

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 648 104**

51 Int. Cl.:

C08G 69/26 (2006.01)

C08G 59/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.04.2014 PCT/JP2014/060346**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.11.2014 WO14178270**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.04.2014 E 14791010 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.09.2017 EP 2993198**

54 Título: **Composición de xililendiamina y método de producción de resina de poliamida**

30 Prioridad:

30.04.2013 JP 2013095708

30.04.2013 JP 2013095705

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

28.12.2017

73 Titular/es:

MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.

(100.0%)

5-2, Marunouchi 2-chome Chiyoda-ku

Tokyo 100-8324, JP

72 Inventor/es:

TOCHIHARA, TATSUYA;

SHINOHARA, KATSUMI;

NAKAMURA, TAKASHI;

YAMADA, HAJIME y

MITADERA, JUN

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 648 104 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

Composición de xililendiamina y método de producción de resina de poliamida

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una composición de xililendiamina y a un método de producción de una resina de poliamida.

10 **Antecedentes de la técnica**

La xililendiamina es un compuesto útil como materia prima para una resina de poliamida, un agente de curado de resina epoxi y materia prima para un compuesto de isocianato o similar. Sin embargo, se sabe que la xililendiamina puede cambiar de calidad y colorear debido a la luz, calor, oxígeno o similares.

15 Además, las resinas de poliamida que usan xililendiamina como componente principal de diamina son útiles como un material de moldeo que contiene una fibra de vidrio o una carga inorgánica debido a sus excelentes rendimientos mecánicos, tales como resistencia, módulo de elasticidad, etc. Además, las resinas de poliamida también son útiles como material de envasado debido a sus excelentes propiedades de barrera frente a un gas, tales como oxígeno, dióxido de carbono, etc. Sin embargo, las resinas de poliamida implican un problema tal que cuando se exponen a una atmósfera de alta temperatura en estado fundido o sólido, pueden ser de color amarillo, y su uso a veces era limitado dependiendo de una aplicación.

25 Como método para resolver el problema descrito anteriormente, por ejemplo, la LPT 1 divulga una resina de poliamida resultante de la policondensación de una diamina que contiene xililendiamina con un ácido dicarboxílico alifático especificado, en el que una pureza de la xililendiamina usada como la diamina de materia prima es de 99,9 % en peso o más y al calentar la resina en una condición prescrita, una diferencia de un índice de amarillez (valor IA) antes y después del calentamiento está dentro de 5.

30 Entre tanto, con el fin de mejorar la procesabilidad o similares de una resina de poliamida, se sabe que añade un agente de nucleación de cristales a la resina de poliamida, mejorando así una velocidad de cristalización (LPT 2). Sin embargo, existe la preocupación de que las propiedades físicas mecánicas o similares de la resina de poliamida se reduzcan dependiendo del tipo y la cantidad de uso del agente de nucleación de cristales usado.

35 **Lista de citas**

LPT 1: JP-A 2003-26797
LPT 2: JP-A H11-158370

40 **Sumario de la invención**

PROBLEMA TÉCNICO

45 Un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de xililendiamina que puede usarse como materia prima para una resina de poliamida, un agente de curado de resina epoxi o materia prima para un compuesto de isocianato o similar, y en particular, cuando se usa como materia prima para una resina de poliamida, puede proporcionar una resina de poliamida que tiene menos coloración y rápida cristalización.

50 Además, otro problema de la presente invención es proporcionar un método de producción de una resina de poliamida que tenga menos coloración y rápida cristalización, usando xililendiamina como componente de diamina.

SOLUCIÓN AL PROBLEMA

55 Los presentes inventores han descubierto sorprendentemente que mediante la incorporación de una cantidad especificada de un compuesto especificado en xililendiamina, cuando se usa como materia prima para una resina de poliamida, se puede obtener una resina de poliamida que tiene menos coloración y además que se puede mejorar una velocidad de cristalización de la resina de poliamida resultante.

60 Además, los presentes inventores han descubierto que al permitir que una diamina que contiene xililendiamina y un ácido dicarboxílico reaccionen entre sí en una condición especificada, se puede producir una resina de poliamida que tiene menos coloración y rápida cristalización.

65 Específicamente, la presente invención proporciona [1] una composición de xililendiamina que contiene xililendiamina y bis(metilbencil)amina, siendo un contenido de la bis(metilbencil)amina de 0,0005 a 0,1 partes en masa sobre la base de 100 partes en masa de xililendiamina y [2] un método de producción de una resina de poliamida que incluye las etapas de introducir una diamina que contiene xililendiamina, un ácido dicarboxílico y

bis(metilbencil)amina en una cantidad de 0,0005 a 0,1 partes en masa sobre la base de 100 partes en masa de la xililendiamina en un sistema de reacción y realizar una reacción de policondensación.

Efectos ventajosos de la invención

5 Cuando la composición de xililendiamina de la presente invención se usa como materia prima para una resina de poliamida, se puede obtener una resina de poliamida que tiene menos coloración y rápida cristalización. Además, la composición de xililendiamina de la presente invención también es adecuada para diversas aplicaciones para un agente de curado de resina epoxi y similar, o como materia prima para un compuesto de isocianato.

10 Además, la resina de poliamida resultante del método de producción de la presente invención tiene menos coloración y, por lo tanto, se usa adecuadamente para materiales de películas de embalaje, recipientes huecos, diversos materiales de moldeo, fibras y similares. La resina de poliamida resultante del método de producción de la presente invención tiene rápida cristalización y es excelente en procesabilidad de transparencia y moldeo.

15 Descripción de las realizaciones

[Composición de xililendiamina]

20 La composición de xililendiamina de la presente invención (también denominada simplemente en lo sucesivo en este documento «composición de la presente invención» o «composición») contiene xililendiamina y bis(metilbencil)amina, siendo un contenido de la bis(metilbencil)amina de 0,0005 a 0,1 partes en masa sobre la base de 100 partes en masa de xililendiamina.

25 La xililendiamina que se usa en la presente invención es preferentemente m-xililendiamina, p-xililendiamina, o una mezcla de las mismas, y desde el punto de vista de las propiedades de barrera a los gases de la resina de poliamida resultante, la xililendiamina es más preferentemente m-xililendiamina. Además, al procesarse en un material de moldeo por inyección, desde los puntos de vista de que el ciclo de moldeo es rápido y que la resistencia y el aspecto de un artículo moldeado se mejoran, la xililendiamina es más preferentemente una mezcla de m-xililendiamina y p-xililendiamina.

30 La composición de la presente invención contiene xililendiamina como componente principal, y un contenido de la xililendiamina en la composición es preferentemente de 99,5 % en masa o más, y más preferentemente de 99,9 % en masa o más.

35 Debe señalarse que el contenido de la xililendiamina en la composición se puede medir mediante, por ejemplo, análisis por cromatografía de gases (CG) o similar.

40 Como la xililendiamina que se usa en la presente invención, se puede usar adecuadamente xililendiamina disponible en la industria. Aunque dicha xililendiamina a veces contiene una pequeña cantidad de impurezas, no hay ningún defecto particular en la presente invención.

45 La xililendiamina disponible en la industria puede producirse adoptando un método conocido. Por ejemplo, en el caso en el que la xililendiamina es m-xililendiamina, los ejemplos de un método de producción de la misma incluyen un método para permitir que el m-xileno, el amoniaco y un gas que contiene oxígeno reaccionen entre sí en presencia de un catalizador mediante una reacción continua o una reacción discontinua, seguido de hidrogenación de isoftalonitrilo formado y similares.

50 La composición de la presente invención contiene además bis(metilbencil)amina. Un contenido de la bis(metilbencil)amina es de 0,0005 a 0,1 partes en masa, preferentemente de 0,0005 a 0,08 partes en masa, más preferentemente de 0,0005 a 0,04 partes en masa, todavía más preferentemente de 0,0005 a 0,02 partes en masa, aún todavía más preferentemente de 0,001 a 0,015 partes en masa, incluso aún todavía más preferentemente de 0,001 a 0,01 partes en masa, e incluso todavía más preferentemente de 0,001 a 0,005 partes en masa, sobre la base de 100 partes en masa de la xililendiamina.

55 Mientras el contenido de la bis(metilbencil)amina en la composición pertenezca al intervalo anterior, cuando la composición se usa como materia prima para una resina de poliamida, la resina de poliamida resultante tiene menos coloración y rápida cristalización. Después de una mejora en la velocidad de cristalización de la resina de poliamida, se mejora la procesabilidad del moldeo, de modo que se puede acortar un tiempo del procedimiento de cristalización en el moldeo y se puede mejorar la productividad de un artículo moldeado.

60 De acuerdo con la presente invención, en vista de que se obtienen los efectos descritos anteriormente, se puede evitar un problema de disminución de las propiedades físicas mecánicas o de transparencia, o similares, causado debido a la adición de un agente de nucleación de cristales para la finalidad de mejorar la procesabilidad del moldeo, o similar de la resina de poliamida. Además, se obtiene una resina de poliamida a partir de la cual se puede producir fácilmente un artículo moldeado que tiene menos coloración.

Aunque hasta ahora no siempre se esclarece una razón por la cual los efectos descritos anteriormente se obtienen usando la composición de la presente invención como materia prima para una resina de poliamida, como para la reducción de la coloración de la resina de poliamida, se puede considerar que la bis(metilbencil)amina tiene un efecto de captura de un radical emitido desde la resina de poliamida resultante de una reacción de policondensación entre una diamina y un ácido dicarboxílico y, por lo tanto, se suprime el deterioro de la resina de poliamida que debe causarse por el radical. Además, en cuanto al efecto de mejora de la velocidad de cristalización de la resina de poliamida, se puede considerar que la bis(metilbencil)amina promueve la formación del núcleo cristalino en la resina de poliamida, o que la bis(metilbencil)amina misma sirve como un punto de partida de la formación del núcleo cristalino.

Además, en la xililendiamina, existe el caso en que un grupo amino en la molécula se deteriora en el almacenamiento para generar una pequeña cantidad de amoníaco; sin embargo, también se ha descubierto que la cantidad de generación de amoníaco disminuye debido a la presencia de bis(metilbencil)amina. A partir de esta cuestión, en vista de que la composición de xililendiamina contiene bis(metilbencil)amina, también puede esperarse un efecto de que se mejore la estabilidad de almacenamiento de la xililendiamina.

Aunque hasta ahora no siempre se esclarece una razón por la cual disminuye la cantidad de generación de amoníaco, puede suponerse que se produce un efecto para evitar la generación de un radical o su cadena debido a alguna interacción entre la xililendiamina y la bis(metilbencil)amina.

La composición de xililendiamina de la presente invención se puede obtener usando xililendiamina y bis(metilbencil)amina disponibles en el mercado y controlando una cantidad de la bis(metilbencil)amina relativa a la xililendiamina a un intervalo prescrito. Además, en la producción de xililendiamina, mientras sea posible controlar el catalizador usado o la condición de producción a una constitución específica y realizar la reacción para formar una cantidad prescrita de la bis(metilbencil)amina en paralelo, se ejemplifica un método para utilizarlo y similares. En este caso, el contenido de bis(metilbencil)amina en la composición puede determinarse por análisis de cromatografía de gases o similares. Por ejemplo, se ejemplifica un método en el que la composición de xililendiamina que contiene bis(metilbencil)amina se somete a una medición de CG, y la cantidad de bis(metilbencil)amina relativa a la xililendiamina se determina a partir de una relación de un valor máximo asignado a la xililendiamina y un valor máximo asignado a la bis(metilbencil)amina y similares.

La composición de xililendiamina de la presente invención puede usarse adecuadamente para materia prima de una resina de poliamida, un agente de curado de resina epoxi, materia prima para un compuesto de isocianato o similar.

En particular, se prefiere el caso en el que se usa la composición de xililendiamina de la presente invención para materia prima de una resina de poliamida desde el punto de vista de que se puede producir una poliamida que tiene menos coloración y rápida cristalización.

En el caso en que la composición de xililendiamina de la presente invención se usa para materia prima de una resina de poliamida, por ejemplo, se puede producir una resina de poliamida introduciendo un componente de diamina que contiene la composición de xililendiamina de la presente invención y un componente de ácido dicarboxílico en un sistema de reacción y realizando una reacción de policondensación mediante un método conocido.

En el caso en el que la composición de xililendiamina de la presente invención se usa para un agente de curado de resina epoxi, la composición de xililendiamina de la presente invención puede usarse como el agente de curación tal como es, o se puede usar como agente de curado de resina epoxi, un producto de reacción obtenido al permitir que la composición de xililendiamina de la presente invención y un compuesto que contiene un grupo carbonilo, tal como un ácido carboxílico o un derivado del mismo, etc., reaccionen entre sí mediante un método conocido. Ejemplos del derivado de ácido carboxílico incluyen anhídridos de ácido carboxílico y cloruros de ácido.

Debe señalarse que en la producción del agente de curado de resina epoxi, se puede usar otro componente en combinación, si se desea.

Además, la composición de xililendiamina de la presente invención también es adecuada como materia prima para un compuesto de isocianato. El compuesto de isocianato se usa como materia prima para la resina de uretano o la resina de urea.

[Método de producción de una resina de poliamida]

El método de producción de una resina de poliamida de la presente invención incluye las etapas de introducir una diamina que contiene xililendiamina, un ácido dicarboxílico y bis(metilbencil)amina en una cantidad de 0,0005 a 0,1 partes en masa sobre la base de 100 partes en masa de la xililendiamina en un sistema de reacción y realizar una reacción de policondensación.

Debe señalarse que en el método de producción de una resina de poliamida de la presente invención, aunque se prefiere usar la composición de xililendiamina de la presente invención como se describió anteriormente, el método

de producción no se limita a esta.

<Diamina que contiene xililendiamina>

5 La diamina que se usa en la presente invención es una diamina que contiene xililendiamina (también denominada simplemente en lo sucesivo en este documento «diamina»). La xililendiamina es preferentemente m-xililendiamina, p-xililendiamina, o una mezcla de las mismas, y más preferentemente m-xililendiamina desde el punto de vista de las propiedades de barrera a los gases de la resina de poliamida resultante. Usando la diamina que contiene xililendiamina, la resina de poliamida resultante es excelente en moldeabilidad en estado fundido, propiedades mecánicas y propiedades de barrera a los gases.

15 Un contenido de la xililendiamina en la diamina es preferentemente de 70 % en moles o más, más preferentemente de 80 a 100 % en moles, y todavía más preferentemente de 90 a 100 % en moles. Mientras el contenido de la xililendiamina en la diamina pertenezca al intervalo anterior, la resina de poliamida resultante es excelente en moldeabilidad en estado fundido, propiedades mecánicas y propiedades de barrera a los gases.

20 Ejemplos de un compuesto de diamina distinto de la xililendiamina, que está contenido en la diamina, pueden incluir diaminas alifáticas, tales como tetrametilendiamina, pentametilendiamina, 2-metilpentanodiamina, hexametilendiamina, heptametilendiamina, octametilendiamina, nonametilendiamina, decametilendiamina, dodecametilendiamina, 2,2,4-trimetil -hexametilendiamina, 2,4,4-trimetilhexametilendiamina, etc.; diaminas alicíclicas, tales como 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, 1,3-diaminociclohexano, 1,4-diaminociclohexano, bis(4-aminociclohexil)metano, 2,2-bis(4-aminociclohexil)propano, bis(aminometil)decalina, bis(aminometil)tricyclodecano, etc.; diaminas que tienen un anillo aromático, tal como bis(4-aminofenil)éter, p-fenilendiamina, bis(aminometil)naftaleno, etc. y similares; sin embargo, el compuesto de amina no está limitado a estos. Estas diaminas pueden usarse únicamente o en combinación de dos o más tipos de las mismas.

<Ácido dicarboxílico>

30 Aunque el ácido dicarboxílico que se usa en la presente invención no está particularmente limitado, desde los puntos de vista de procesabilidad del moldeo, propiedades de barrera a los gases y propiedades mecánicas, es preferentemente al menos uno seleccionado entre un ácido dicarboxílico alifático que tiene 4 a 20 átomos de carbono, ácido tereftálico y ácido isoftálico, más preferentemente un ácido dicarboxílico alifático que tiene 4 a 20 átomos de carbono, y todavía más preferentemente un ácido dicarboxílico alifático que tiene 4 a 12 átomos de carbono.

35 Ejemplos del ácido dicarboxílico alifático que tiene 4 a 20 átomos de carbono pueden incluir ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimérico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido 1,10-decanodicarboxílico, ácido 1,11-undecanodicarboxílico, ácido 1,12-dodecanodicarboxílico, ácido 1,14-tetradecanodicarboxílico, ácido 1,16-hexadecanodicarboxílico, ácido 1,18-octadecanodicarboxílico y similares. De estos, al menos uno seleccionado entre ácido adípico y ácido sebácico se usa preferentemente desde los puntos de vista de cristalinidad y alta elasticidad. Estos ácidos dicarboxílicos pueden usarse únicamente o en combinación de dos o más tipos de los mismos.

45 Ejemplos de otro ácido dicarboxílico que se puede usar como el ácido dicarboxílico incluyen ácido dicarboxílico alifático que tiene 3 átomos de carbono o menos, tales como ácido oxálico, ácido malónico, etc. y ácidos dicarboxílicos aromáticos distintos de ácido tereftálico y ácido isoftálico, tales como ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, etc.

50 Un contenido del ácido dicarboxílico alifático que tiene 4 a 20 átomos de carbono en el ácido dicarboxílico es preferentemente de 50 % en moles o más, más preferentemente de 70 a 100 % en moles y todavía más preferentemente de 85 a 100 % en moles. Mientras el contenido del ácido dicarboxílico alifático que tiene 4 a 20 átomos de carbono en el ácido dicarboxílico pertenece al intervalo anterior, la resina de poliamida resultante es excelente en procesabilidad de moldeo, propiedades de barrera a los gases y propiedades mecánicas.

55 El método de producción de una resina de poliamida de la presente invención incluye las etapas de introducir la diamina que contiene xililendiamina, el ácido dicarboxílico y una cantidad prescrita de la bis(metilbencil)amina en un sistema de reacción y realizar una reacción de policondensación. De acuerdo con esto, la resina de poliamida resultante del método de producción de la presente invención tiene menos coloración y rápida cristalización.

60 Aunque hasta ahora no siempre se esclarece una razón por la cual los efectos descritos anteriormente se obtienen mediante la introducción de una cantidad prescrita de la bis(metilbencil)amina en un sistema de reacción y la realización de una reacción de policondensación, como para la reducción de la coloración de la resina de poliamida, se puede considerar que la bis(metilbencil)amina tiene un efecto de captura de un radical emitido desde la resina de poliamida resultante de la reacción de policondensación entre la diamina y el ácido dicarboxílico y, por lo tanto, se suprime el deterioro de la resina de poliamida que debe causarse por el radical. Además, en cuanto al efecto de mejora de la velocidad de cristalización de la resina de poliamida, se puede considerar que la bis(metilbencil)amina

promueve la formación del núcleo cristalino en la resina de poliamida, o que la bis(metilbencil)amina misma sirve como un punto de partida de la formación del núcleo cristalino.

Desde los puntos de vista de los efectos descritos anteriormente, una cantidad de introducción de la bis(metilbencil)amina en el sistema de reacción es de 0,0005 a 0,1 partes en masa, preferentemente de 0,0005 a 0,08 partes en masa, más preferentemente de 0,0005 a 0,04 partes en masa, todavía más preferentemente de 0,0005 a 0,02 partes en masa, aún todavía más preferentemente de 0,001 a 0,015 partes en masa, incluso aún todavía más preferentemente de 0,001 a 0,01 partes en masa, e incluso todavía más preferentemente de 0,001 a 0,005 partes en masa, sobre la base de 100 partes en masa de la xililendiamina en la diamina descrita anteriormente. En el caso en el que la cantidad de introducción de la bis(metilbencil)amina en el sistema de reacción es inferior a 0,0005 partes en masa o más de 0,1 partes en masa sobre la base de 100 partes en masa de la xililendiamina en la diamina descrita anteriormente, el valor IA de la resina de poliamida aumenta. Además, se reduce la velocidad de cristalización y, como resultado, la procesabilidad del moldeo de la resina de poliamida se vuelve baja.

La reacción de policondensación entre una diamina y un ácido dicarboxílico no está particularmente limitada, y cualquier método, tal como un método de presurización, un método de caída atmosférica, etc., es aplicable. Como ejemplo del mismo, se ejemplifica un método de realización de policondensación en estado fundido (polimerización en estado fundido).

Específicamente, se ejemplifica un método en el que una sal compuesta por una diamina y un ácido dicarboxílico se calienta en presencia de agua a presión atmosférica o presurizada y se somete a policondensación en estado fundido mientras se elimina el agua añadida y el agua formada por la policondensación. Además, también se ejemplifica un método en el que se añade una diamina directamente a un ácido dicarboxílico en estado fundido, seguido de la realización de policondensación a presión atmosférica o a presión elevada. En este caso, con el fin de mantener el sistema de reacción en un estado líquido uniforme, la diamina y el ácido dicarboxílico se añaden continuamente y, entre tanto, se hace avanzar la policondensación mientras se somete el sistema de reacción a un aumento de temperatura de tal manera que una temperatura de reacción no es inferior a los puntos de fusión de la oligoamida y la poliamida formadas,

Entre los anteriores, se prefiere adoptar el método de polimerización en estado fundido en el que se añade una diamina gota a gota en un ácido dicarboxílico fundido a presión atmosférica o a presión elevada, y la mezcla se polimeriza en estado fundido mientras se elimina el agua condensada, debido a que la distribución del peso molecular de la resina de poliamida puede hacerse pequeña.

Un método de introducción de la bis(metilbencil)amina en el sistema de reacción no está particularmente limitado. Por ejemplo, se ejemplifica un método de introducción de la bis(metilbencil)amina directamente en el sistema de reacción de policondensación y un método de introducción de una mezcla de la diamina de la materia prima o ácido dicarboxílico y la bis(metilbencil)amina en el sistema de reacción. Por ejemplo, la composición de xililendiamina descrita anteriormente de la presente invención se puede usar como la mezcla de la diamina de la materia prima y la bis(metilbencil)amina.

Además, en la producción de la xililendiamina que se usa en la presente invención, mientras sea posible controlar el catalizador usado o la condición de producción a una constitución específica y realizar la reacción para formar una cantidad prescrita de la bis(metilbencil)amina en paralelo, se ejemplifica un método para utilizarlo y similares. En este caso, el contenido de la bis(metilbencil)amina en la xililendiamina puede medirse mediante análisis por cromatografía de gases (CG) o similares. Por ejemplo, se ejemplifica un método en el que la xililendiamina que contiene bis(metilbencil)amina se somete a una medición de CG, y el contenido de bis(metilbencil)amina se determina a partir de una relación de un valor máximo asignado a la xililendiamina y un valor máximo asignado a la bis(metilbencil)amina y similares.

Una relación molar de la diamina y el ácido dicarboxílico (diamina/ácido dicarboxílico) está preferentemente en el intervalo de 0,9 a 1,1, más preferentemente en el intervalo de 0,93 a 1,07, todavía más preferentemente en el intervalo de 0,95 a 1,05 y aún todavía más preferentemente en el intervalo de 0,97 a 1,02. Mientras la relación molar pertenezca al intervalo anterior, se puede avanzar un aumento del peso molecular.

Además, con el fin de promover la reacción de amidación, se puede añadir un compuesto que contiene átomos de fósforo dentro del sistema de reacción de policondensación. Ejemplos del compuesto que contiene átomos de fósforo incluyen compuestos de ácido fosfínico, tales como ácido dimetilfosfínico, ácido fenilmetilfosfínico, etc.; compuestos de ácido hipofosforoso, tales como ácido hipofosforoso, hipofosfito de sodio, hipofosfito de potasio, hipofosfito de litio, hipofosfito de manganeso, hipofosfito de calcio, hipofosfito de etilo, etc.; compuestos de ácido fosfónico, tales como ácido fosfónico, fosfonato de sodio, fosfonato de potasio, fosfonato de litio, fosfonato de potasio, fosfonato de magnesio, fosfonato de calcio, ácido fenilfosfónico, ácido etilfosfónico, fenilfosfonato de sodio, fenilfosfonato de potasio, fenilfosfonato de litio, dietilfenilfosfonato, etilfosfonato de sodio, etilfosfonato de potasio, etc.; compuestos de ácido fosfonoso, tales como ácido fosfonoso, fosfonito de sodio, fosfonito de litio, fosfonito de potasio, fosfonito de magnesio, fosfonito de calcio, ácido fenilfosfonoso, fenilfosfonito de sodio, fenilfosfonito de

potasio, fenilfosfonito de litio, etilfenilfosfonito, etc.; compuestos de ácido fosforoso, tales como ácido fosforoso, hidrogenofosfito de sodio, fosfito de sodio, fosfito de litio, fosfito de potasio, fosfito de magnesio, fosfito de calcio, fosfito de trietilo, fosfito de trifenilo, ácido pirofosforoso, etc. y similares.

5 De estos, en particular, se usan preferentemente sales metálicas de ácido hipofosforoso, tales como hipofosfito de sodio, hipofosfito de potasio, hipofosfito de litio, etc., ya que promueven la reacción de amidación, siendo especialmente preferente hipofosfito de sodio. Debe señalarse que el compuesto que contiene átomos de fósforo que se puede usar en la presente invención no está limitado a estos compuestos.

10 Una cantidad de adición del compuesto que contiene átomos de fósforo que se añade dentro del sistema de reacción de policondensación es preferentemente de 0,1 a 1.000 ppm, más preferentemente de 1 a 600 ppm y todavía más preferentemente de 5 a 400 ppm en términos de una concentración de un átomo de fósforo en la resina de poliamida.

15 Además, desde el punto de vista de control de una velocidad de reacción de policondensación, se puede permitir que un compuesto de metal alcalino sea más coexistente dentro del sistema de reacción de polimerización.

20 Como compuesto de metal alcalino, generalmente se usa un hidróxido de metal alcalino o un acetato de metal alcalino. Sin embargo, se excluyen los compuestos que contienen átomos de fósforo descritos anteriormente que contienen un metal alcalino. Ejemplos de los mismos incluyen hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de rubidio, hidróxido de cesio, acetato de litio, acetato de sodio, acetato de potasio, acetato de rubidio, acetato de cesio y similares, y se prefiere al menos uno seleccionado entre hidróxido de sodio y acetato de sodio. Estos compuestos de metal alcalino se pueden usar únicamente o en combinación de dos o más tipos de los mismos.

25 Debe señalarse que el compuesto de metal alcalino se puede añadir dentro del sistema de reacción de policondensación, o puede ser uno procedente del ácido dicarboxílico que es una materia prima para la resina de poliamida.

30 Una cantidad de uso del compuesto de metal alcalino es preferentemente de 1 a 500 ppm, más preferentemente de 5 a 300 ppm, todavía más preferentemente de 6 a 250 ppm y aún todavía más preferentemente de 10 a 200 ppm en términos de una concentración de átomo de metal alcalino en la resina de poliamida. La cantidad de uso es una cantidad total del compuesto de metal alcalino añadido dentro del sistema de policondensación y el compuesto de metal alcalino procedente del ácido dicarboxílico que es una materia prima para la resina de poliamida.

35 Además, en cuanto a la cantidad de uso del compuesto de metal alcalino, un valor obtenido dividiendo un número molar del compuesto de metal alcalino por un número molar del compuesto que contiene el átomo de fósforo descrito anteriormente es generalmente un valor en el intervalo de 0,5 a 1, y la cantidad de uso es un valor en el intervalo de preferentemente 0,55 a 0,95, y más preferentemente de 0,6 a 0,9. Mientras la cantidad de uso pertenezca al intervalo anterior, la reacción de anidación transcurrirá a una velocidad apropiada.

40 La concentración del átomo de fósforo y la concentración del átomo de sodio en la resina de poliamida se pueden medir mediante un método conocido, tal como análisis espectral de emisión ICP, análisis de masa ICP, análisis espectroscópico fotoelectrónico por rayos X, etc.

45 Una temperatura de la reacción de policondensación es preferentemente de 150 a 300 °C, más preferentemente de 160 a 280 °C y todavía más preferentemente de 170 a 270 °C. Mientras la temperatura de polimerización pertenezca al intervalo anterior, la reacción de polimerización es rápidamente avanzada. Además, la descomposición térmica de los monómeros, o los oligómeros, polímeros o similares en el camino de la polimerización apenas tiene lugar y, por lo tanto, las propiedades de la resina de poliamida resultante se vuelven favorables.

50 Un tiempo de la reacción de policondensación es generalmente de 1 a 5 horas después de comenzar la adición gota a gota de la diamina. Mientras el tiempo de reacción de policondensación pertenezca al intervalo anterior, el peso molecular de la resina de poliamida puede incrementarse a fondo, y la coloración de la resina de poliamida resultante puede ser más suprimida.

55 La resina de poliamida así obtenida se extrae de un tanque de polimerización y se granula, y los gránulos resultantes se usan después tras el secado o cristalización, si se desea.

60 Además, con el fin de aumentar el grado de polimerización de una resina de poliamida, el método de producción de la presente invención puede incluir además la etapa de realizar una polimerización en fase sólida. La polimerización en fase sólida se puede realizar mediante un método conocido y, por ejemplo, se ejemplifica un método para realizar calentamiento en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 100 °C o superior e inferior a un punto de fusión de la poliamida durante 1 a 24 horas.

65 Como un dispositivo de calentamiento a usar para el secado o la polimerización en fase sólida, puede usarse

adecuadamente, un dispositivo de secado por calor continuo, un dispositivo de calentamiento tipo tambor rotatorio llamado una secadora, una secadora cónica o una secadora rotatoria y un dispositivo de calentamiento con forma de cono equipado con una cuchilla rotatoria en su interior, llamada una mezcladora nauta. Sin embargo, el dispositivo de calentamiento no está limitado a los mismos, y se puede usar un dispositivo conocido.

5 Desde los puntos de vista de la moldeabilidad y las propiedades mecánicas, una viscosidad relativa de la resina de poliamida así producida está preferentemente en el intervalo de 1 a 5, y más preferentemente en el intervalo de 1,5 a 4. Específicamente, la viscosidad relativa de la resina de poliamida se puede medir por el método descrito en los ejemplos de trabajo.

10 Desde los puntos de vista de la moldeabilidad en estado fundido y las propiedades mecánicas, un peso molecular promedio en número (Mn) de la resina de poliamida resultante del método de producción de la presente invención está en el intervalo de preferentemente 10.000 a 50.000 y más preferentemente de 12.000 a 40.000. Debe señalarse que, específicamente, el peso molecular promedio en número de la resina de poliamida se puede medir por el método descrito en los ejemplos de trabajo.

15 La resina de poliamida resultante del método de producción de la presente invención tiene menos coloración en comparación con el caso en el que la cantidad de introducción de la bis(metilbencil)amina en el sistema de reacción no pertenece al alcance definido en la presente solicitud.

20 Se puede hacer que un valor IA de la resina de poliamida medida de acuerdo con la norma JIS K7373 esté en el intervalo de preferentemente -20 a 5 y más preferentemente de -20 a 2. Debe señalarse que, específicamente, el valor IA de la resina de poliamida se puede medir por el método descrito en los ejemplos de trabajo.

25 Además, la resina de poliamida resultante del método de producción de la presente invención tiene rápida cristalización en comparación con el caso en el que la cantidad de introducción de la bis(metilbencil)amina en el sistema de reacción no pertenece al alcance definido en la presente solicitud. Por esa razón, se mejora la procesabilidad del moldeo de la resina de poliamida, de modo que se acorta un tiempo de procedimiento de cristalización en el moldeo, concretamente el ciclo de moldeo se vuelve rápido, por lo que se puede mejorar la productivdad de un artículo moldeado. Además, se pueden evitar, los problemas que se deben a la adición de un agente de nucleación de cristal, tales como la disminución de la transparencia, disminución de las propiedades físicas mecánicas, etc. En consecuencia, se puede hacer que un valor de turbidez en el que la resina de poliamida se forma en una película que tiene un espesor de 100 µm sea preferentemente del 10 % o menos, y más preferentemente del 5 % o menos. El valor de turbidez se puede medir usando un medidor de turbidez (Modelo: COH-300A, fabricado por Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.), y específicamente, el valor de turbidez se puede medir por el método descrito en los ejemplos de trabajo.

35 La velocidad de cristalización de la resina de poliamida se puede evaluar midiendo una semivida de cristalización. La semivida de cristalización a la que se hace referencia en el presente documento indica un tiempo hasta que la cristalización se hace avanzar a la mitad en el caso en el que un determinado material cristalino se transfiere desde un estado fundido a un estado cristalizado y se puede decir que cuanto más corto sea la semivida de cristalización, más rápida es la velocidad de cristalización de ese material.

40 En el método de producción de la presente invención, la semivida de cristalización de la resina de poliamida resultante puede hacerse preferentemente de 100 segundos o menos, más preferentemente de 90 segundos o menos, y más preferentemente de 85 segundos o menos. Específicamente, la semivida de cristalización se puede medir por el método descrito en los ejemplos de trabajo.

45 Debe observarse que la resina de poliamida puede combinarse con aditivos, tales como un agente deslustrante, un estabilizador de calor, un estabilizador de la alterabilidad a la intemperie, un absorbente de ultravioleta, un plastificante, un retardador de la llama, un agente antiestático, un agente anticolorante, un agente anti-gelificante, etc., si se desea, mientras las propiedades de la misma no se vean perjudicadas.

50 La resina de poliamida resultante del método de producción de la presente invención se puede moldear en diversas formas mediante un método de moldeo convencionalmente conocido. Ejemplos del método de moldeo pueden incluir métodos de moldeo, tales como moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo por extrusión, moldeo por compresión, moldeo por vacío, moldeo por presión, moldeo por soplado directo, moldeo por rotación, moldeo por sandwich, moldeo de dos colores, etc.

55 En vista de que la resina de poliamida resultante del método de producción de la presente invención tiene una velocidad de cristalización rápida, el tiempo de procedimiento de cristalización en el moldeo puede acortarse, concretamente el ciclo de moldeo se vuelve rápido, por lo que la productividad puede mejorarse. Un artículo moldeado que contiene la resina de poliamida descrita anteriormente es adecuado para materiales de películas de embalaje, recipientes huecos, diversos materiales de moldeo, fibras y similares. Además, dado que el artículo moldeado tiene menos coloración y no se ve afectado por la transparencia, es especialmente adecuado para películas de embalaje, recipientes huecos y similares, para los que se requiere una alta transparencia.

60 En vista de que la resina de poliamida resultante del método de producción de la presente invención tiene una velocidad de cristalización rápida, el tiempo de procedimiento de cristalización en el moldeo puede acortarse, concretamente el ciclo de moldeo se vuelve rápido, por lo que la productividad puede mejorarse. Un artículo moldeado que contiene la resina de poliamida descrita anteriormente es adecuado para materiales de películas de embalaje, recipientes huecos, diversos materiales de moldeo, fibras y similares. Además, dado que el artículo moldeado tiene menos coloración y no se ve afectado por la transparencia, es especialmente adecuado para películas de embalaje, recipientes huecos y similares, para los que se requiere una alta transparencia.

65

Ejemplos

La presente invención se describe en adelante con más detalle por medio de ejemplos, pero no debe interpretarse que la presente invención está limitada a los mismos. Debe señalarse que la medición de diversos artículos en los ejemplos se realizó por los siguientes métodos.

<Viscosidad relativa>

Se pesaron con exactamente 0,2 g de una resina de poliamida obtenida en cada uno de los ejemplos y ejemplos Comparativos y se disolvieron en 20 ml de ácido sulfúrico al 96 % con agitación de 20 a 30 °C. Después de que la resina de poliamida se disolvió por completo, se introdujeron inmediatamente 5 ml de la solución en un viscosímetro Canon-Fenske y se dejó reposar en un baño termostático a 25 °C durante 10 minutos, y luego se midió un tiempo de caída (t). Además, se midió de la misma manera un tiempo de caída (t₀) del ácido sulfúrico al 96 % en sí mismo. Se calculó una viscosidad relativa de t y t₀ de acuerdo con la siguiente ecuación.

$$\text{Viscosidad relativa} = t/t_0$$

<Peso molecular promedio en número (Mn)>

Un peso molecular promedio en número de una resina de poliamida obtenida en cada uno de los ejemplos y ejemplos comparativos se determinó de la siguiente manera. Concretamente, en primer lugar, se disolvió una muestra en un disolvente mixto de fenol/etanol y un disolvente de alcohol bencílico, respectivamente, y se determinó una concentración del grupo carboxilo terminal y una concentración del grupo amino terminal mediante titulación neutra con ácido clorhídrico y una solución acuosa de hidróxido de sodio, respectivamente. El peso molecular promedio en número se determinó a partir de los valores cuantitativos de la concentración del grupo amino terminal y la concentración del grupo carboxilo terminal de acuerdo con la siguiente ecuación.

$$\text{Peso molecular promedio en número} = 2 \times 1.000.000 / ([\text{NH}_2] + [\text{COOH}])$$

[NH₂]: Concentración del grupo amino terminal (μeq/g)

[COOH]: Concentración del grupo carboxilo terminal (μeq/g)

<Valor IA>

Se midió un valor IA de conformidad con la norma JIS K7373. El valor IA se midió usando gránulos de resina de poliamida obtenidos en cada uno de los ejemplos y ejemplos comparativos con un dispositivo de medición de diferencias de color (Modelo: Sistema de Medición de Color Z-Σ80, fabricado por Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.).

<Valor de la turbidez>

Los gránulos de resina de poliamida obtenidos en cada uno de los ejemplos y ejemplos comparativos se secaron, y los gránulos secados se extruyeron bajo una condición (punto de fusión) de + 20 °C con un extrusor uniaxial, fabricando así una película que tenía un espesor de 100 μm. Se midió un valor de turbidez por el método de transmisión usando un medidor de turbidez (Modelo: COH-300A, fabricado por Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.).

<Semivida de cristalización>

Usando gránulos de resina de poliamida obtenidos en cada uno de los ejemplos y ejemplos comparativos, se fabricó una película que tenía un espesor de 100 μm de la misma manera que se describió anteriormente. La película se intercaló entre cubreobjetos y se fundió y se mantuvo (punto de fusión) a +30 °C de la resina de poliamida, e inmediatamente después, la película resultante se enfrió con un baño de aceite a 160 °C. Se midió una semivida de cristalización por el método de intensidad de la luz de despolarización con un analizador de velocidad de cristalización (Modelo: MK701, fabricado por Kotaki Seisakusho Co., Ltd.).

En los siguientes ejemplos, se usaron m-xililendiamina (MXDA) y p-xililendiamina (PXDA), ambas fabricadas por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. Además, como bis(3-metilbencil)amina, se usó bis(3-metilbencil)amina producida en el siguiente ejemplo de producción 1.

Ejemplo de producción 1 (producción de bis(3-metilbencil)amina)

Se cargó un autoclave de un litro con 511,5 g de 3-metilbenzonitrilo y 75 g de un catalizador de Pd/Al₂O₃ al 0,5 % (fabricado por Clariant Catalysts (Japón) KK), el reactor se purgó con hidrógeno y la presión se aumentó después a 0,6 MPa. La temperatura se elevó mientras se agitaba la solución de reacción bajo circulación de hidrógeno, y cuando la temperatura alcanzó los 100 °C, se inició la reacción y se continuó durante 110 horas. Una vez

completada la reacción, el catalizador se separó por filtración mediante un filtro de membrana (0,2 µm, fabricado por Merck Millipore), y el filtrado se sometió a una purificación por destilación, obteniendo así un destilado a una presión de 0,77 kPa a una temperatura de 174 a 176 °C. Se confirmó que el destilado resultante era bis(3-metilbencil)amina (pureza: 97 %) mediante CG-MS y 1H-RMN.

5

Ejemplo 1

(Preparación de la composición de xililendiamina)

10 Se preparó una composición de xililendiamina de tal manera que un contenido de bis(3-metilbencil)amina fue de 0,001 partes en masa sobre la base de 100 partes en masa de m-xililendiamina.

(Producción de la resina de poliamida)

15 Se cargó un recipiente de reacción equipado con un agitador, un condensador parcial, un condensador total, un termómetro, un embudo de goteo, un tubo de entrada de nitrógeno y un troquel de hebras con 10 kg (68,43 moles) de ácido adípico (fabricado por Rhodia) y después de purgar a fondo con nitrógeno, el producto resultante se fundió adicionalmente con calor a 170 °C bajo una pequeña cantidad de corriente de nitrógeno mientras se agitaba el interior del sistema. Se añadieron gota a gota 9,273 kg de la composición de xililendiamina así obtenida (que contenía 68,08 moles de m-xililendiamina) al ácido adípico fundido bajo agitación, y la temperatura interna se elevó
20 continuamente a 240 °C durante 2,5 horas mientras se vertía el agua condensada formada en el exterior del sistema.

Una vez completada la adición gota a gota de la composición de xililendiamina, se aumentó la temperatura interna; en el momento en que la temperatura alcanzó 250 °C, el interior del recipiente de reacción fue evacuado; la
25 temperatura interna se elevó aún más y se continuó una reacción de policondensación en estado fundido a 255 °C durante 20 minutos. Posteriormente, el interior del sistema se presurizó con nitrógeno, y el polímero resultante se recogió del troquel de hebras y se granuló, obteniéndose así una resina de poliamida. La resina de poliamida resultante se sometió a las evaluaciones descritas anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

30 (Polimerización en fase sólida)

Además, se cargaron 500 g de la resina de poliamida descrita anteriormente en un matraz de tipo berenjena de 2 litros, y después de purgar a fondo con nitrógeno, la resina de poliamida se calentó en un baño de aceite a 190 °C durante 4 horas mientras se evacuaba, realizando así la polimerización en fase sólida. Como para la resina de
35 poliamida después de la polimerización en fase sólida, el valor IA se midió de la misma manera que se describió anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplos 2 a 3 y Ejemplos comparativos 1 a 2

40 Las composiciones de xililendiamina se prepararon de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que en el Ejemplo 1, el contenido de la bis(3-metilbencil)amina en la composición de xililendiamina se cambió respectivamente como se muestra en la Tabla 1. Además, usando estas composiciones de xililendiamina, se produjeron resinas de poliamida y se sometieron a las evaluaciones descritas anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

45

[Tabla 1]

| | | Ejemplo 1 | Ejemplo 2 | Ejemplo 3 | Ejemplo comparativo 1 | Ejemplo comparativo 2 | |
|-------------------------------|---|-----------------------------------|---------------|---------------|-----------------------|-----------------------|-------|
| | | Unidad | | | | | |
| Composición de xililendiamina | Tipo de xililendiamina | - | MXDA | MXDA | MXDA | MXDA | |
| | Contenido de bis(3-metilbencil)amina*1 | Partes en masa | 0,001 | 0,02 | 0,0677 | 0 | |
| Resina de poliamida | Tipo de ácido dicarboxílico | - | Acido adipico | Acido adipico | Acido adipico | Acido adipico | |
| | No sometido a polimerización en fase sólida | Viscosidad relativa | - | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 |
| | | Peso molecular promedio en número | - | 16000 | 16000 | 16000 | 16000 |
| | | Valor IA | - | 0,20 | 0,00 | -0,12 | 0,30 |
| | Sometido a polimerización en fase sólida | Valor de la turbidez | % | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,3 |
| | | Semivida de cristalización | seg | 60 | 70 | 84 | 91 |
| | Valor IA | - | 0,80 | 0,20 | 0,55 | 1,73 | |

*1: Cantidad sobre la base de 100 partes en masa de xililendiamina

Ejemplos 4 a 9 y Ejemplo comparativo 3

5 Las composiciones de xililendiamina se prepararon de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que en el Ejemplo 1, el contenido de la bis(3-metilbencil)amina en la composición de xililendiamina se cambió respectivamente como se muestra en la Tabla 2. Además, se produjeron resinas de poliamida de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que en la producción de una resina de poliamida, se añadieron simultáneamente 0,438 g de hipofosfito de sodio monohidrato/acetato de sodio (relación molar = 1,5/1) con la carga de ácido adípico, realizando así una reacción de policondensación en estado fundido, seguido de someter a las evaluaciones descritas anteriormente.

10 Los resultados se muestran en la Tabla 2.

[Tabla 2]

| | | Ejemplo 4 | Ejemplo 5 | Ejemplo 6 | Ejemplo 7 | Ejemplo 8 | Ejemplo 9 | Ejemplo comparativo 3 |
|-------------------------------|---|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|-----------------------|
| Composición de xililendiamina | Tipo de xililendiamina | MXDA | MXDA | MXDA | MXDA | MXDA | MXDA | MXDA |
| | Contenido de bis(3-metilbencil)amina*1 | 0,0005 | 0,001 | 0,002 | 0,005 | 0,01 | 0,02 | 0 |
| | Tipo de ácido dicarboxílico | Ácido adípico | Ácido adípico | Ácido adípico | Ácido adípico | Ácido adípico | Ácido adípico | Ácido adípico |
| | Viscosidad relativa | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 |
| Resina de poliamida | Peso molecular promedio en número | 16000 | 16000 | 16000 | 16000 | 16000 | 16000 | 16000 |
| | No sometido a polimerización en fase sólida | - | -0,60 | -1,10 | -0,70 | -0,50 | 0,50 | 0,00 |
| | Valor IA | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| | Valor de la turbidez | 68 | 65 | 55 | 63 | 60 | 67 | 70 |
| | Sometido a polimerización en fase sólida | - | -3,50 | -7,70 | -5,00 | -4,50 | -3,20 | -3,00 |
| | Valor IA | - | -5,10 | -7,70 | -5,00 | -4,50 | -3,20 | -3,00 |

*1: Cantidad sobre la base de 100 partes en masa de xililendiamina

Ejemplo 10

Se preparó una composición de xililendiamina de tal manera que un contenido de bis(3-metilbencil)amina fue de 0,01 partes en masa sobre la base de 100 partes en masa de xililendiamina mixta que tenía una relación de masas de m-xililendiamina a p-xililendiamina de 70/30.

Se cargó un recipiente de reacción equipado con un agitador, un condensador parcial, un condensador total, un termómetro, un embudo de goteo, un tubo de entrada de nitrógeno y un troquel de hebras con 10 kg (68,43 moles) de ácido adípico (fabricado por Rhodia) y 13,14 g de hipofosfito de sodio monohidrato/acetato de sodio (relación molar = 1,5/1), y después de purgar a fondo con nitrógeno, el producto resultante se fundió adicionalmente con calor a 170 °C bajo una pequeña cantidad de corriente de nitrógeno mientras se agitaba el interior del sistema. Se añadieron gota a gota 9,274 kg de la composición de xililendiamina así obtenida (que contenía 47,66 moles de m-xililendiamina y 20,42 moles de p-xililendiamina) al ácido adípico fundido bajo agitación, y la temperatura interna se elevó continuamente a 260 °C durante 2,5 horas mientras se vertía el agua condensada formada en el exterior del sistema.

Una vez completada la adición gota a gota de la composición de xililendiamina, se aumentó la temperatura interna; en el momento en que la temperatura alcanzó los 270 °C, el interior del recipiente de reacción fue evacuado; la temperatura interna se elevó aún más y se continuó una reacción de policondensación en estado fundido a 275 °C durante 20 minutos. A continuación, el interior del sistema se presurizó con nitrógeno, y el polímero resultante se recogió del troquel de hebras y se granuló, obteniéndose así una resina de poliamida. La resina de poliamida resultante se sometió a las evaluaciones descritas anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Además, la resina de poliamida se sometió a polimerización en fase sólida de la misma manera que en el Ejemplo 1, y como para la resina de poliamida después de la polimerización en fase sólida, el valor IA se midió de la misma manera que se describió anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 4

Se produjo una resina de poliamida de la misma manera que en el Ejemplo 10, excepto por no usar la bis(3-metilbencil)amina y someterse a las evaluaciones descritas anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

[Tabla 3]

| | | Unidad | Ejemplo 10 | Ejemplo comparativo 4 | |
|--|---|-----------------------------------|-------------------|-----------------------|-------|
| Composición de xililendiamina | Tipo de xililendiamina (relación de masas de MXDA/PXDA) | - | MXDA/PXDA (70/30) | MXDA/PXDA (70/30) | |
| | Contenido de bis(3-metilbencil)amina*1 | Partes en masa | 0,01 | 0 | |
| Resina de poliamida | Tipo de ácido dicarboxílico | | - | Ácido adípico | |
| | No sometido a polimerización en fase sólida | Viscosidad relativa | - | 2,1 | 2,1 |
| | | Peso molecular promedio en número | - | 16000 | 16000 |
| | | Valor IA | - | -0,50 | 0,50 |
| | | Valor de la turbidez | % | 0,2 | 0,2 |
| | | Semivida de cristalización | seg | 5 | 6 |
| | Sometido a polimerización en fase sólida | Valor IA | - | -12,00 | -9,00 |
| *1: Cantidad sobre la base de 100 partes en masa de xililendiamina | | | | | |

Ejemplo 11

Se preparó una composición de xililendiamina de tal manera que un contenido de bis(3-metilbencil)amina fue de 0,005 partes en masa sobre la base de 100 partes en masa de xililendiamina mixta que tenía una relación de masas de m-xililendiamina a p-xililendiamina de 70/30.

Se cargó un recipiente de reacción equipado con un agitador, un condensador parcial, un condensador total, un termómetro, un embudo de goteo, un tubo de entrada de nitrógeno y un troquel de hebras con 10 kg (49,4 moles) de ácido sebácico (Calidad TA, fabricado por Itoh Oil Chemicals Co., Ltd.) y 11,66 g de hipofosfito de sodio monohidrato/acetato de sodio (relación molar = 1,5/1), y después de purgar a fondo con nitrógeno, el producto resultante se fundió adicionalmente con calor a 170 °C bajo una pequeña cantidad de corriente de nitrógeno

mientras se agitaba el interior del sistema. Se añadieron gota a gota 6,680 kg de la composición de xililendiamina así obtenida (que contenía 34,33 moles de m-xililendiamina y 14,71 moles de p-xililendiamina) al ácido sebácico fundido bajo agitación, y la temperatura interna se elevó continuamente a 240 °C durante 2,5 horas mientras se vertía el agua condensada formada en el exterior del sistema.

5 Una vez completada la adición gota a gota de la composición de xililendiamina, se aumentó la temperatura interna; en el momento en que la temperatura alcanzó los 250 °C, el interior del recipiente de reacción fue evacuado; la temperatura interna se elevó aún más y se continuó una reacción de policondensación en estado fundido a 255 °C durante 20 minutos. A continuación, el interior del sistema se presurizó con nitrógeno, y el polímero resultante se recogió del troquel de hebras y se granuló, obteniéndose así una resina de poliamida. La resina de poliamida resultante se sometió a las evaluaciones descritas anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

10 Además, la resina de poliamida se sometió a polimerización en fase sólida de la misma manera que en el Ejemplo 1, y como para la resina de poliamida después de la polimerización en fase sólida, el valor IA se midió de la misma manera que se describió anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo 12

20 Se preparó una composición de xililendiamina de tal manera que un contenido de bis(3-metilbencil)amina fue de 0,005 partes en masa sobre la base de 100 partes en masa de xililendiamina mixta que tenía una relación de masas de m-xililendiamina a p-xililendiamina de 30/70.

25 Se cargó un recipiente de reacción equipado con un agitador, un condensador parcial, un condensador total, un termómetro, un embudo de goteo, un tubo de entrada de nitrógeno y un troquel de hebras con 10 kg (49,4 moles) de ácido sebácico (Calidad TA, fabricado por Itoh Oil Chemicals Co., Ltd.) y 11,66 g de hipofosfito de sodio monohidrato/acetato de sodio (relación molar = 1,5/1), y después de purgar a fondo con nitrógeno, el producto resultante se fundió adicionalmente con calor a 170 °C bajo una pequeña cantidad de corriente de nitrógeno mientras se agitaba el interior del sistema. Se añadieron gota a gota 6,680 kg de la composición de xililendiamina así obtenida (que contenía 14,71 moles de m-xililendiamina y 34,33 moles de p-xililendiamina) al ácido sebácico fundido bajo agitación, y la temperatura interna se elevó continuamente a 262 °C durante 2,5 horas mientras se vertía el agua condensada formada en el exterior del sistema.

35 Una vez completada la adición gota a gota de la composición de xililendiamina, se aumentó la temperatura interna; en el momento en que la temperatura alcanzó 265 °C, el interior del recipiente de reacción fue evacuado; la temperatura interna se elevó aún más y se continuó una reacción de policondensación en estado fundido a 275 °C durante 20 minutos. A continuación, el interior del sistema se presurizó con nitrógeno, y el polímero resultante se recogió del troquel de hebras y se granuló, obteniéndose así una resina de poliamida. La resina de poliamida resultante se sometió a las evaluaciones descritas anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

40 Además, la resina de poliamida se sometió a polimerización en fase sólida de la misma manera que en el Ejemplo 1, y como para la resina de poliamida después de la polimerización en fase sólida, el valor IA se midió de la misma manera que se describió anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

[Tabla 4]

| | | Unidad | Ejemplo 11 | Ejemplo 12 | |
|--|---|-----------------------------------|-------------------|-------------------|-------|
| Composición de xililendiamina | Tipo de xililendiamina (relación de masas de MXDA/PXDA) | - | MXDA/PXDA (70/30) | MXDA/PXDA (30/70) | |
| | Contenido de bis(3-metilbencil)amina*1 | Partes en masa | 0,005 | 0,005 | |
| Resina de poliamida | Tipo de ácido dicarboxílico | | - | Ácido sebácico | |
| | No sometido a polimerización en fase sólida | Viscosidad relativa | - | 2,26 | 2,26 |
| | | Peso molecular promedio en número | - | 15000 | 15000 |
| | | Valor IA | - | 1,30 | -1,00 |
| | | Valor de la turbidez | % | 0,1 | 0,1 |
| | | Semivida de cristalización | seg | 25 | 8 |
| Sometido a polimerización en fase sólida | Valor IA | - | -13,60 | -14,00 | |
| *1: Cantidad sobre la base de 100 partes en masa de xililendiamina | | | | | |

45

Se observa a partir de los resultados de las Tablas 1 a 4 que las resinas de poliamida obtenidas por el método de producción de la presente invención mediante el uso de la composición xililendiamina de la presente invención tienen menos coloración y rápida cristalización en comparación con las resinas de poliamida de los ejemplos comparativos.

5 **Aplicabilidad industrial**

10 Cuando la composición de xililendiamina de la presente invención se usa como materia prima para una resina de poliamida, se puede obtener una resina de poliamida que tiene menos coloración y rápida cristalización. Además, la composición de xililendiamina de la presente invención también es adecuada para diversas aplicaciones para un agente de curado de resina epoxi y similar, o como materia prima para un compuesto de isocianato.

15 Además, la resina de poliamida resultante del método de producción de la presente invención tiene menos coloración y, por lo tanto, se usa adecuadamente para materiales de películas de embalaje, recipientes huecos, diversos materiales de moldeo, fibras y similares. La resina de poliamida resultante del método de producción de la presente invención tiene rápida cristalización y es excelente en procesabilidad de transparencia y moldeo.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de xililendiamina que comprende xililendiamina y bis(metilbencil)amina, siendo un contenido de la bis(metilbencil)amina de 0,0005 a 0,1 partes en masa sobre la base de 100 partes en masa de la xililendiamina.
2. La composición de xililendiamina de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la xililendiamina es m-xililendiamina, p-xililendiamina o una mezcla de las mismas.
- 10 3. La composición de xililendiamina de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la xililendiamina es m-xililendiamina.
4. La composición de xililendiamina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que un contenido de la xililendiamina es del 99,5 % en masa o más.
- 15 5. La composición de xililendiamina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que se usa para materia prima de una resina de poliamida.
6. La composición de xililendiamina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que se usa para un agente de curado de resina epoxi.
- 20 7. Un método de producción de una resina de poliamida que comprende las etapas de introducir una diamina que contiene xililendiamina, un ácido dicarboxílico y bis(metilbencil)amina en una cantidad de 0,0005 a 0,1 partes en masa basado en 100 partes en masa de la xililendiamina, en un sistema de reacción y realizar una reacción de policondensación.
- 25 8. El método de producción de una resina de poliamida de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el ácido dicarboxílico es al menos uno seleccionado entre un ácido dicarboxílico alifático que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, ácido tereftálico y ácido isoftálico.
- 30 9. El método de producción de una resina de poliamida de acuerdo con las reivindicaciones 7 u 8, en el que un contenido de la xililendiamina en la diamina es del 70 % en moles o más y un contenido del ácido dicarboxílico alifático que tiene de 4 a 20 átomos de carbono en el ácido dicarboxílico es del 50 % en moles o más.
- 35 10. El método de producción de una resina de poliamida de acuerdo con las reivindicaciones 8 o 9, en el que el ácido dicarboxílico alifático que tiene de 4 a 20 átomos de carbono es al menos uno seleccionado entre ácido adípico y ácido sebáico.
- 40 11. El método de producción de una resina de poliamida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en el que la xililendiamina es m-xililendiamina, p-xililendiamina o una mezcla de las mismas.
12. El método de producción de una resina de poliamida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, en el que la xililendiamina es m-xililendiamina.
- 45 13. El método de producción de una resina de poliamida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12, que comprende además la etapa de realizar polimerización en fase sólida.