólida a 240 °C durante 5 horas. La polimerización se llevó a cabo a presión normal al tiempo que se hizo fluir nitrógeno con un caudal de 2 l/min, y se destiló agua fuera del sistema de reacción a reflujo. El recipiente de reacción usado se equipó con un condensador de 4 cm de diámetro interno y 10 cm de altura, y la temperatura del interior del condensador se controló hasta 80 °C a 85 °C. Tras el transcurso de la polimerización, se verificó que el porcentaje de reacción terminal fue de un 99 %, la polimerización se llevó a cabo de forma adicional durante 2 horas, y de este modo se obtuvo un polvo de resina de poliamida (poliamida 10T).

Ejemplos 4 a 8

En cada uno de los Ejemplos 4 a 8, se obtuvo una resina de poliamida (poliamida 10T) por medio de preparación de una sal de nailon y posteriormente polimerización de la sal de nailon de la misma manera que en el Ejemplo 3, exceptuando que la cantidad de agua añadida en la etapa de polimerización se modificó como se muestra en la Tabla 1.

Ejemplo 9

[Preparación de sal de nailon (método de sólidos)]

Se preparó una sal de nailon llevando a cabo las mismas operaciones que en la preparación de la sal de nailon del Ejemplo 3.

[Polimerización]

Al tiempo que se insuflaba nitrógeno a un caudal de 2 l/min y vapor de agua saturado a 0,7 MPa a un caudal de 0,5 g/min en el recipiente de reacción que contenía la sal de nailon, se aumentó la temperatura del interior del recipiente de reacción hasta 240 °C durante 1 hora. Una vez alcanzada la temperatura de 240 °C, al tiempo que los caudales de nitrógeno y vapor de agua se mantuvieron, se llevó a cabo la polimerización en fase sólida de la sal de nailon a 240 °C durante 3 horas.

Posteriormente, se concluyó la alimentación de vapor de agua, y se llevó a cabo la polimerización en fase sólida durante 2 horas adicionales. La polimerización se llevó a cabo a presión normal al tiempo que se destiló agua fuera del sistema de reacción a reflujo. El recipiente de reacción usado se equipó con un condensador de 4 cm de diámetro interno y 10 cm de altura, y la temperatura del interior del condensador se controló hasta 80 °C a 85 °C. Tras el transcurso de la polimerización, se verificó que el porcentaje de reacción terminal fue de un 99 %, la polimerización se llevó a cabo de forma adicional durante 2 horas, y de este modo se obtuvo un polvo de resina de poliamida (poliamida 10T).

Ejemplo 10

[Preparación de sal de nailon (método de solución acuosa)]

A presión normal, a 97 °C, se permitió la reacción de 1031 g de ácido tereftálico, 442 g de ácido isoftálico, 1527 g de 1,10-diaminodecano (ácido tereftálico:ácido isoftálico:1,10-diaminodecano = 35:15:50 (relación molar)) y 100 kg de agua, uno con el otro. Posteriormente, se enfrió la solución de reacción hasta 25 °C para precipitar la sal de nailon; la sal de nailon precipitada se secó a vacío a 120 °C durante 12 horas para dar lugar a un polvo de la sal de nailon.

[Polimerización]

Se obtuvo un polvo de resina de poliamida (poliamida 10TI) llevando a cabo las mismas operaciones que en la polimerización del Ejemplo 2.

Ejemplo 11 (no forma parte de la presente invención)

[Preparación de sal de nailon (método de sólidos)]

Se alimentaron 1024 g de ácido tereftálico a un recipiente de reacción equipado con un doble álabe de agitación de tipo helicoidal, que tenía una capacidad interna de 8 l, y se calentó hasta 160 °C bajo sellado con nitrógeno al tiempo que se agitaba a un número de rotaciones de 60 rpm. Posteriormente, al tiempo que se mantuvo la temperatura en 160 °C, se añadieron 976 g de 1,9-diaminononano cada 5 minutos al polvo de ácido tereftálico, 36 veces por separado, en una cantidad de 27,1 g (un 2,8 % en masa de la cantidad total de la diamina) de una vez (ácido tereftálico:1,9-diaminononano = 50:50 (relación molar)). La agitación se continuó a 160 °C durante 1 hora de formación adicional, y de este modo se obtuvo un polvo de sal de nailon.

[Polimerización]

La temperatura del interior del recipiente de reacción que contenía el polvo de sal de nailon se enfrió hasta 40 °C y se añadieron 40 g de agua al recipiente de reacción. Posteriormente, se calentó la mezcla resultante, y se sometió la sal de nailon a polimerización en fase sólida a 240 °C durante 5 horas. La polimerización se llevó a cabo a presión normal al tiempo que se hizo fluir nitrógeno con un caudal de 2 l/min, y se destiló agua fuera del sistema de reacción a reflujo. El recipiente de reacción usado se equipó con un condensador de 4 cm de diámetro interno y 10 cm de altura, y la temperatura del interior del condensador se controló hasta 80 °C a 85 °C. Tras el transcurso de la polimerización, se verificó que el porcentaje de reacción terminal fue de un 99 %, la polimerización se llevó a cabo de forma adicional durante 2 horas, y de este modo se obtuvo un polvo de resina de poliamida (poliamida 9T).

Ejemplo 12

[Preparación de sal de nailon (método de sólidos)]

Se alimentaron 907 g de ácido tereftálico a un recipiente de reacción equipado con un doble álabe de agitación de tipo helicoidal, que tenía una capacidad interna de 8 l, y se calentó hasta 160 °C bajo sellado con nitrógeno al tiempo que se agitaba a un número de rotaciones de 60 rpm. Posteriormente, al tiempo que se mantuvo la temperatura en 160 °C, se añadieron 1093 g de 1,12-diaminododecano cada 5 minutos al polvo de ácido tereftálico, 36 veces por separado, en una cantidad de 30,4 g (un 2,8 % en masa de la cantidad total de la diamina) de una vez (ácido tereftálico:1,12-diaminododecano = 50:50 (relación molar)). La agitación se continuó a 160 °C durante 1 hora de formación adicional, y de este modo se obtuvo un polvo de sal de nailon.

[Polimerización]

La temperatura del interior del recipiente de reacción que contenía el polvo de sal de nailon se enfrió hasta 40 °C y se añadieron 40 g de agua al recipiente de reacción. Posteriormente, se calentó la mezcla resultante, y se sometió la sal de nailon a polimerización en fase sólida a 240 °C durante 5 horas. La polimerización se llevó a cabo a presión normal al tiempo que se hizo fluir nitrógeno con un caudal de 2 l/min, y se destiló agua fuera del sistema de reacción a reflujo. El recipiente de reacción usado se equipó con un condensador de 4 cm de diámetro interno y 10 cm de altura, y la temperatura del interior del condensador se controló hasta 80 °C a 85 °C. Tras el transcurso de la polimerización, se verificó que el porcentaje de reacción terminal fue de un 99 %, la polimerización se llevó a cabo de forma adicional durante 2 horas, y de este modo se obtuvo un polvo de resina de poliamida (poliamida 12T).

Ejemplo Comparativo 1

[Polimerización]

Se añadieron 10,0 kg de sal de AH y 5,0 kg de agua a un autoclave equipado con un doble álabe, que tenía una capacidad interna de 30 l. A continuación, una vez que se hubo sustituido la atmósfera interna del autoclave por nitrógeno, se reguló la presión interna del autoclave hasta 1,5 MPa (concretamente, bajo condición presurizado) bajo sellado, y se polimerizó en masa fundida la sal de AH a 275 °C durante 3 horas.

Se hizo que el interior del autoclave recuperara la presión normal, se verificó que el porcentaje de reacción terminal fuese de un 90 %, y después, se llevó a cabo la polimerización en un flujo de gas de nitrógeno a un caudal de 20 l/min, durante 1 hora adicional para dar lugar a una resina de poliamida (poliamida 66). La resina de poliamida obtenida se sometió a extrusión a partir del autoclave con presión de nitrógeno, y se sometió a formación de microgránulos usando un cortador de hebras.

Ejemplo Comparativo 2

[Polimerización]

Se añadieron 10,0 kg de sal de nailon incluyendo cantidades equimolares de ácido adípico y 1,6-diaminohexano y 200 g de agua a un recipiente de reacción equipado con un doble álabe helicoidal, que tenía una capacidad interna de 30 l, y se polimerizó en masa fundida la sal de nailon a 275 °C durante 2 horas. Se llevó a cabo la polimerización, a presión normal al tiempo que se hizo fluir nitrógeno con un caudal de 40 l/min, sin reflujo. Tras el avance de la polimerización, se verificó que el porcentaje de reacción terminal fue de un 95 %, se llevó a cabo la polimerización durante 1 hora, y de este modo se obtuvo una resina de poliamida (poliamida 66). La resina de poliamida se sometió a extrusión a partir del recipiente de reacción con presión de nitrógeno.

Ejemplo Comparativo 3

Se obtuvo una resina de poliamida llevando a cabo las mismas operaciones que en el Ejemplo 3, exceptuando que no se añadió agua en la etapa de [polimerización].

ES 2 600 638 T3

La Tabla 1 muestra las condiciones de producción de los Ejemplos 1 a 12, y los valores de las propiedades de las resinas de poliamida obtenidas en los Ejemplos 1 a 12. La Tabla 2 muestra las condiciones de producción en los Ejemplos Comparativos 1 a 3, y los valores de las propiedades de las resinas de poliamida obtenidas en los Ejemplos Comparativas 1 a 3.

5

[Tabla 1]

		Ejemplos											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Materiales de partida		HA	DA										
		AA	TPA	TPA/TPA	TPA	TPA							
Temperatura de reacción	° C	275	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240
Presión		Presión Normal											
Cantidad de adición de agua	Partes en masa	2	3,5	2	0	0,4	12	0,5	10	-	3,5	2	2
Vapor de agua forzado a fluir	g/min	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	-	-	-
Cantidad de agua añadida o vapor de agua/volumen del recipiente de reacción	g/l	6,67	12,5	5	0	1	30	1,25	25	15	12,5	5	5
Aplicación o no aplicación de reflujio		Aplicado											
Destilación de agua fuera del sistema de reacción		Aplicado											
Caudal de gas inerte	l/min	4	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	5
Fración molar de vapor de agua en el recipiente de reacción	%	60-90	30-65	20-50	5-50	15-50	20-70	15-50	20-65	20-60	30-65	20-55	20-50
Tiempo de polimerización	h	2	5	5	5	5	5,5	5	5	5	5	5	5
Viscosidad relativa		2,55	2,78	2,50	1,95	2,26	2,46	2,31	2,48	2,57	2,66	2,41	2,47
Punto de fusión	°C	262	316	316	317	317	316	316	316	317	269	307	299
Cantidad de triamina	% en moles	0,08	0,13	0,13	0,11	0,12	0,25	0,12	0,18	0,14	0,11	0,13	0,17

Los ejemplos 1 y 11 no forman parte de la presente invención

[Tabla 2]

			Ejemplos Comparativos		
			1	2	3
Materiales de partida			HA	HA	DA
			AA	AA	TPA
Condiciones de producción	Temperatura de reacción	°C	275	275	240
	Presión		Presurizada (1,5 MPa)	Presión Normal	Presión Normal
	Cantidad de adición de agua	Partes en masa	50	2	0
	Cantidad de agua añadida o vapor de agua/volumen del recipiente de reacción	g/l	167	6,67	0
	Aplicación o no aplicación de reflujo		No aplicado	No aplicado	No aplicado
	Destilación de agua fuera del sistema de reacción		No aplicado	Aplicado	Aplicado
	Caudal de gas inerte	l/min	-	40	40
	Fracción molar de vapor de agua en el recipiente de reacción	%	-	5-25	5-20
	Tiempo de polimerización	h	3	2	5
Valores de propiedades	Viscosidad relativa		2,31	1,67	1,40
	Punto de fusión	°C	261	258	314
	Cantidad de triamina	% en moles	0,31	0,05	0,10

En las Tablas 1 y 2, las cantidades de adición de agua representan la proporción de agua en relación a 100 partes en peso de la sal de nailon, y las abreviaturas representan lo siguiente:

5

HA: 1,6-diaminohexano
 NA: 1,9 diaminononano
 DA: 1,10-diaminododecano
 DDA: 1,12-diaminododecano
 AA: ácido adípico
 TPA: ácido tereftálico
 IPA: ácido isoftálico

10

En cualquiera de los Ejemplos 1 a 12, la polimerización se llevó a cabo a presión normal, mientras que el agua se destiló parcialmente fuera del sistema de reacción a reflujo, y además la resina de poliamida fue capaz de lograr un peso molecular elevado de forma eficaz. Por consiguiente, en cualquiera de los Ejemplos 1 a 12, en comparación con el Ejemplo Comparativo 1, en el que se llevó a cabo la polimerización en condiciones presurizadas, el tiempo de polimerización fue más corto y la cantidad de triamina más pequeña.

15

En cada uno de los Ejemplos 1 y 2, la relación molar entre el ácido dicarboxílico y la diamina fue de 50/50 tanto en el material de partida como en la sal de nailon y en la resina de poliamida obtenida, y además se concluye que la diamina no se destila sustancialmente fuera del sistema de reacción.

20

En cada uno de los Ejemplos 2, 3 y 8, la polimerización entre ácido tereftálico y 1,10-diaminododecano se llevó a cabo antes de añadir de 0,5 a 10 partes en masa de agua, por adelantado a la polimerización, en el recipiente de reacción con relación a 100 partes en masa de la sal de nailon. Por consiguiente, partiendo del comienzo de la polimerización, el recipiente de reacción estuvo en condición de llenarse suficientemente con vapor de agua. Por consiguiente, la resina de poliamida obtenida en cada uno de los Ejemplos 2, 3 y 8 fue más elevada en cuanto a viscosidad relativa que la resina de poliamida obtenida en cada uno de los Ejemplos 4 y 5 y menor en cuanto a la cantidad de adición de agua con respecto a la cantidad especificada en la presente invención. Adicionalmente, la resina de poliamida obtenida en cada uno de los Ejemplos 2, 3 y 8 fue más pequeña en cuanto a la cantidad de triamina que la resina de poliamida obtenida en el Ejemplo 6 y mayor en cuanto a la cantidad de adición de agua con respecto a la cantidad especificada en la presente invención.

25

30

En el Ejemplo 9, se llevó a cabo la polimerización haciendo fluir directamente vapor de agua en el sistema de reacción desde antes del comienzo del calentamiento. Por consiguiente, desde el comienzo de la polimerización, el recipiente de reacción estuvo en una condición que permitió el llenado suficiente con vapor de agua. Por consiguiente, la resina de poliamida tuvo una viscosidad relativa mayor y una cantidad de triamina menor.

35

En el Ejemplo Comparativo 1, se polimerizó una resina de poliamida en condiciones presurizadas. Por consiguiente, el tiempo de polimerización fue mayor y la cantidad de triamina en la resina de poliamida fue más grande en el Ejemplo Comparativo 1 que en el Ejemplo 1.

5 En el Ejemplo Comparativo 2, el agua no se sometió a reflujo en el sistema de reacción de polimerización, además el vapor de agua se destiló de forma completa fuera del sistema de reacción de polimerización, de modo que el agua no estuvo presente en el sistema de reacción al comienzo de la polimerización, y además la diamina se destiló parcialmente fuera del sistema de reacción. Por consiguiente, en la resina de poliamida obtenida, no se logró un peso molecular elevado y la viscosidad relativa fue baja.

10 En el Ejemplo Comparativo 3, la polimerización se llevó a cabo sin adición alguna de agua y adicionalmente sin someter el agua a reflujo en el interior del sistema de polimerización, además la cantidad de vapor de agua del sistema de reacción al comienzo de la polimerización fue pequeña, y la diamina se destiló parcialmente fuera del sistema de reacción. Por consiguiente, en la resina de poliamida obtenida no se logró un peso molecular elevado y la viscosidad relativa fue baja.

15 Aplicabilidad industrial

20 El método de producción de una resina de poliamida de la presente invención lleva a cabo la polimerización a presión normal, reduciendo por consiguiente el tiempo de polimerización en comparación con el caso en el que la polimerización se lleve a cabo en condiciones de presión reducida, y hace posible obtener una resina de poliamida que es pequeña en cuanto a cantidad de la triamina que es motivo de formación de gelación y que tiene un peso molecular elevado. El método de producción de la presente invención tampoco requiere un dispositivo de presurización, por consiguiente los costes para la introducción, la operación y el mantenimiento del aparato son

25 reducidos, y además es extremadamente útil.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para producir una resina de poliamida formada por un componente de ácido dicarboxílico y un componente de diamina y que opcionalmente tiene una proporción de copolimerización de lactamas de un 30 % en moles o menos, en relación con la cantidad total del componente de ácido dicarboxílico y el componente de diamina, en el que la sal de nailon obtenida a partir del ácido dicarboxílico y la diamina que tiene un punto de ebullición por encima de 100 °C se calienta a presión normal al tiempo que se permite que el vapor de agua esté presente en un sistema de reacción, una parte del agua se destila fuera del sistema de reacción, y la otra parte del agua se somete a reflujo en el interior del sistema de reacción, y como diamina, se usa al menos una seleccionada entre 1,10-diaminododecano, 1,11-diaminoundecano y 1,12-diaminododecano.
- 10
2. El método para producir una resina de poliamida de acuerdo con la reivindicación 1, en el que al comienzo del calentamiento, se permite que de 0,5 a 10 partes en peso de agua en relación con 100 partes en masa de nailon estén presentes de antemano en el sistema de reacción.
- 15
3. El método para producir una resina de poliamida de acuerdo con la reivindicación 1, en el que al comienzo del calentamiento, se hace fluir vapor de agua en el sistema de reacción.
- 20
4. El método para producir una resina de poliamida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que durante el calentamiento, la diamina no se destila fuera del sistema de reacción.