

明 細 書

発明の名称： ポリアミドの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、成形材料、ボトル、シート、フィルムおよび繊維等の用途に好適に利用されるポリアミドの製造方法に関する。更に詳しくは、パラキシリレンジアミンを70モル%以上含むジアミン成分と炭素数6～18の脂肪族ジカルボン酸を70モル%以上含むジカルボン酸成分とを溶媒の非存在下に直接溶融重合させるポリアミドの回分式製造方法に関する。

背景技術

[0002] ジカルボン酸成分とジアミン成分を重縮合してポリアミドを製造する方法としては、ジカルボン酸成分とジアミン成分からナイロン塩水溶液を得たあと、加圧条件にて溶融重合する方法が一般的に広く知られている。

またナイロン塩水溶液を作らず、溶媒の非存在下でジカルボン酸成分とジアミン成分とを直接溶融重合させる方法が開示されている（特許文献1参照）。この方法は、生成するポリマーの温度を、そのポリマーの融点以上になるように昇温しながら、ジアミン成分の添加を行う方法であり、水（ナイロン塩水溶液に伴う水）や溶媒を留去させる必要がないため、経済的に優位な製造方法と言える。

この製造方法では、ジアミン成分の沸点は生成するポリアミドの融点以上であることが製造上有利である。沸点がポリアミドの融点より低い場合には、添加されたジアミンが蒸発するために、重縮合が効率的に進行しないためである。キシリレンジアミンの沸点は274℃前後であり、他の一般的なポリアミドの製造に用いられるジアミン、例えばヘキサメチレンジアミンの沸点199～205℃と比較して高い。このため、溶媒の非存在下でジカルボン酸成分とジアミン成分とを直接溶融重合する製造方法は、キシリレンジアミンを用いた場合に有利な製造方法と言える。

[0003] 溶媒の非存在下でジカルボン酸成分とジアミン成分とを直接溶融重合する

製造方法は、ジカルボン酸成分、ジアミン成分共にモノマーとして気相部に飛散しやすく、反応槽気相部などにナイロン塩やオリゴマーが形成される。一度形成したこれらのナイロン塩やオリゴマーは、通常、ジカルボン酸成分とジアミン成分との重縮合反応によって発生する縮合水に溶解し、反応液内に戻され、品質及び製造上ともに特に大きな問題とはならない。

しかし、ジアミン成分中のパラキシリレンジアミンの割合が50モル%以上となると、反応槽と分縮器を接続する配管や反応釜気相部に付着物が認められるようになる。これは、パラキシリレンジアミンの含有率が高くなるに従って、ジアミン成分とジカルボン酸成分からなる塩の水への溶解性が低くなるためである。この現象は、ジアミン成分中のパラキシリレンジアミンの割合が70モル%以上の場合に、より顕著に認められる。気相部に飛散したジアミン及びジカルボン酸のモノマーが形成する塩は、反応によって生じる縮合水への溶解度が低いため、反応槽気相部及びペーパー管内に付着すると洗い流されずに付着物を形成する。

このような付着は特に反応槽気相部や反応槽と分縮器を接続する配管で生じやすい。これは該箇所が他の部位よりも温度が低く、また付着物は高温の水への溶解度も低いため、付着物の上へ更なる付着物が沈着し、付着はより顕著なものとなるからである。また、これらは熱履歴を受けて高重合度化あるいはゲル化することもある。

[0004] 塊状の付着物はポリアミドの製造中に剥離して、得られた製品中に未溶融物として混入して品質を悪化させることがある。またこのような未溶融物は、ポリアミドを反応装置より取り出す際に、ダイホールを目詰まりさせたり、ストランド切れを起こしたりするなど、安定なペレタイジング操作を妨げる要因にもなる。従って、定期的に反応装置を開放して、こうした付着物を人為的に除去あるいは溶媒などで洗浄することが必要となる。

塊状の付着物の生成を抑制して生産効率を上げるポリアミドの合成方法が開示されている（特許文献2参照）。これは、攪拌翼のデザインに特徴を持たせることにより、攪拌装置への付着物の生成を抑制するためのものである。

。しかしながら、反応槽気相部及び反応槽と分縮器を接続する配管へのナイロン塩、オリゴマー付着物の抑制効果については全く述べられていない。

次に、パラキシリレンジアミンを20モル%以上含むキシリレンジアミンを70モル%以上含むジアミン成分と、70モル%以上のアジピン酸を含有するポリアミドの製造方法において、反応槽内のポリマーの堆積抑制方法として、0.1～0.4MPaGの範囲の加圧条件下、ジカルボン酸成分にジアミン成分を直接滴下する方法が開示されている（特許文献3参照）。特許文献3には、上記組成における加圧条件下での堆積抑制効果について述べられている。しかしながら、パラキシリレンジアミン70モル%以上含むジアミン成分とジカルボン酸成分からなるポリアミド樹脂のように、水への溶解性が低い塩を形成する組み合わせでは堆積が形成しやすく、加圧条件下で合成しただけでは十分な付着物抑制効果は得られない。

[0005] 以上のことから、パラキシリレンジアミンが70モル%以上含まれるジアミン成分を用いて、溶媒の非存在下でジカルボン酸成分とジアミン成分とを直接溶融重合させてポリアミドを製造する場合、反応槽気相部及びペーパー管への付着物を抑制して生産効率を上げると共に、得られる製品中に該付着物に起因する未溶融物の混入を低減させるため、反応槽気相部及び反応槽と分縮器を接続する配管への付着を抑制させる方法が望まれていた。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開昭57-200420号公報

特許文献2：特開2010-7056号公報

特許文献3：特開2010-7055号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の課題は、パラキシリレンジアミン70モル%以上を含むジアミン成分とジカルボン酸成分とを溶媒の非存在下に直接溶融重合させるポリアミ

ドの回分式製造方法において、反応槽気相部及びペーパー管への付着物の生成を抑制し、得られる製品中に該付着物に起因する未溶融物の混入が少ないポリアミドの製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、かかる課題を解決するために鋭意検討した結果、特定の形状の攪拌翼を用いて、特定の条件にてポリアミドを合成することにより、反応槽気相部及び反応槽と分縮器を接続する配管等への付着物の形成および製品中への未溶融物の混入を低減できることを見出し、本発明を完成させた。

[0009] すなわち、本発明は、攪拌翼を具備した回分式反応装置内で、パラキシリレンジアミンを70モル%以上含むジアミン成分と炭素数6～18の脂肪族ジカルボン酸を70モル%以上含むジカルボン酸成分とを溶媒の非存在下で直接溶融重合させるポリアミドの製造方法であって、

(1) 0.2～0.5MPa (Abs) の圧力条件下でジアミン成分とジカルボン酸成分とを反応させ、

(2) 反応中の反応槽内の気相部温度を200℃以上に保持し、

(3) ジアミン成分の添加開始から、添加終了後かつ落圧開始前迄の間、
$$Fr = (N/60)^2 \times d / g$$
 (N: 攪拌速度 [rpm]、d: 攪拌翼の直径 [m]、g: 重力加速度 [m/s^2]) で表わされる攪拌フルード数が0.0002～0.15となるように反応槽内を攪拌し、かつ

(4) 水平方向の構造体を有さないか、又は、攪拌時に反応液と気相部の界面と接触しない水平方向の構造体を有する攪拌翼を用いることを特徴とするポリアミドの製造方法に関する。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、反応槽気相部及び反応槽と分縮器を接続する配管等へのポリマーやナイロン塩、オリゴマーの付着を抑制でき、定期的な洗浄を削減できて生産効率を上げることができる。また安定したペレタイジング操作が可能となると共に、未溶融物の混入が少なく安定した品質の良好なポリアミドを得ることができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]実施例、比較例に使用した鉛直方向に螺旋を巻いたヘリカルリボン翼を備えた反応装置の例図である。

[図2]実施例、比較例に使用したアンカー翼とパドル翼からなる攪拌翼を備えた反応装置の例図である。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明のポリアミドの製造方法は、攪拌翼を具備した回分式反応装置内で、パラキシリレンジアミンを70モル%以上含むジアミン成分と炭素数6～18の脂肪族ジカルボン酸を70モル%以上含むジカルボン酸成分とを溶媒の非存在下で直接熔融重合させるポリアミドの製造方法であって、

(1) 0.2～0.5MPa (Abs) の圧力条件下でジアミン成分とジカルボン酸成分とを反応させ、

(2) 反応中の反応槽内の気相部温度を200℃以上に保持し、

(3) ジアミン成分の添加開始から、添加終了後かつ落圧開始前迄の間、
$$Fr = (N/60)^2 \times d / g$$
 (N: 攪拌速度 [rpm]、d: 攪拌翼の直径 [m]、g: 重力加速度 [m/s^2]) で表わされる攪拌フルード数が0.002～0.15となるように反応槽内を攪拌し、かつ

(4) 水平方向の構造体を有さないか、又は、攪拌時に反応液と気相部の界面と接触しない水平方向の構造体を有する攪拌翼を用いることを特徴とする。

[0013] (ジアミン成分)

ジアミン成分としては、パラキシリレンジアミンを70モル%以上、好ましくは80モル%以上、更に好ましくは90モル%以上(100モル%含む)含む。このようなジアミン成分において、本発明の効果が顕著に得られる。

[0014] パラキシリレンジアミン以外の使用できるジアミン成分としては、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタ

ン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン等の脂肪族ジアミン；パラフェニレンジアミン、オルソフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、メタキシリレンジアミン等の芳香族ジアミン；1, 2-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、1, 3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、1, 4-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン等の脂環族ジアミンから選ばれる一種以上の一般に知られているジアミンが挙げられる。これらのうち耐熱性及び機械物性の観点から、ジアミン成分がパラキシリレンジアミンとメタキシリレンジアミンとを含むことが好ましい。この場合に、パラキシリレンジアミン及びメタキシリレンジアミンの総量に対するメタキシリレンジアミンの割合は、好ましくは30モル%以下であり、より好ましくは20モル%以下、更に好ましくは10モル%以下である。

[0015] （ジカルボン酸成分）

ジカルボン酸成分としては、炭素数6～18の脂肪族ジカルボン酸が用いられるが、一種以上の炭素数6～18の直鎖脂肪族ジカルボン酸を好ましくは70モル%以上、より好ましくは80モル%以上、更に好ましくは90モル%以上（100モル%も含む）含む。炭素数6～18の直鎖脂肪族ジカルボン酸としては、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸等の α 、 ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸を例示できる。この中でも、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸から選ばれる一種以上が好ましく、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸から選ばれる一種以上がより好ましく、セバシン酸が更に好ましい。本発明に用いる脂肪族ジカルボン酸の炭素数は6～18であり、吸水性と耐熱性のバランスの観点から、好ましくは8～14であり、より好ましくは9～12である。

[0016] 炭素数6～18の脂肪族ジカルボン酸以外の使用できる他のジカルボン酸としては、コハク酸、グルタル酸等の炭素数5以下の α 、 ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4-ビフェニルジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；1, 4-シ

クロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、デカリンジカルボン酸、テトラリンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸から選ばれる一種以上のジカルボン酸が挙げられる。

[0017] ジアミン成分、ジカルボン酸成分以外のポリアミド形成成分としては、特に限定されないが、カプロラクタム、バレロラクタム、ラウロラクタム、ウンデカラクタムなどのラクタム、1, 1-アミノウンデカン酸、1, 2-アミノドデカン酸などのアミノカルボン酸などを挙げることができる。

[0018] (リン化合物)

溶融重合中における着色を抑制するため、ポリアミドの製造の際にリン化合物を添加することが出来る。リン化合物としては、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、又はこれらの塩あるいはエステル化合物を使用できる。リン酸塩としては、リン酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸マンガン、リン酸ニッケル、リン酸コバルトなどを例示できる。リン酸エステルとしては、リン酸メチルエステル、リン酸エチルエステル、リン酸イソプロピルエステル、リン酸ブチルエステル、リン酸ヘキシルエステル、リン酸イソデシルエステル、リン酸デシルエステル、リン酸ステアリルエステル、リン酸フェニルエステルなどが例示できる。亜リン酸塩としては、亜リン酸カリウム、亜リン酸ナトリウム、亜リン酸カルシウム、亜リン酸マグネシウム、亜リン酸マンガン、亜リン酸ニッケル、亜リン酸コバルトなどを例示できる。亜リン酸エステルとしては、亜リン酸メチルエステル、亜リン酸エチルエステル、亜リン酸イソプロピルエステル、亜リン酸ブチルエステル、亜リン酸ヘキシルエステル、亜リン酸イソデシルエステル、亜リン酸デシルエステル、亜リン酸ステアリルエステル、亜リン酸フェニルエステルなどが例示できる。次亜リン酸塩としては、次亜リン酸カリウム、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カルシウム、次亜リン酸マグネシウム、次亜リン酸マンガン、次亜リン酸ニッケル、次亜リン酸コバルトなどを例示できる。これらのリン化合物は単独、または二種以上組み合わせて用いてもよい。

[0019] これらのリン化合物の添加方法は、ポリアミドの原料であるジアミン成分もしくはジカルボン酸成分に添加する方法、重合中に添加する方法などが挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0020] (回分式反応装置)

本発明における回分式反応装置は、攪拌翼などの攪拌装置を具備し、反応装置として用いることができる構造を有するもので、耐圧設計されたものを使用する。また、本発明における回分式反応装置は、ジアミン成分およびジカルボン酸成分の留出を抑制するために、伝熱面の温度を制御可能である分縮器が具備されていることが望ましい。本発明における回分式反応装置は、前記で述べた攪拌装置及び分縮器以外にも、反応槽を加温するための装置、気相部温度を測定するための温度計、全縮器、反応槽の気相部を加温するためのヒータ、ジアミン導入管及び窒素ガス導入管などが具備されていることが好ましい。

[0021] 本発明の実施例で使用される回分式反応装置の概略図を図1及び図2に示す。図1に示す回分式反応装置は、反応槽本体7に、攪拌駆動部1、回転軸2、攪拌シール部3、水平柱状体4、鉛直柱状体6、ヘリカルリボン状羽根板8、天板9、分縮器10、全縮器11、及び窒素ガス導入管14などを具備する。図1に示す回分式反応装置に具備される攪拌翼は、鉛直方向に螺旋を巻いた羽根板を有するヘリカルリボン状羽根板8であり、水平方向の構造体は存在しないものである。図2に示す回分式反応装置は、反応槽本体7に、攪拌駆動部1、回転軸2、攪拌シール部3、鉛直柱状体6、天板9、アンカー状羽根板12、パドル状羽根板13、分縮器10、全縮器11、及び窒素ガス導入管14などを具備する。図2に示す回分式反応装置に具備される攪拌翼はアンカー状羽根板12及びパドル状羽根板13である。該パドル状羽根板13は水平方向の構造体であるが、攪拌時に反応液との接液部に水平方向の構造体が接触しない構造のものである。

[0022] (ポリアミドの製造方法)

本発明のポリアミドの製造方法では、具体的には、回分式反応装置内にジ

カルボン酸成分を供給し、次いでジアミン成分を添加して重合反応を行う。

ジカルボン酸成分とジアミン成分の混合は、具体的には、溶融したジカルボン酸成分を反応槽中で攪拌し、これにジアミン成分を連続的にもしくは間欠的に添加し、添加の間に反応混合物の温度を逐次昇温させ、所定の温度に保持することによって行われる。ジアミン成分の添加時間は特に制限されないが、添加速度が速すぎる場合には、加熱能力不足によって反応系の昇温速度が遅くなることがある。添加時間は、反応装置の容積やヒータなどの加熱能力などにもより一概には決定できないが、一般的には30分～5時間の範囲から選択され、好ましくは30分～4時間の範囲である。

[0023] ジカルボン酸成分とジアミン成分の反応混合物の昇温速度はアミド化反応熱、縮合水の蒸発潜熱、供給熱等に依存するため、ジアミン成分の添加速度が適時調整される。ジアミン成分の添加終了時点で反応混合物の温度は反応混合物が溶融状態となるポリアミドの融点以上、かつ（融点+35℃）未満が好ましく、より好ましくは（融点+15℃）未満、更に好ましくは（融点+5℃）未満である。

本発明でいう融点とは示差走査熱量計（DSC）の測定等で観測される結晶融解熱に起因する吸熱ピーク温度を指し、反応系の融点は適宜DSC等で測定することにより確認できる。

[0024] 反応の進行と共に生成する縮合水は、分縮器と全縮器を通して反応系外に留去される。縮合水と共に蒸気として反応系外に留出するジアミン成分、昇華により留出するジカルボン酸等は、分縮器で水蒸気と分離され、反応槽に再度戻されることが好ましい。

[0025] 本発明においては、反応の際の反応圧力を0.2MPa（Abs）以上とし、かつ反応槽気相部の温度を高温に保持する。反応槽気相部の温度を一定とする場合、反応圧力を上昇させることにより気相部のジアミン成分やジカルボン酸成分のモル分率は低下し、ジアミン成分やジカルボン酸成分の蒸発量が抑制されるため、反応槽気相部等へのナイロン塩、もしくはオリゴマーの付着量が抑制される。反応槽気相部等に形成したナイロン塩及びオリゴマー

一は、ジアミン成分とジカルボン酸成分の反応によって発生する縮合水の還流液で洗い流される。

[0026] しかし、パラキシリレンジアミンとセバシン酸とからなるナイロン塩のように、水への溶解度が低い塩の場合、縮合水の還流だけではナイロン塩、オリゴマー付着物を洗い流す効果が低い。ここで、反応槽気相部の温度を高く保持することによって、気相中のジアミン成分のモル分率が上昇する。高温の水には溶解しないナイロン塩、オリゴマーも、一定濃度以上のジアミン成分を含んだ高温の還流液には溶解する。特に反応槽気相部の温度が200℃以上の還流液では、付着した塩、オリゴマーの溶解力が高くなる。そのため、本発明においては、反応時に反応槽内の圧力を0.2 MPa (Abs) 以上、反応槽内の気相部温度を200℃以上に保持する。

反応槽内の気相部温度を200℃以上に保持する方法は特に限定されないが、例えば、反応容器の天板へのヒータの設置、分縮器温度の調整による還流量の制御、反応容器の天板からの放熱を防ぐために天板を保温するなどの方法が挙げられる。

反応槽内の気相部温度を200℃以上に保持する方法は、反応槽の規模、構造によって最適な方法を適宜選択することができる。

[0027] 反応槽にジカルボン酸を仕込み、以降の反応槽内の圧力を0.2 MPa (Abs) 以上の圧力まで加圧することで、ジカルボン酸の蒸発は抑制される。しかし、反応槽内の圧力が0.5 MPa (Abs) を超えると、ジアミン成分の滴下開始後の気相中のジアミン成分モル分率が低下し、ジアミン蒸気によるナイロン塩、オリゴマーの十分な溶解効果が得られない。また、反応槽気相部の温度が200℃未満でも、気相中のジアミン成分モル分率が低下するため、ジアミン蒸気によるナイロン塩、オリゴマーの十分な溶解効果が得られない。以上の観点から、本発明においては、反応時の圧力は0.2～0.5 MPa (Abs) であり、好ましくは0.2～0.40 MPa (Abs) であり、反応中の反応槽内の気相部の温度は200℃以上であり、好ましくは200～300℃であり、より好ましくは200～260℃とする。

本発明における、反応中の反応槽内の気相部の温度とは、ジアミン成分とジカルボン酸成分との反応開始から重縮合反応終了までの反応槽内の気相部のガス温度をいう。

[0028] ジカルボン酸成分やジアミン成分の気相部への散逸は、蒸気としての形態だけではなく、攪拌翼の構造体と反応液が衝突することによる反応液の飛沫によっても生じる。この飛沫は蒸気同様に反応槽の気相部にナイロン塩、オリゴマーを形成する。特に、パドル翼や羽根板のサポートのように、攪拌翼の反応液面に接する部分に水平方向の構造体が存在すると、反応液面との接触頻度が高くなり、発生する飛沫量が増大することにより反応槽気相部にナイロン塩、オリゴマー付着物が形成しやすくなる。そのため、本発明において、攪拌翼としては、上記水平方向の構造体を有さないもの、あるいは水平方向の構造体を有するものであっても、攪拌時に反応液との接液部に水平方向の構造体が接触しない構造のものを使用するのが好ましい。本発明において、攪拌翼としては、例えば、攪拌翼を形成する羽根板がらせん状に巻いた帯状であるヘリカルリボン翼であって、羽根板を支持するためのサポートを有さないものなどが好ましく挙げられる。このような攪拌翼としては、具体的には、図1に示されるような形状のものをを用いることができる。

[0029] 本発明においては、ジアミン成分の添加開始から、添加終了後かつ落圧開始前迄の間、下記式(1)で定義される攪拌フルード数(F_r)が0.0002~0.15の範囲、好ましくは0.001~0.13の範囲、より好ましくは0.004~0.11の範囲、更に好ましくは0.01~0.100の値となるように反応槽内を攪拌する。

$$F_r = (N/60)^2 \times d / g \quad (1)$$

なお式(1)中、 N は攪拌速度[rpm]、 d は攪拌翼の直径[m]、 g は重力加速度[m/s²]を表す。なお、 d で表される攪拌翼の直径は、例えば、図1に示されるようなヘリカルリボン翼では、ヘリカルリボン羽根板のらせんの直径をいい、図2に示されるようなアンカー翼とパドル翼からなる攪拌翼にあっては、アーム両端の幅をいう。

攪拌フルード数を上記の範囲に制御することで、反応液と添加したジアミン成分を速やかに混合することができ、かつ反応液面からの飛沫の発生を抑制することができるため、反応槽の気相部への付着物の形成を抑制することができる。攪拌フルード数は攪拌による慣性力と重力の比であり、慣性力が大きくなり攪拌フルード数が大きくなりすぎると、攪拌翼に水平方向の構造体がなくても攪拌棒や羽根板と反応液の衝突により発生した飛沫が飛散し、反応槽の気相部及び反応槽と分縮器を接続する配管部にナイロン塩、オリゴマー付着物が形成される。

[0030] 本発明においては、反応液からの飛沫の発生を抑制する観点から、上記攪拌フルード数 (F_r) は、ジアミン成分の添加開始から、添加終了後かつ落圧開始前迄の間、上記範囲の値を保持すればよい。さらに上記攪拌フルード数 (F_r) は、落圧開始後かつ減圧開始前まで上記範囲を保持してもよい。それ以前あるいはそれ以降の工程においては、攪拌フルード数 (F_r) の値は任意である。但し、落圧又は減圧の間は、反応液から縮合水が発生することにより発泡するため、反応液面の急激な上昇が起こらない範囲で攪拌することが望ましい。なお、本明細書における落圧とは、0.2～0.5 MPa (Abs) の圧力条件下でジアミン成分とジカルボン酸成分とを反応させた後、反応槽内の圧力を常圧に低下させることをいう。

[0031] 本発明におけるジアミン成分とジカルボン酸成分との溶融重合は、ジアミン成分の70モル%以上がパラキシリレンジアミンであるため、溶融したジカルボン酸成分にジアミン成分を溶媒非存在下で連続的または間欠的に添加して重合させる直接溶融重合方法が、溶媒除去に時間がかからないため好ましい。ジカルボン酸成分を溶融する場合は、酸化による着色を避ける目的から窒素等の不活性ガス雰囲気で行うことが望ましい。ジカルボン酸成分の溶融は反応槽内で行ってもよいし、専用の溶融槽で溶融した後、反応槽に仕込んでもよい。反応槽の利用効率を高める観点からは、専用の溶融槽の使用が好ましい。

[0032] 本発明では所望のモルバランスを有するポリアミド（ジアミン成分過剰、

ジカルボン酸成分過剰および等モルの場合を含む)を得るため、仕込みのモルバランスは任意に選択される。仕込みのモルバランスの調整方法は、例えば溶融状態にあるジカルボン酸を溶融槽ごと質量計量器で計量し、反応槽に供給した後、ジアミン貯槽を質量計量器で計量しつつ、ジアミンを反応系に供給する方法が例示できる。本発明においてジアミン成分およびジカルボン酸成分の質量を計量する場合、ロードセル、天秤等の質量計量器が好適に利用可能である。

[0033] 溶融ジカルボン酸成分にジアミン成分を添加する際、実質的にアミド化反応が進行する温度である160℃以上の温度に溶融ジカルボン酸が昇温されることが好ましく、かつ中間体として生成するオリゴマーおよび／または低分子量ポリアミドが溶融状態となって反応系全体が均一な流動状態を保持しうる温度に設定されていることが好ましい。反応速度およびアミドの分解温度を考慮すると、ポリアミドの合成における反応温度は通常150～350℃、好ましくは180～320、より好ましくは200～320℃、更に好ましくは270～320℃の範囲である。ポリアミドの合成における反応温度とはジカルボン酸成分にジアミン成分を添加した反応混合物の液温である。

[0034] ジアミン成分を添加終了後、反応槽内の圧力を常圧まで落圧し、さらに、減圧状態、好ましくは80kPa以下まで低下させることが好ましい。反応槽内の圧力を80kPa以下まで低下させることにより、気相部分に存在する水蒸気を反応系外に留去し、アミド化平衡を利用し重合度を更に高めることができる。落圧速度は反応槽の規模や圧力にもよるが、0.002～0.02MPa／分の範囲で圧力を低下させることが好ましい。

本発明では、ジアミン成分を添加終了後、落圧開始前に、ジアミン成分の添加終了時の圧力で5分～3時間保持することが好ましく、10分～1時間保持することがより好ましい。ジアミン成分の添加終了時の圧力で上記の範囲の時間保持することにより、仕込みのモルバランスが精度良くポリアミドのモルバランスに再現される。

前記圧力低下後に、得られたポリアミドを反応槽から排出する際には通常、反応槽を加圧して行うが、この反応槽の加圧開始の時点をも、重縮合反応終了とした。この場合、窒素等の不活性ガスを用いることが好ましい。本発明によれば、排出後の反応槽にはナイロン塩やオリゴマーの付着が少ないため、引き続き次バッチの反応が行えるので、連続した回分式生産が可能である。

実施例

[0035] 以下に実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。

[0036] ポリアミドの合成終了後の反応槽の気相部(分縮器を具備する反応装置の場合は分縮器に至る配管も含む)における、ジアミン及びジカルボン酸からなるナイロン塩、オリゴマー及びポリマーの付着による堆積物の有無は、下記の基準によって判断した。

(評価基準)

堆積物なし：堆積物の厚さが、反応器の気相部(分縮器を具備する反応装置の場合は分縮器に至る配管も含む)表面における平均厚さで0.5 mm未満であり、かつ該気相部および該気相部にある構造物に厚さが3 mm以上の堆積物がない。

堆積物あり：堆積物の厚さが、反応器の気相部(分縮器を具備する反応装置の場合は分縮器に至る配管も含む)表面における平均厚さで0.5 mm以上である。または該気相部および該気相部にある構造物に局所であっても厚さが3 mm以上の堆積物がある。

[0037] <実施例1>

攪拌翼として図1に示すような鉛直方向に螺旋を巻いた羽根板を有するヘリカルリボン翼8、温調されたオイルが流通する分縮器、全縮器、及び窒素ガス導入管を具備し、全面をマントルヒーターで覆われた6リットルステンレス製の回分式反応装置を用いて、次のようにポリアミドを合成した。

セバシン酸1810 g (純度99.70 wt%)を仕込み、十分に窒素置

換した後、0.4MPa (Abs) まで加圧し、攪拌しながらセバシ酸を
 190℃まで加熱した。温度到達後、パラキシリレンジアミン (純度99.85wt%) 1215gを110分かけて滴下した。ジアミンの滴下終了時の反応液温度が300℃になるように加熱温度を調整し、反応圧力を0.4MPa (Abs) 一定に調整し、分縮器出口側蒸気温度を144~147℃に制御し、留出する蒸気は全縮器を通して凝縮させ、系外に放出した。ジアミンの滴下終了後、攪拌しながら0.4MPa (Abs) で15分間該温度にて保持した後、0.01MPa/分の速度で30分かけて常圧まで落圧し、さらに80kPa (Abs) まで減圧し、80kPa (Abs) で10分間攪拌保持した。攪拌翼は、羽根板が反応液を押し下げるとな下降流を形成する方向に回転させた。ジアミン滴下開始から終了後の0.4MPa (Abs) 保持までは攪拌フルード数 $Fr=0.045$ (100rpm) で攪拌し、以降は攪拌翼と回転軸の接続部材である水平柱状体4が常時液面より上になるように攪拌を調節した。反応槽気相部ガス温度は、ジアミンの滴下開始から、重縮合反応終了までの間、反応槽の天板の外側に設置したヒータを用いて200℃以上に保持した。80kPa (Abs) で10分間攪拌保持した後、攪拌を停止し、窒素で反応装置内を加圧することにより重縮合反応終了とし、ポリマーを装置ボトムから抜出した。5バッチ連続にて合成を行った反応槽内及び反応槽と分縮器を接続する配管の状況を確認したところ、堆積物なしと判断した。結果を表1に示す。

[0038] <実施例2>

攪拌翼として図1に示すような鉛直方向に螺旋を巻いた羽根板を有するヘリカルリボン翼8、温調されたオイルが流通する分縮器、全縮器、及び窒素ガス導入管を具備し、反応槽全面をオイルが流通するジャケットで覆われた50リットルステンレス製の回分式反応装置を用いて、次のようにポリアミドを合成した。

セバシ酸15.133kg (純度99.70wt%) を仕込み、十分窒素置換した後、0.4MPa (Abs) まで加圧し、攪拌しながらセバシ酸

を190℃まで加熱した。温度到達後、パラキシリレンジアミン（純度99.85wt%）10.125kgを110分かけて滴下した。ジアミンの滴下終了時の反応液温度が300℃になるように加熱温度を調整し、反応圧力を0.4MPa（Abs）一定に調整し、分縮器出口側蒸気温度を144～147℃に制御し、留出する蒸気は全縮器を通して凝縮させ、系外に放出した。ジアミンの滴下終了後、攪拌しながら0.4MPa（Abs）で15分間該温度にて保持した後、0.01MPa／分の速度で30分かけて常圧まで落圧し、80kPa（Abs）まで減圧し、80kPa（Abs）で10分間攪拌保持した。ジアミン滴下開始から終了後の0.4MPa（Abs）保持までは攪拌フルード数 $Fr=0.094$ （100rpm）で攪拌し、以降は攪拌翼と回転軸の接続部材である水平柱状体が常時液面より上になるように攪拌を調節した。攪拌翼は、羽根板が反応液を押し下げるような下降流を形成する方向に回転させた。反応槽気相部ガス温度は、ジアミンの滴下開始から、重縮合反応終了までの間、反応槽の天板の外側に設置したヒータを用いて200℃以上に保持した。80kPa（Abs）で10分間攪拌保持した後、攪拌を停止し、窒素で反応装置内を加圧することにより重縮合反応終了とし、ポリマーを装置ボトムから抜出した。3バッチ連続にて合成を行った反応槽内及び反応槽と分縮器を接続する配管の状況を確認したところ、堆積物なしと判断した。結果を表1に示す。

[0039] <実施例3>

攪拌翼として図1に示すような鉛直方向に螺旋を巻いた羽根板を有するヘリカルリボン翼8、温調されたオイルが流通する分縮器、全縮器、及び窒素ガス導入管を具備し、反応槽全面をオイルが流通するジャケットで覆われた500リットルステンレス製の回分式反応装置を用いて、次のようにポリアミドを合成した。

セバシン酸90.00kg（純度99.85wt%）を仕込み、十分窒素置換した後、0.4MPa（Abs）まで加圧し、攪拌しながらセバシン酸を190℃まで加熱した。温度到達後、パラキシリレンジアミン（純度99

、8 wt %) 134.65 kg を110分かけて滴下した。ジアミンの滴下終了時の反応液温度が300℃になるように加熱温度を調整し、反応圧力を0.4 MPa (Abs) 一定に調整し、分縮器出口側蒸気温度を144～147℃に制御し、留出する蒸気は全縮器を通して凝縮させ、系外に放出した。ジアミンの滴下終了後、攪拌しながら0.4 MPa (Abs) で15分間該温度にて保持した後、0.01 MPa / 分の速度で30分かけて常圧まで落圧し、80 kPa (Abs) まで減圧し、80 kPa (Abs) で10分間攪拌保持した。ジアミン滴下開始から終了後の0.4 MPa (Abs) 保持までは、攪拌フルード数 $Fr = 0.033$ (41 rpm) にて攪拌し、以降は攪拌翼と回転軸の接続部材である水平柱状体が常時液面より上になるように攪拌を調節した。攪拌翼は、羽根板が反応液を押し下げるような下降流を形成する方向に回転させた。反応槽気相部ガス温度は、ジアミンの滴下開始から、重縮合反応終了までの間、反応槽上面の天板を保温材で保温することにより200℃以上に保持した。80 kPa (Abs) で10分間攪拌保持した後、攪拌を停止し、窒素で反応装置内を加圧することにより重縮合反応終了とし、ポリマーを装置ボトムから抜出した。5バッチ連続にて合成を行った反応槽内及び反応槽と分縮器を接続する配管の状況を確認したところ、堆積物なしと判断した。結果を表1に示す。

[0040] <実施例4>

図2に示すようなアンカー翼12とパドル翼13を備えた攪拌翼、温調されたオイルが流通する分縮器、全縮器、及び窒素ガス導入管を具備し、反応槽全面をオイルが流通するジャケットで覆われた50リットルステンレス製の回分式反応装置を用いて、次のようにポリアミドを合成した。

セバシン酸9.400 kg (純度99.70 wt %) を仕込み、十分窒素置換した後、0.4 MPa (Abs) まで加圧し、攪拌しながらセバシン酸を190℃まで加熱した。温度到達後、パラキシリレンジアミン (純度99.85 wt %) 6.290 kg を110分かけて滴下した。ジアミンの滴下終了時の反応液温度が300℃になるように加熱温度を調整し、反応圧力を

0.4 MPa (Abs) 一定に調整し、分縮器出口側蒸気温度を144～147℃に制御し、留出する蒸気は全縮器を通して凝縮させ、系外に放出した。ジアミンの滴下終了後、攪拌しながら0.4 MPa (Abs) で15分間該温度にて保持した後、0.01 MPa/分の速度で30分かけて常圧まで落圧し、80 kPa (Abs) まで減圧し、80 kPa (Abs) で10分間攪拌保持した。ジアミン滴下開始から終了後の0.4 MPa (Abs) 保持までは攪拌フルード数 $Fr = 0.019$ (45 rpm) となるように攪拌し、ジアミンの滴下開始から落圧及び減圧迄の間、更にそれ以降も攪拌翼の水平パドル翼と液面が接触しないように攪拌を調節した。攪拌翼は、羽根板が反応液を押し下げるような下降流を形成する方向に回転させた。反応槽気相部のガス温度は、ジアミンの滴下開始から、重縮合反応終了までの間、反応槽の天板の外側に設置したヒータを用いて200℃以上になるように調節した。80 kPa (Abs) で10分間攪拌保持した後、攪拌を停止し、窒素で反応装置内を加圧することにより重縮合反応終了としポリマーを装置ボトムから抜出した。3バッチ連続にて合成を行った反応槽内及び反応槽と分縮器を接続する配管の状況を確認したところ、堆積物なしと判断した。結果を表1に示す。

[0041] <実施例5>

ジアミン成分として、パラキシリレンジアミンの代わりにパラキシリレンジアミン (純度99.85 wt%) 90モル%とメタキシリレンジアミン (純度99.95 wt%) 10モル%の混合ジアミン1214 gを用いた以外は実施例1と同様の条件で反応を行った。5バッチ連続にて合成を行った反応槽内及び反応槽と分縮器を接続する配管の状況を確認したところ、堆積物なしと判断した。結果を表1に示す。

[0042] <比較例1>

実施例1で使用した反応装置と同じ6リットルステンレス製の回分式反応装置を用いて、次のようにポリアミドを合成した。

セバシン酸1810 g (純度99.70 wt%) を仕込み、十分窒素置換

した後、0.4 MPa (Abs) まで加圧し、攪拌しながらセバシン酸を 190℃まで加熱した。温度到達後、パラキシリレンジアミン（純度99.85 wt%）1215 gを110分かけて滴下した。ジアミンの滴下終了時の反応液温度が300℃になるように加熱温度を調整し、反応圧力を0.4 MPa (Abs) 一定に調整し、分縮器出口側蒸気温度を144～147℃に制御し、留出する蒸気は全縮器を通して凝縮させ、系外に放出した。ジアミンの滴下終了後、攪拌しながら0.4 MPa (Abs) で15分間該温度にて保持した後、0.01 MPa/分の速度で30分かけて常圧まで落圧し、80 kPa (Abs) まで減圧し、80 kPa (Abs) で10分間攪拌保持した。攪拌翼は、羽根板が反応液を押し下げるような下降流を形成する方向に回転させた。ジアミン滴下開始から終了後の0.4 MPa (Abs) 保持までは攪拌フルード数 $Fr = 0.181$ (200 rpm) となるように攪拌し、以降は攪拌翼と回転軸の接続部材である水平柱状体が常時液面より上になるように攪拌を調節した。反応槽気相部ガス温度は、ジアミンの滴下開始から、重縮合反応終了までの間、反応槽の天板の外側に設置したヒータを用いて200℃以上に保持した。80 kPa (Abs) で10分間攪拌保持した後、攪拌を停止し、窒素で反応装置内を加圧することにより重縮合反応終了とし、ポリマーを装置ボトムから抜出した。合成を行った反応槽内及び反応槽と分縮器を接続する配管の状況を確認したところ、ジアミン及びジカルボン酸からなるナイロン塩、オリゴマーの付着による堆積物を確認した。結果を表1に示す。

[0043] <比較例2>

実施例1で使用した反応装置と同じ6リットルステンレス製の回分式反応装置を用いて、次のようにポリアミドを合成した。

セバシン酸1810 g（純度99.70 wt%）を仕込み、十分窒素置換した後、0.1 MPa (Abs) で保持し、攪拌しながらセバシン酸を190℃まで加熱した。温度到達後、パラキシリレンジアミン（純度99.85 wt%）1215 gを110分かけて滴下した。ジアミンの滴下終了時の反

反応温度が300℃になるように加熱温度を調整し、反応圧力を0.1MPa (Abs) 一定に調整し、分縮器出口側蒸気温度を101～105℃に制御し、留出する蒸気は全縮器を通して凝縮させ、系外に放出した。ジアミンの滴下終了後、撹拌しながら0.1MPa (Abs) で15分間該温度にて保持した後、80kPa (Abs) まで減圧し、80kPa (Abs) で10分間撹拌保持した。撹拌翼は、羽根板が反応液を押し下げるとな下降流を形成する方向に回転させた。ジアミン滴下開始から減圧開始までは撹拌ノード数 $F_r = 0.045$ (100rpm) となるように撹拌し、以降は撹拌翼と回転軸の接続部材である水平柱状態が常時液面より上になるように撹拌を調節した。反応槽気相部ガス温度は、ジアミンの滴下開始から、重縮合反応終了までの間、反応槽の天板の外側に設置したヒータを用いて200℃以上に保持した。80kPa (Abs) で10分間撹拌保持した後、撹拌を停止し、窒素で反応装置内を加圧することにより重縮合反応終了としポリマーを装置ボトムから抜出した。合成を行った反応槽内及び反応槽と分縮器を接続する配管の状況を確認したところ、ジアミン及びジカルボン酸からなるナイロン塩、オリゴマーの付着による堆積物を確認した。結果を表1に示す。

[0044] <比較例3>

実施例1で使用した反応装置と同じ6リットルステンレス製の回分式反応装置を用いて、次のようにポリアミドを合成した。

セバシン酸1810g (純度99.70wt%) を仕込み、十分窒素置換した後、1.1MPa (Abs) で保持し、撹拌しながらセバシン酸を190℃まで加熱した。温度到達後、パラキシリレンジアミン (純度99.85wt%) 1215g を110分かけて滴下した。ジアミンの滴下終了時の反応液温度が300℃になるように加熱温度を調整し、反応圧力を1.1MPa (Abs) 一定に調整し、分縮器出口側蒸気温度を179～182℃に制御し、留出する蒸気は全縮器を通して凝縮させ、系外に放出した。ジアミンの滴下終了後、撹拌しながら1.1MPa (Abs) で15分間該温度にて

保持した後、 0.02 MPa ／分の速度で50分かけて常圧まで落圧し、 80 kPa (Abs) まで減圧し、 80 kPa (Abs) で10分間攪拌保持した。攪拌翼は、羽根板が反応液を押し下げるような下降流を形成する方向に回転させた。ジアミン滴下開始から終了後の 0.4 MPa (Abs) 保持までは、攪拌フルード数 $Fr = 0.045$ (100 rpm)となるように攪拌し、以降は攪拌翼と回転軸の接続部材である水平柱状体が常時液面より上になるように攪拌を調節した。反応槽気相部ガス温度は、ジアミンの滴下開始から、重縮合反応終了までの間、反応槽の天板の外側に設置したヒータを用いて 200°C 以上に保持した。 80 kPa (Abs) で10分間攪拌保持した後、攪拌を停止し、窒素で反応装置内を加圧することにより重縮合反応終了とし、ポリマーを装置ボトムから抜出した。合成を行った反応槽内及び反応槽と分縮器を接続する配管の状況を確認したところ、ジアミン及びジカルボン酸からなる塩、オリゴマーの付着による堆積物を確認した。結果を表1に示す。

[0045] <比較例4>

実施例2で使用した反応装置と同じ50リットルステンレス製の回分式反応装置を用いて、次のようにポリアミドを合成した。

セバシン酸 15.133 kg (純度 $99.70\text{ wt}\%$)を仕込み、十分窒素置換した後、 0.4 MPa (Abs) まで加圧し、攪拌しながらセバシン酸を 190°C まで加熱した。温度到達後、パラキシリレンジアミン (純度 $99.85\text{ wt}\%$) 10.125 kg を110分かけて滴下した。ジアミンの滴下終了時の反応液温度が 300°C になるように加熱温度を調整し、反応圧力を 0.4 MPa (Abs) 一定に調整し、分縮器出口側蒸気温度を $144\sim 147^\circ\text{C}$ に制御し、留出する蒸気は全縮器を通して凝縮させ、系外に放出した。ジアミンの滴下終了後、攪拌しながら 0.4 MPa (Abs) で15分間該温度にて保持した後、 0.01 MPa ／分の速度で30分かけて常圧まで落圧し、 80 kPa (Abs) まで減圧し、 80 kPa (Abs) で10分間攪拌保持した。ジアミン滴下開始から終了後の 0.4 MPa (Abs)

保持までは攪拌フルード数 $F_r = 0.094$ (100 rpm) で攪拌し、以降は攪拌翼と回転軸の接続部材である水平柱状体が常時液面より上になるように調節した。攪拌翼は、羽根板が反応液を押し下げるような下降流を形成する方向に回転させた。反応槽気相部ガス温度は、ジアミンの滴下開始後、重縮合反応終了までの間、 150°C 以上 200°C 未満に保持した。 80 kPa (Abs) で10分間攪拌保持した後、攪拌を停止し、窒素で反応装置内を加圧することにより重縮合反応終了としポリマーを装置ボトムから抜出した。3バッチ連続にて合成を行った反応槽内及び反応槽と分縮器を接続する配管の状況を確認したところ、ジアミン及びジカルボン酸からなるナイロン塩、オリゴマーの付着による堆積物を確認した。結果を表1に示す。

[0046] <比較例5>

実施例4で使用した反応装置と同じ50リットルステンレス製の回分式反応装置を用いて、次のようにポリアミドを合成した。

セバシン酸 15.133 kg (純度 $99.70\text{ wt}\%$) を仕込み、十分窒素置換した後、 0.4 MPa (Abs) まで加圧し、攪拌しながらセバシン酸を 190°C まで加熱した。温度到達後、パラキシリレンジアミン (純度 $99.85\text{ wt}\%$) 10.125 kg を110分かけて滴下した。ジアミンの滴下終了時の反応液温度が 300°C になるように加熱を調整し、反応圧力を 0.4 MPa (Abs) 一定に調整し、分縮器出口側蒸気温度を $144\sim 147^{\circ}\text{C}$ に制御し、留出する蒸気は冷却機を通して凝縮させ、系外に放出した。ジアミンの滴下終了後、攪拌しながら 0.4 MPa (Abs) で15分間該温度にて保持した後、 0.01 MPa /分の速度で30分かけて常圧まで落圧し、 80 kPa (Abs) まで減圧し 80 kPa (Abs) で10分間攪拌保持した。ジアミン滴下開始から滴下終了後の 0.4 MPa (Abs) 保持まではフルード数 $F_r = 0.088$ (100 rpm) となるように攪拌した。ジアミンの滴下開始から減圧開始後の 80 kPa (Abs) 保持までにかけて、攪拌翼の水平パドル翼は常に液面付近と接触していた。攪拌翼は、羽根板が反応液を押し下げるような下降流を形成する方向に回転させた。反

反応槽気相部ガス温度は、ジアミンの滴下開始から、重縮合反応終了までの間、反応槽の天板の外側に設置したヒータを用いて200℃以上に保持した。反応槽気相部及び反応槽と分縮器を接続する配管へのナイロン塩及びオリゴマーの付着状況を目視確認した結果、バッチを重ねるごとに付着物は増加し、3バッチ合成後には反応槽気相部は付着物の塊で覆われ、反応槽と分縮器を接続する配管にも多量の付着物が認められた。結果を表1に示す。

[0047] 実施例3と比較例5で得られた樹脂を用いてJIS K 7111に従い試験片（ノッチ有り）を制作し、シャルピー衝撃試験を実施した。実施例3から得られた樹脂では（ロット内測定標準偏差／ロット内測定平均値×100）＝10％であったのに対し、比較例5で得られた樹脂では（ロット内測定標準偏差／ロット内測定平均値×100）＝32％と同一ロット内での測定値の偏差が大きい結果となった。これは、反応槽内に形成された付着物が反応液内に混入し試験片内に分散し、構造的な欠陥となることで同一ロット内の測定値の偏差が大きくなったものである。

[0048]

	実施例					比較例				
	1	2	3	4	5 *2	1	2	3	4	5
装置スケール [L]	6	50	500	50	6	6	6	6	50	50
反応圧力 [MPa(Abs)]	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.1	1.1	0.4	0.4
気相部温度(最低/最高)*1	208/263	206/240	205/238	210/260	204/262	206/261	204/263	224/264	150/197	219/252
撹拌フルード数(Fr)	0.045	0.094	0.033	0.019	0.045	0.181	0.045	0.045	0.094	0.088
撹拌翼の形状	図1	図1	図1	図2	図1	図1	図1	図1	図1	図2
撹拌翼水平構造物の接液	無	無	無	無	無	無	無	無	無	有
堆積物の有無	無	無	無	無	無	有	有	有	有	有

*1 :ジアミンの滴下開始から、重縮合反応終了までの間の反応槽内の気相部温度の最低温度(°C)及び最高温度(°C)

*2:ジアミン成分としてパラキシリレンジアミン90モル%とメタキシリレンジアミン10モル%の混合ジアミン使用

[0049] 本発明によれば、反応槽気相部及び反応槽と分縮器を接続する配管等へのポリマーやナイロン塩、オリゴマーの付着を抑制でき、定期的な洗浄を削減できて生産効率を上げることができる。また安定したペレタイジング操作が可能となると共に、未溶融物の混入が少なく安定した品質の良好なポリアミドを得ることができることから、パラキシリレンジアミンを70モル%以上含むジアミン成分と炭素数6～18の脂肪族ジカルボン酸を70モル%以上含むジカルボン酸成分とを溶媒の非存在下に直接溶融重合させるポリアミドの回分式製造方法に有効に使用することができる。

符号の説明

- [0050] 1 : 攪拌駆動部
2 : 回転軸
3 : 攪拌シール部
4 : 水平柱状体
5 : 液面
6 : 鉛直柱状体
7 : 反応槽本体
8 : ヘリカルリボン状羽根板
9 : 天板
10 : 分縮器
11 : 全縮器
12 : アンカー状羽根板
13 : パドル状羽根板
14 : 窒素ガス導入管

請求の範囲

- [請求項1] 攪拌翼を具備した回分式反応装置内で、パラキシリレンジアミンを70モル%以上含むジアミン成分と炭素数6～18の脂肪族ジカルボン酸を70モル%以上含むジカルボン酸成分とを溶媒の非存在下で直接熔融重合させるポリアミドの製造方法であって、
- (1) 0.2～0.5 MPa (Abs) の圧力条件下でジアミン成分とジカルボン酸成分とを反応させ、
 - (2) 反応中の反応槽内の気相部温度を200℃以上に保持し、
 - (3) ジアミン成分の添加開始から、添加終了後かつ落圧開始前迄の間、 $Fr = (N/60)^2 \times d/g$ (N: 攪拌速度 [rpm]、d: 攪拌翼の直径 [m]、g: 重力加速度 [m/s^2]) で表わされる攪拌フルード数が0.0002～0.15となるように反応槽内を攪拌し、かつ
 - (4) 水平方向の構造体を有さないか、又は、攪拌時に反応液と気相部の界面と接触しない水平方向の構造体を有する攪拌翼を用いることを特徴とするポリアミドの製造方法。
- [請求項2] ジアミン成分がパラキシリレンジアミンとメタキシリレンジアミンとを含む、請求項1に記載のポリアミドの製造方法。
- [請求項3] 前記炭素数6～18の脂肪族ジカルボン酸がセバシン酸である、請求項1又は2に記載のポリアミドの製造方法。
- [請求項4] 攪拌翼が、らせん状に巻いた帯状の羽根板を有するヘリカルリボン翼である、請求項1～3のいずれかに記載のポリアミドの製造方法。