



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 06 169 T2 2004.08.12**

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 029 883 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 06 169.8**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 102 193.0**

(96) Europäischer Anmeldetag: **09.02.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **23.08.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **29.10.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **12.08.2004**

(51) Int Cl.7: **C08G 69/30**

**C08G 69/28**

(30) Unionspriorität:

**3676699 16.02.1999 JP**

**3676799 16.02.1999 JP**

(73) Patentinhaber:

**Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc., Tokio/Tokyo,  
JP**

(74) Vertreter:

**Gille Hrabal Struck Neidlein Prop Roos, 40593  
Düsseldorf**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**BE, CH, DE, IT, LI**

(72) Erfinder:

**Tanaka, Kazumi, Niigata-shi, Niigata-ken, JP**

(54) Bezeichnung: **Festphasen-polymerisierte Polyamide und Verfahren zu deren Herstellung**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

## GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein in der Festphase polymerisiertes Polyamid, das geeignet ist für verschiedene Anwendungen wie Flaschen, Folien, Filme, Fasern oder Ähnliches. Genauer betrifft die vorliegende Erfindung ein Festphasen-polymerisiertes Polyamid, hergestellt durch einen Schritt des Schmelz-Polykondensierens einer Diamin-Komponente, die hauptsächlich aus m-Xylylendiamin aufgebaut ist, mit einer Dicarbonsäure-Komponente, die hauptsächlich aus Adipinsäure aufgebaut ist, und einen nachfolgenden Schritt des Erwärmens des resultierenden Polyamids, während es in fester Phase gehalten wird. Das Festphasen-polymerisierte Polyamid entsprechend der vorliegenden Erfindung ist ein Polyamid mit mittlerer bis hoher Viskosität, das Gele oder Fischaugen in extrem kleiner Menge enthält, bei dem der Anstieg des Molekulargewichts (Anstieg der Viskosität) durch lineares molekulares Wachstum erzielt wird, das hauptsächlich auf der Amidbindungs-Bildung während der Festphasen-Polymerisation beruht. Das Festphasen-polymerisierte Polyamid entsprechend der vorliegenden Erfindung ist ein Polyamid mit mittlerer bis hoher Viskosität, das Gele oder Fischaugen in extrem kleinen Mengen enthält und einen gleichmäßigen Polymerisationsgrad aufweist, welches unter Verwendung einer Batch-Erwärmungsapparatur hergestellt wird.

## HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Im Allgemeinen wurden Polyamide für Formmaterialien zu Formteilen durch Spritzformen oder Ähnliches geformt. Daher mussten Polyamide eine hohe Fluidität beim Schmelzen aufweisen, d. h. es wurden als Formmaterialien Polyamide mit niedriger Viskosität verwendet. Wenn sie für die Herstellung von Flaschen, Folien, Filmen, Fasern oder Ähnlichem angewendet werden, werden Polyamide zu Formteilen durch Extrusion zusätzlich zum Spritzformen geformt. Daher müssen die Polyamide für die Verwendung bei diesen Anwendungen eine niedrigere Fluidität als diejenige der Polyamide für die Verwendung als Formmaterialien aufweisen, und es wurden Polyamide mit mittlerer bis hoher Viskosität verwendet.

[0003] Als Polyamide mit niedriger Viskosität, die hauptsächlich als Formmaterialien verwendet wurden, wurden durch Schmelz-Polykondensation erhaltene Polyamide direkt oder nach dem Trocknen verwendet. Wenn es jedoch beabsichtigt ist, Polyamide mit mittlerer bis hoher Viskosität herzustellen, die für die Herstellung durch die Schmelz-Polykondensation von Flaschen, Folien, Filmen, Fasern oder Ähnlichem geeignet sind, wird ein Spezial-Polymerisationsreaktor benötigt, um den Inhalt im Polymerisationsreaktor in einem gleichmäßig geschmolzenen Zustand zu halten, da übliche Mischer keine ausreichende Rührkraft entwickeln können, um einen gleichmäßigen geschmolzenen Zustand aufrecht zu erhalten. Wenn die Polykondensation fortgesetzt wird, bis ein Polyamid mit niedriger Viskosität in ein Polyamid mit mittlerer bis hoher Viskosität umgewandelt wird, wird die für die Aufrechterhaltung des geschmolzenen Zustands erforderliche Zeit (Reaktionszeit) beträchtlich verlängert. Als Ergebnis entstehen Schäden des Polyamidmoleküls (abgebaute Polymermoleküle aufgrund der Erzeugung von Radikalen), oder es treten Nebenreaktionen auf wie nicht-lineares Molekülwachstum (Bildung von dreidimensionalen Polymeren), wodurch die Menge an Gelen und Fischaugen erhöht wird, die Nachteile bei der praktischen Verwendung verursachen. Falls solche Polyamide, die eine große Menge an Gelen und Fischaugen enthalten, für die Herstellung von Flaschen, Folien, Filmen, Fasern oder Ähnlichem verwendet werden, treten beschädigte Produkte mit hoher Häufigkeit auf, was in einer verschlechterten Produktivität resultiert. Sogar wenn ein Filter während des Formens verwendet wird, ist es schwierig, Gele und Fischaugen vollständig aus Polyamiden zu entfernen. Weiter muss der Filter häufig durch neue ersetzt werden, was den kontinuierlichen Produktionsverlauf verschlechtert. Daher ist es wünschenswert, dass die Menge an Gelen und Fischaugen in Polyamiden so klein ist wie möglich.

[0004] Es ist bekannt, dass Polyamide mit mittlerer bis hoher Viskosität, die Gele oder Fischaugen in kleinen Mengen enthalten, durch Herstellung eines Polyamids mit niedriger Viskosität durch Schmelz-Polykondensation und dann Wärmebehandlung des resultierenden Polyamids mit niedriger Viskosität in der festen Phase (so genannte Festphasen-Polymerisation) erhalten werden können. Der Unterschied in den Mengen an Gelen oder Fischaugen zwischen Schmelz-Polykondensation und Festphasen-Polymerisation ist dem Unterschied in der Häufigkeit des Auftretens von Schäden an Polyamidmolekülen und Nebenreaktionen aufgrund unterschiedlicher Reaktionstemperaturen zuzuschreiben. Daher enthalten Polyamide mit mittlerer bis hoher Viskosität, die durch Festphasen-Polymerisation erhalten werden, Gele oder Fischaugen in kleineren Mengen verglichen mit denjenigen, die nur durch Schmelz-Polykondensation erhalten werden. Bei der Herstellung von Flaschen, Folien, Filmen, Fasern oder Ähnlichem wird die Produktivität dieser Produkte beträchtlich beeinflusst, sogar wenn Gele oder Fischaugen in kleinen Mengen vorhanden sind. Daher bestand eine Nachfrage nach einer weiteren Verminderung der Mengen an Gelen oder Fischaugen in Festphasen-polymerisierten Polyamiden.

[0005] Gele oder Fischaugen bilden sich nicht nur während der Herstellung von Polyamiden, sondern auch

während des Schmelzens und Formens von Polyamiden zu Formteilen. Obwohl Polyamide keinen beträchtlichen Unterschied in den Mengen von Gelen oder Fischaugen zeigen, zeigen Formteile in manchen Fällen unterschiedliche Mengen an Gelen oder Fischaugen. Ein Grund dafür kann darin liegen, dass kleine Unterschiede in Schäden an Polyamidmolekülen und kleine Unterschiede beim Auftreten von Nebenreaktionen, die unmittelbar nach der Herstellung von Polyamiden nicht nachgewiesen werden, durch das Verbleiben von Polyamiden in Filtern, der Formdüse usw. während des Formungsverfahrens erhöht werden. Daher ist es zur Herstellung von Formteilen, die Gele oder Fischaugen in kleinen Mengen enthalten notwendig, eine Spezial-Formungsapparatur zu entwerfen, die geringe Verbleibbereiche aufweist, wo nicht fließende Polyamide zurückgehalten werden. Gleichzeitig ist es im Wesentlichen erforderlich, Polyamide mit hoher Qualität durch das Verhüten von Schäden an Molekülen und Nebenreaktionen bei der Schmelz-Polymerisation und bei der Festphasen-Polymerisation zu verhindern.

[0006] Amorphes Polyamid-Granulat, d. h. Granulat aus Poly-m-Xylylen-Adipamid mit einer Kristallinität von nicht mehr als 13% gehen vom amorphen Zustand in den kristallinen Zustand über, wenn sie auf eine Temperatur erwärmt werden, die höher ist als die Glasübergangstemperatur. Das amorphe Polyamid-Granulat wird abrupt klebrig, wenn es auf eine Temperatur nahe der Glasübergangstemperatur erwärmt wird, und behält die Klebrigkeit bis das Polyamid kristallisiert. Die Festphasen-Polymerisation wird durch die Wärme bewirkt, die vom Erwärmungsmedium übertragen wird, welches auf einer Temperatur gehalten wird, die höher ist als die des Polyamids. Wenn Polyamid-Granulat sich nicht frei bewegt und in der Nachbarschaft der Wärmeübertragungsoberfläche der Innenwand einer Erwärmungsapparatur verbleibt, haftet das klebrige Polyamid-Granulat an der Wandoberfläche der Erwärmungsapparatur. Das klebrige Polyamid-Granulat klebt ebenfalls aneinander unter Bildung massiven Granulats. Wenn die klebrigen anhaftenden Granulate ohne Zerfallen kristallisieren, tritt der Nachteil des verfestigten Anhaltens des Granulats auf. Falls die Festphasen-Polymerisation nach der Kristallisation ohne Sprengen der verfestigten massiven Granulate fortgesetzt wird, können keine Festphasen-polymerisierten Polyamide mit einem gleichmäßigen Polymerisationsgrad erhalten werden. Zusätzlich treten leicht Schäden an Polyamidmolekülen und Nebenreaktionen aufgrund partiellen Erwärmens auf, wodurch die Bildung von Gelen oder Fischaugen induziert wird.

[0007] Um die obigen Nachteile zu vermeiden, wurden im Allgemeinen die folgenden Verfahren verwendet bei der Durchführung einer Festphasen-Polymerisation mit amorphen Polymeren:

- (a) Batch-Verfahren, wobei das Polymer sanft in einer Batch-Erwärmungsapparatur wie einer Rotationstrommel in einer Inertgas-Atmosphäre oder unter reduziertem Druck erwärmt wird, wodurch das Polymer kristallisiert, während das klebrige Anhaften des Polymer-Granulats vermieden wird, und dann weiteres Erwärmen des Polymeren in derselben Erwärmungsapparatur, um die Festphasen-Polymerisation durchzuführen;
- (b) Kontinuierliche Verfahren, wobei das Polymer in einer Kanal-Rühr-Erwärmungsapparatur in einem Inertgas-Strom erwärmt wird, um das Polymer zu kristallisieren (Präkristallisation), und das kristallisierte Polymer dann einer Festphasen-Polymerisation in einer Hopper-Erwärmungsapparatur in einem Inertgas-Strom unterzogen wird.
- (c) Halb-Kontinuierliches Verfahren, wobei das Polymer in einer Kanal-Rühr-Erwärmungsapparatur kristallisiert wird, und das kristallisierte Polymer dann einer Festphasen-Polymerisation in einer Batch-Erwärmungsapparatur wie einer Rotationstrommel unterzogen wird.

[0008] Die folgenden Probleme treten auf, wenn die Festphasen-Polymerisation eines amorphen Polyamids, das aus einer Diamin-Komponente, hauptsächlich aus m-Xylylendiamin aufgebaut, und einer Dicarbonsäure-Komponente, hauptsächlich aus Adipinsäure aufgebaut, gemäß dem obigen üblichen Verfahren durchgeführt wird.

[0009] In einer Batch-Erwärmungsapparatur wie einer Rotationswalze wie im obigen Prozess (a) verwendet, kann Rühren und Mischen, das ausreichend ist für das Sprengen des massiven Granulats, das durch klebriges Anhaften und festes Anhaften des Polyamid-Granulats gebildet werden, nicht erreicht werden, so dass die Rotation der Rotationstrommel gestört wird und Probleme des Dezentrierens und der Krafftfluktuation auftreten. Daher wurde versucht, Betriebsbedingungen zu verwenden, die das klebrige Anhaften des Polyamid-Granulats vermeiden können. Genauer wird die Temperatur des Erwärmungsmediums niedrig gehalten, um die Temperaturanstiegsgeschwindigkeit des Polyamid-Granulats zu reduzieren, bis die Kristallisation vervollständigt ist, oder das Polyamid-Granulat wird durch Vermindern der Füllrate und Erhöhen der Rotationsgeschwindigkeit der Rotationstrommel heftig bewegt. Es war jedoch sehr schwierig, das Anhaften des klebrigen Polymer-Granulats während einer Zeit zu vermeiden, nachdem die Glasübergangstemperatur erreicht wurde und bis die Kristallisation vollständig war. Daher musste die Menge des Polymer-Granulats, das in die Trommel gegeben wurde, auf einen Grad vermindert werden, der keine mechanischen Probleme bot, sogar wenn Anhaften des klebrigen Polymeren auftrat. Daher ist die Abnahme der Produktivität im üblichen Verfahren unvermeidbar.

[0010] Obwohl eine Kanal-Rühr-Erwärmungsapparatur, wie in den Verfahren (b) und (c) verwendet, für die mechanische Sprengung des massiven Granulats aus anhaftendem klebrigem Polyamids und des anhaften-

den verfestigten Polyamids wirksam ist, ist es immer noch erforderlich, dass die Temperatur des Erwärmungsmediums niedrig gehalten wird, bis die Kristallisation des Polyamid-Granulats vollständig ist, um das Anhaften des klebrigen Polyamid-Granulats an der Innenwand und an den Rührblättern der Erwärmungsapparatur zu verhindern. Da die Kanal-Rühr-Erwärmungsapparatur weiter nicht ausreichend abgedichtet werden kann, verglichen mit einer Rotationstrommel, ist die Erwärmungsapparatur nicht geeignet für die Behandlung von Polymeren wie Polyamid, die leicht durch thermische Oxidation vergilben, sogar wenn Polymere in einem Inertgas-Strom erwärmt werden. Die Kanal-Rühr-Erwärmungsapparatur erfordert eine große Menge an hoch reinen Inertgas. Zusätzlich wird eine größere Menge Pulver erzeugt verglichen mit der Verwendung einer Rotationsstrommel, was in einer Kontamination des Polyamid-Granulats resultiert.

[0011] Die japanische Patentveröffentlichung Nr. 49-28679 (1974) offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Polyamid 6 und Polyamid 12. Im vorgeschlagenen Verfahren wird ein Polyamid mit niedriger Viskosität, das erhalten wird durch Polymerisation in Gegenwart von spezifischen Mengen einer organischen Säure als Kettenstabilisator, ausgewählt aus Monocarbonsäuren und Dicarbonsäuren, und einer anorganischen oder Mineralsäure als Polymerisationskatalysator, einer Festphasen-Polymerisation unterzogen. Die Festphasen-Polymerisation wird durchgeführt durch Erwärmen des Polyamids mit niedriger Viskosität während einer langen Zeit bis die Viskosität des Polyamids einen bestimmten Endwert erreicht, unabhängig von der Verweilzeit. In diesen Verfahren ist die Bildung von Gelen offensichtlich unvermeidbar, insbesondere beim Polyamid der vorliegenden Erfindung, da die anorganische oder Mineralsäure nicht nur als Katalysator für die Amidierungsreaktion wirkt, sondern auch oben erwähnte Nebenreaktionen beschleunigt. Zusätzlich wird die Reaktionszeit der Festphasen-Polymerisation lediglich verlängert, bis das Polymer ein Gleichgewichts-Molekulargewicht bei der Reaktionstemperatur erreicht. Daher ist es schwierig, die Menge an Gelen oder Fischaugen im erfindungsgemäßen Polyamid durch das vorgeschlagene Verfahren zu vermindern.

[0012] Die japanische Patentveröffentlichung Nr. 50-2197 (1975) offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Polyamid 6, welches Vorbehandlung von Polyamid 6-Pellets durch Zugabe von Wasser umfasst, um den Wassergehalt auf nicht weniger als 1,0 Gewichts-% einzustellen, und dann Erwärmen der Pellets unter Druck, und Festphasen-Polymerisation der Polyamid-Pellets nach dem Trocknen, wodurch die Reaktionszeit der Festphasen-Polymerisation verkürzt wird. In diesem Verfahren wird die Vorbehandlung in Gegenwart von Wasserdampf durchgeführt, um die Reaktionszeit der Festphasen-Polymerisation zu vermindern. Bei der Vorbehandlung wird nicht angenommen, dass Schäden an Polyamidmolekülen und Auftreten von Nebenreaktionen während der Festphasen-Polymerisation effizient verhindert werden können, da kein ausreichendes Molekulargewicht erzielt wird. Darüber hinaus erfordert das Verfahren die Verwendung einer Erwärmungsapparatur vom Druck-Typ.

[0013] Das japanische offengelegte Patent Nr. 7-90076 (1995) offenbart ein Verfahren, bei dem Polyamid 6 oder Ähnliches einer Festphasen-Polymerisation in Dampfatosphäre unterzogen wird, um die Bildung von gelierten Produkten zu vermeiden. Es gibt jedoch keine Beschreibung der wesentlichen Eigenschaften des Schmelz-polymerisierten Polymeren, das der Festphasen-Polymerisation unterzogen werden soll.

[0014] Die japanische offengelegte Patentanmeldung Nr. 1-284526 (1989) offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Polyamid 66 mit ultra-hohem Molekulargewicht durch Durchführung einer Festphasen-Polymerisation mit Polyamid 66, welches eine spezifische Endgruppen-Balance aufweist. Die Endgruppen-Balance reicht jedoch von Diamin-Überschuss bis Dicarbonsäure-Überschuss. Daher ist die Aufgabe des vorgeschlagenen Verfahrens die Herstellung von Polyamid 66 mit einem Zahlen-mittleren Molekulargewicht von 100.000 oder mehr und es gibt keine Lehre bezüglich der Verminderung von Gelen oder Fischaugen.

[0015] Die japanische offengelegte Patentanmeldung Nr. 4-197710 (1992) beschreibt ein Verfahren der Kristallisation von Polyester-Chips. Bei diesem Verfahren werden Kunstharz-Chips als Zufuhrmaterial in einer Kanal-Rühr-Erwärmungsapparatur kristallisiert, während ein Wasserfilm auf den Chips durch Zufuhr von Wasser oder Dampf in die Erwärmungsapparatur gebildet wird. Da, wie oben beschrieben, die Kanal-Rühr-Erwärmungsapparatur verwendet wird, haben die erhaltenen Produkte sehr wahrscheinlich eine verminderte Qualität aufgrund von Vergilbung usw. Daher ist das Verfahren ungeeignet für die Herstellung des erfindungsgemäßen Polyamids.

[0016] In der japanischen offengelegten Patentanmeldung Nr. 56-149431 (1981) wird ein Verfahren zur Durchführung einer Festphasen-Polymerisation mit Polytetramethylenadipamid in einer dampfhaltigen Atmosphäre vorgeschlagen, um die Verfärbung der Produkte zu verhindern. In diesem Verfahren wird ein Präpolymer, welches eine überschüssige Menge an 1,4-Diaminobutan enthält als Ausgangsmaterial verwendet. Daher ist das Verfahren beträchtlich inkonsistent mit dem charakteristischen Merkmal der vorliegenden Erfindung, Polyamid mit einer spezifischen Endgruppen-Balance, d. h. einer überschüssigen Menge an Carboxylendgruppen, als Ausgangsmaterial zu verwenden.

[0017] Die japanischen offengelegten Patentanmeldungen Nr. 57-200420 (1982) und 58-111829 (1983) offenbaren Verfahren zur Herstellung von Polyamid durch Schmelz-Polymerisieren einer Diamin-Komponente, die hauptsächlich aus m-Xylylendiamin aufgebaut ist, mit einer Dicarbonsäure-Komponente, die hauptsächlich aus Adipinsäure aufgebaut ist. Auch die Japanische offengelegten Patentanmeldung Nr. 02-245026 (1990) of-

fenbart ein Festphasen-polymerisiertes Polymer aus m-Xylylenadipamid. Es gibt jedoch keine Beschreibung von Festphasen-polymerisierten Polymeren, die verminderte Mengen an Gelen oder Fischaugen enthalten. [0018] Wie oben erwähnt sind im Stand der Technik, was Polyamide betrifft, die eine hauptsächlich aus m-Xylylendiamin aufgebaute Komponente und eine Dicarbonsäure-Komponente umfassen, die hauptsächlich aus Adipinsäure aufgebaut ist, Festphasen-polymerisierte Polyamide nicht bekannt, deren Mengen an Gelen und Fischaugen erfolgreich reduziert wurden.

#### ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0019] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung Festphasenpolymerisierten Polyamids mit mittlerer bis hoher Viskosität, das Gele oder Fischaugen in kleinen Mengen enthält, welches eine hauptsächlich aus m-Xylylendiamin aufgebaute Diamin-Komponente und eine hauptsächlich aus Adipinsäure aufgebaute Dicarbonsäure-Komponente umfasst, und das geeignet ist für die Verwendung in verschiedenen Anwendungen wie Flaschen, Folien, Filme, Fasern oder Ähnliches.

[0020] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Festphasen-polymerisierten Polyamids mit mittlerer bis hoher Viskosität, das Gele oder Fischaugen in kleinen Mengen enthält und einen gleichmäßigen Polymerisationsgrad aufweist, welches effizient durch Festphasen-Polymerisation unter Verwendung einer einzelnen Erwärmungsapparatur hergestellt wird, ohne dass irgendeine Vorbehandlung unter Verwendung einer separaten Kristallisationsapparatur erforderlich ist.

[0021] Als Ergebnis umfangreicher Studien hat der Erfinder gefunden, dass ein Festphasenpolymerisiertes Polyamid, welches einen spezifischen Bereich der relativen Viskosität aufweist und eine spezifische Beziehung zwischen relativer Viskosität und Zahlen-mittleren Molekulargewicht erfüllt, und das hergestellt wird durch Festphasen-Polymerisation eines Schmelz-polymerisierten Polyamids, umfassend eine hauptsächlich aus m-Xylylendiamin aufgebaute Diamin-Komponente und eine hauptsächlich aus Adipinsäure aufgebaute Carbonsäure-Komponente umfasst und eine spezifische relative Viskosität und eine spezifische Endgruppen-Balance aufweist, ein Festphasen-polymerisiertes Polyamid mit mittlerer bis hoher Viskosität ist, in dem ein hohes Molekulargewicht (Anstieg der Viskosität) hauptsächlich durch lineares Molekularwachstum aufgrund einer Amidbindungs-Bildung während der Festphasen-Polymerisation erzielt wird, und dass die Mengen an Gel oder Fischaugen extrem klein sind. Weiter wurde gefunden, dass ein Polyamid mit mittlerer bis hoher Viskosität, welches Gele und Fischaugen in extrem kleinen Mengen enthält und einen gleichmäßigen Polymerisationsgrad aufweist erhalten wird, während effizient verhindert wird, dass klebriges Polyamid-Granulat oder festes Polyamid-Granulat an den Innenwänden der Erwärmungsapparatur haftet, in dem die Festphasen-Polymerisation eines Schmelzpolymerisierten Polyamids in einer Batch-Erwärmungsapparatur nach Einstellung des Wassergehalts auf ein spezielles Niveau und anschließende Kristallisation des Polyamids unter Erwärmen durchgeführt wird. Die vorliegende Erfindung wurde auf der Basis dieser Befunde erzielt.

[0022] Daher wird in einem ersten Aspekt der Erfindung ein Festphasen-polymerisiertes Polyamid bereitgestellt, welches hergestellt wird durch Festphasen-Polymerisation eines Schmelz-polymerisierten Polyamids, das erhalten wird durch Polykondensieren im geschmolzenen Zustand einer Diamin-Komponente, die nicht weniger als 80 Mol-% m-Xylylendiamin enthält, mit einer Dicarbonsäure-Komponente, die nicht weniger als 80 Mol-% Adipinsäure enthält, wobei das Schmelz-polymerisierte Polyamid die folgenden Formeln (A) und (B) erfüllt:

$$1,83 \leq a \leq 2,28 \quad (A)$$

$$8 \mu\text{eq/g} \leq b \leq 82 \mu\text{eq/g} \quad (B)$$

wobei „a“ die relative Viskosität ist, gemessen bei 25°C bei einer Lösung von 1 g des Schmelz-polymerisierten Polyamids in 100 ccm 96% Schwefelsäure (Gewichtsbasis, dasselbe im Folgenden) und „b“  $[\text{COOH}]/[\text{NH}_2]$  ist, wobei  $[\text{COOH}]$  eine Konzentration ( $\mu\text{eq/g}$ ) von Endcarboxylgruppen ist und  $[\text{NH}_2]$  die Konzentration ( $\mu\text{eq/g}$ ) der Endaminogruppen ist; und das Festphasen-polymerisierte Polyamid die folgenden Formeln (C) und (D) erfüllt:

$$16500 < 16200 \times d - c < 20000 \quad (C)$$

$$2,30 \leq d \leq 4,20 \quad (D)$$

wobei „d“ die relative Viskosität ist, gemessen bei 25°C bei einer Lösung von 1 g des Festphasen-polymerisierten Polyamids in 100 ccm 96% Schwefelsäure und „c“ das Zahlenmittlere Molekulargewicht ist, das berechnet wird aus  $2 \times 10^6 / ([\text{COOH}] + [\text{NH}_2])$ .

[0023] Im zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Festphasen-polymerisiertes Polyamid bereitgestellt, welches die folgenden Formeln (C) und (D) erfüllt:

$$16500 < 16200 \times d - c < 20000 \quad (C)$$

$$2,30 \leq d \leq 4,20 \quad (D)$$

wobei „d“ die relative Viskosität ist, die gemessen wird bei 25°C bei einer Lösung von 1 g des Festphasen-polymerisierten Polyamids in 100 ccm 96% Schwefelsäure und „c“ das Zahlen-mittlere Molekulargewicht ist, das berechnet wird aus  $2 \times 10^6 / ([COOH] + [NH_2])$ , wobei das Festphasen-polymerisierte Polyamid hergestellt wird durch ein Verfahren, umfassend die folgenden aufeinander folgenden Schritte (1) Polykondensation im geschmolzenen Zustand einer Diamin-Komponente, die nicht weniger als 80 Mol-% m-Xylylendiamin enthält, mit einer Dicarbonsäure-Komponente, die nicht weniger als 80 Mol-% Adipinsäure enthält, wobei ein Schmelz-polymerisiertes Polyamid erhalten wird, das eine Kristallinität von nicht mehr als 13% aufweist und die folgenden Formeln (A) und (B) erfüllt:

$$1,83 \leq a \leq 2,28 \quad (A)$$

$$8 \mu\text{eq/g} \leq b \leq 82 \mu\text{eq/g} \quad (B)$$

wobei „a“ die relative Viskosität ist, gemessen bei 25°C bei einer Lösung von 1 g des Schmelz-polymerisierten Polyamids in 100 ccm 96% Schwefelsäure und „b“  $[COOH] - [NH_2]$  ist, wobei  $[COOH]$  die Konzentration ( $\mu\text{eq/g}$ ) der Endcarboxylgruppen ist und  $[NH_2]$  die Konzentration ( $\mu\text{eq/g}$ ) der Endaminogruppen ist; (2) Einführen des Schmelzpolymerisierten Polyamids in eine Batch-Erwärmungsapparatur und Kontrolle des Gesamt-Wassergehalts in der Batch-Erwärmungsapparatur auf nicht weniger als 0,2 Gewichts-% bezogen auf das zugegebene Gewicht des Schmelz-polymerisierten Polyamids; (3) Erwärmen des Schmelz-polymerisierten Polyamids auf 60 bis 160°C in einer Atmosphäre, die eine Sauerstoff-Konzentration von nicht mehr als 5 Volumen-% aufweist, ohne Entfernen des Wassers aus der Batch-Erwärmungsapparatur, während die maximale Temperatur der Wärmeübertragungsoberfläche der Batch-Erwärmungsapparatur innerhalb von 120 bis 230°C gehalten wird, wodurch die Kristallisation des Schmelz-polymerisierten Polyamids gefördert wird; und (4) Verminderung des Innendrucks der Batch-Erwärmungsapparatur auf nicht mehr als 66500 Pa (500 Torr), wenn die Kristallinität des Schmelz-polymerisierten Polyamids mindestens 15 % erreicht, und dann weiteres Erwärmen des Schmelz-polymerisierten Polyamids auf eine Temperatur, die mindestens 15°C niedriger ist als der Schmelzpunkt davon.

#### KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0024] **Fig. 1** ist ein Graph, der die Änderung des Zahlen-mittleren Molekulargewichts mit ansteigender relativer Viskosität während der Festphasen-Polymerisation zeigt, gemessen in Beispielen 1 und 2 und Vergleichsbeispiel 1.

#### DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0025] Das erfindungsgemäß verwendete Schmelz-polymerisierte Polyamid kann Polyamide sein, die erhalten werden durch Schmelz-Polykondensation einer nicht weniger als 80 Mol-% m-Xylylendiamin enthaltenden Diamin-Komponente mit einer nicht weniger als 80 Mol-% Adipinsäure enthaltenden Dicarbonsäure-Komponente. Als Polyamid bildende Verbindungen außer m-Xylylendiamin und Adipinsäure können Lactame wie Caprolactam, Valerolactam, Laurolactam und Undecalactam; Aminocarbonsäuren wie 11-Aminoundecansäure und 12-Aminododecansäure; Diamine wie Tetramethyldiamin, Hexamethyldiamin, 1,3-Bis(aminomethyl)cyclohexan, p-Xylylendiamin und o-Xylylendiamin; und Dicarbonsäuren wie Bernsteinsäure, Sebacinsäure, Dodecandionsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und 2,3-Naphthalindicarbonsäure verwendet werden, obwohl sie nicht darauf beschränkt sind.

[0026] Wie bei anderen kristallinen Polymeren mit intermolekularen Wasserstoffbindungen sinkt die Glasübergangstemperatur des Schmelz-polymerisierten Polyamids, wenn Wasser in seine amorphen Bereiche eindringt, wodurch die Kristallisations-Anfangstemperatur gesenkt wird und die Kristallisationsgeschwindigkeit erhöht wird. Bei Polymeren, die eine extrem hohe Kristallisationsgeschwindigkeit sogar in Abwesenheit von Wasser zeigen (z. B. Nylon 6, Nylon 66 usw.), bei Polymeren, deren Kristallisationsgeschwindigkeit Wasser kaum zugänglich ist, bei Polymeren mit einer niedrigen Wasserabsorptionskapazität (z. B. Polyester) oder bei Polymeren, deren Glasübergangstemperatur und Kristallisationstemperatur ohne Wasser sehr nah benachbart sind, wird jedoch im Wesentlichen kein Effekt bei der Kontrolle des Wassergehalts erzielt, da Wasser zu wenig oder zu viel Einfluss ausübt. Da der Einfluss von Wasser auf das erfindungsgemäß verwendete Schmelz-polymerisierte Polyamid moderater ist als der auf Nylon 6, jedoch größer als der auf Polyethylenterephthalat ist die Wirkung der Kontrolle des Wassergehalts in der vorliegenden Erfindung bemerkenswert. Genauer wird,

wenn der Wassergehalt des Schmelz-polymerisierten Polyamids mit einer Kristallinität von nicht mehr als 13% in einem spezifischen Bereich kontrolliert wird, der Temperaturbereich, in dem das Polyamid beim Erwärmen klebrig wird, erniedrigt, und die Zeit, bei der die Klebrigkeit bleibt, verkürzt, wodurch das Anhaften der klebrigen Polyamid-Granulate verhindert wird, und als Ergebnis das Anhaften von verfestigtem Polyamid-Granulat an den Innenoberflächen der Erwärmungsapparatur vermieden wird.

[0027] Das erfindungsgemäß verwendete Schmelz-polymerisierte Polyamid ist ein kristallisierbares Polyamid, welches bei Messung mit einer Differenzial-Scanning-Calorimetrie (DSC) einen definierten endothermen Peak zeigt, der dem Schmelzen zuzuschreiben ist. Die Kristallinität des Polyamids nach der Festphasen-Polymerisation erreicht so hohe Werte wie nicht weniger als 20%. Übrigens ist die Kristallinität des Schmelz-polymerisierten Polyamids bevorzugt nicht größer als 13%. Das Schmelz-polymerisierte Polyamid wird üblicherweise durch Wasserkühlung nach der Schmelz-Polymerisation granuliert, so dass eine Kristallinität von nicht mehr als 13% erzielt wird. Erfindungsgemäß wurde die Kristallinität der Polymere aus der Schmelzwärme von Kristallen bestimmt, die durch Differenzial-Scanning-Calorimetrie (DSC) gemessen wurde.

[0028] Das erfindungsgemäß verwendete Schmelz-polymerisierte Polyamid hat eine relative Viskosität von bevorzugt 1,83 bis 2,28, bevorzugter 1,87 bis 2,24. Mit einer relativen Viskosität von nicht weniger als 1,83 zeigt das Polyamid eine geeignete Viskosität im geschmolzenen Zustand und lässt sich relativ einfach zu Strängen formen, wenn es aus dem Polymerisationsgefäß entnommen wird, was in guter Bearbeitbarkeit resultiert. Weiter wird bei einer relativen Viskosität von nicht mehr als 2,28 das Polyamid im Polymerisationsgefäß in gleichmäßig geschmolzenem Zustand gehalten, wodurch es möglich wird, Polyamide mit einem gleichmäßigen Polymerisationsgrad herzustellen. Zusätzlich werden Schäden an Polyamidmolekülen aufgrund einer gesteigerten Wärmegegeschichte im geschmolzenen Zustand verhindert, und Nebenreaktionen wie nicht-lineares Molekularwachstum wird effektiv inhibiert.

[0029] Was die Endgruppen-Balance des Schmelz-polymerisierten Polyamids betrifft, d. h. die Balance zwischen der Konzentration der Endcarboxylgruppen und der Konzentration der Endaminogruppen, so ist es bevorzugt, dass die Konzentration der Endcarboxylgruppen größer ist als die Konzentration der Endaminogruppen, und die Differenz davon ist bevorzugt 8 bis 82  $\mu\text{eq/g}$ , bevorzugter 10 bis 74  $\mu\text{eq/g}$ . Es kann leicht erwartet werden, dass die Polymerisationszeit entweder im geschmolzenen oder im festen Zustand am kürzesten wird, was in minimierten Schäden an Polyamidmolekülen resultiert, wenn die Differenz 0 ist, da die Amidbindungs-Bildung am schnellsten ist. Als Ergebnis von Untersuchungen durch den Erfinder wurde jedoch gefunden, dass ein Viskositätsanstieg aufgrund unerwünschter Reaktionen abgesehen von der üblichen Amidbindungs-Bildung während der Festphasen-Polymerisation auftritt, wenn die Differenz zwischen den Konzentrationen der Endcarboxylgruppen und der Endaminogruppen geringer ist als 8  $\mu\text{eq/g}$ , d. h. wenn die Endaminogruppen in höherer Konzentration vorhanden sind als erfindungsgemäß vorgeschrieben. Dieser Anstieg der Viskosität wird vermutlich nicht-linearem Molekularwachstum zuzuschreiben sein, und ist hauptsächlich verantwortlich für die Bildung von Gelen oder Fischaugen im erhaltenen Polymer. Durch Regulieren der Differenz auf nicht mehr als 82  $\mu\text{eq/g}$  wird die Geschwindigkeit der Amidbindungs-Bildung auf einem praktischen Niveau gehalten, und die Polymerisationszeit im entweder geschmolzenen oder festen Zustand wird an einer übermäßigen Verlängerung gehindert, was wiederum Schäden an den Polyamidmolekülen verhindert und die Mengen an Gelen oder Fischaugen reduziert. Daher hat der Erfinder gefunden, dass es einen optimalen Bereich in der Endgruppen-Balance gibt, welcher üblicherweise nicht betrachtet wurde, um Festphasen-polymerisierte Polyamide herzustellen, die geringere Mengen an Gelen und Fischaugen enthalten.

[0030] Das Schmelz-polymerisierte Polyamid mit den obigen Eigenschaften kann hergestellt werden durch ein Polykondensationsverfahren, welches mindestens einen Schritt beinhaltet, der im geschmolzenen Zustand verläuft. Beispielsweise kann das Schmelz-polymerisierte Polyamid hergestellt werden durch eine Polykondensation eines Nylon-Salzes von m-Xylylendiamin und Adipinsäure im geschmolzenen Zustand, während eine wässrige Lösung des Nylon-Salzes unter Druck erwärmt wird, und dann Entfernung von Wasser und Kondensationswasser, eine Atmosphären-Polykondensation durch direkte Zugabe von m-Xylylendiamin in geschmolzene Adipinsäure usw. Die Reaktionsbedingungen der Polykondensation sind nicht besonders beschränkt. Das Ladeverhältnis der Ausgangsverbindungen, der Polymerisationskatalysator, die Polymerisationstemperatur und die Polymerisationszeit können in geeigneter Weise basierend auf dem üblichen Wissen ausgewählt werden, das im Stand der Technik zur Polymerherstellung vorhanden ist, wodurch das Schmelz-polymerisierte Polyamid mit den obigen Eigenschaften, insbesondere der relativen Viskosität und der Endgruppen-Balance hergestellt wird.

[0031] Wie das Schmelz-polymerisierte Polyamid hat das Festphasen-polymerisierte Polyamid eine Balance der Endcarboxylgruppen-Konzentration und der Endaminogruppen-Konzentration, in denen die Konzentration der Endcarboxylgruppen größer ist als diejenige der Endaminogruppen. Genauer ist die Differenz davon bevorzugt 8 bis 82  $\mu\text{eq/g}$ , bevorzugter 10 bis 74  $\mu\text{eq/g}$ . Die Gründe für die Kontrolle der Endgruppen-Balance im obigen Bereich sind oben beschrieben. Die relative Viskosität des Festphasen-polymerisierten Polyamids liegt im Bereich von 2,30 bis 4,20. Mit einer relativen Viskosität von nicht weniger als 2,30 behält das Festphasen-polymerisierte Polyamid eine geeignete Viskosität, die beim Formen zu Flaschen, Filmen, Folien, Fasern

oder Ähnlichem erforderlich ist. Weiter wird durch Einstellen der relativen Viskosität auf nicht mehr als 4,20 verhindert, dass die Festphasen-Polymerisation übermäßig verlängert wird, und Schäden an Polyamidmolekülen und unerwünschte Reaktionen abgesehen von der Amidbindungs-Bildung werden ebenfalls inhibiert.

[0032] Bei dem erfindungsgemäß hergestellten Festphasen-polymerisierten Polyamid erfüllen die relative Viskosität (d) und das Zahlen-mittlere Molekulargewicht (c) die folgende Beziehung:

$$16500 \leq 16200 \times d - c \leq 20000,$$

und erfüllen bevorzugt die folgende Beziehung:

$$16800 \leq 16200 \times d - c \leq 19500.$$

[0033] Wenn die obige Beziehung erfüllt ist, wird der Anstieg des Molekulargewichts (Anstieg der Viskosität) des Polyamids hauptsächlich durch lineares molekulares Wachstum aufgrund von Amidbindungs-Bildung erzielt, was in der Bildung von Festphasen-polymerisiertem Polyamid mit mittlerer bis hoher Viskosität und geringeren Mengen von Gelen oder Fischaugen resultiert.

[0034] Das Schmelz-polymerisierte Polyamid hat bevorzugt ein Zahlen-mittleres Molekulargewicht von etwa 11500 bis etwa 19000. Das Festphasen-polymerisierte Polyamid hat bevorzugt ein Zahlen-mittleres Molekulargewicht von etwa 19500 bis etwa 50000.

[0035] Der Wassergehalt beträgt bevorzugt nicht weniger als 0,2 Gewichts-% bezogen auf das Gewicht des Schmelz-polymerisierten Polyamids im Hinblick auf die Verhinderung des Anhaftens von festem Polyamid-Granulat, und bevorzugt nicht weniger als 0,3 Gewichts-% im Hinblick auf die Verhinderung der Anhaftung von klebrigem und festem Polyamid-Granulat. Weiter ist, um den Trocknungsschritt nach der Kristallisation und die Entwässerung während der Festphasen-Polymerisation zu erleichtern, der Wassergehalt noch bevorzugter 0,3 bis 5 Gewichts-%.

[0036] Der Wassergehalt kann durch eine Methode kontrolliert werden, bei der Schmelzpolymerisiertes Polyamid-Granulat zunächst Feuchtigkeit oder Wasser absorbieren kann, indem die wasserabsorbierenden Eigenschaften ausgenutzt werden, bis ein beabsichtigter Grad an Wassergehalt erreicht wird, und das resultierende Polyamid-Granulat in eine Batch-Erwärmungsapparatur gegeben wird. Alternativ kann der Wassergehalt reguliert werden durch Einführung von Eis, Wasser oder Dampf gemeinsam mit dem Schmelz-polymerisierten Polyamid-Granulat in eine Batch-Erwärmungsapparatur. Bei dieser Methode wird ein Überschuss an Wasser, der durch das Polyamid nicht absorbiert wird, in der Batch-Erwärmungsapparatur vorhanden sein. Erfindungsgemäß ist das Verfahren zur Kontrolle des Wassergehalts nicht darauf beschränkt.

[0037] Nach der Kontrolle des Wassergehalts wird das Schmelz-polymerisierte Polyamid einer Festphasen-Polymerisation unterzogen. Erfindungsgemäß kann die Festphasen-Polymerisation in zwei Schritten wie unten beschrieben durchgeführt werden.

[0038] Der erste Schritt der Festphasen-Polymerisation ist ein Vorbehandlung, bis die Kristallinität des Polyamids mindestens 15% erreicht. Wenn die Kristallinität 15% oder mehr erreicht, wird das Polyamid extrem resistent, wodurch Anhaftung des klebrigen oder festen Granulats verursacht wird. Wenn das Polyamid jedoch vom amorphen Zustand in den kristallinen Zustand beim Erwärmen umgewandelt wird, verklebt das Polyamid-Granulat relativ einfach miteinander oder haftet an der Innenwand der Erwärmungsapparatur. Aus diesem Grund wird im ersten Schritt die Kristallisation des Polyamids durch die Gegenwart von Wasser beschleunigt, während das Anhaften des klebrigen Polyamids verhindert wird. Dementsprechend sollte vermieden werden, den ersten Schritt unter vermindertem Druck durchzuführen, um das leichte Entweichen des Wassers aus der Erwärmungsapparatur zu vermeiden. Ein reduzierter Druck ist ebenfalls nicht wünschenswert im Hinblick auf das Erreichen einer Festphasen-Polymerisationstemperatur innerhalb einer kurzen Zeit durch Erleichterung der Wärmeübertragung im Temperaturbereich. Das Innere der Batch-Erwärmungsapparatur kann entweder unter Atmosphärendruck oder unter Druck gehalten werden. Es ist jedoch nicht notwendigerweise erforderlich, das Innere der Erwärmungsapparatur unter Druck zu setzen, solange die Batch-Erwärmungsapparatur eine Struktur aufweist, welche das einfache Entweichen von Wasser aus der Erwärmungsapparatur verhindert, das zur Kontrolle des Wassergehalt beiträgt. Auch die Temperatur des Erwärmungsmediums, das in Kontakt mit der Wärmeübertragungsoberfläche der Erwärmungstemperatur steht, muss nicht reduziert werden, um das Anhaften des klebrigen Polyamid-Granulats zu verhindern, und kann auf eine angestrebte Maximaltemperatur eingestellt werden.

[0039] Da der erste Schritt ohne Druckverminderung durchgeführt wird, wie oben beschrieben, kommt das Polyamid in unvermeidbarer Weise in Kontakt mit Sauerstoff. Daher wird das Polyamid leicht aufgrund von Sauerstoff abgebaut. Um dieses Problem zu vermeiden, ist es erforderlich, die Sauerstoff-Konzentration der Atmosphäre innerhalb der Erwärmungsapparatur auf einem niedrigen Niveau zu halten. Genauer beträgt die Sauerstoff-Konzentration bevorzugt nicht mehr als 5 Volumen-%, bevorzugter nicht mehr als 1 Volumen-%, und noch bevorzugter 0,1 Volumen-%. Aus denselben Gründen kann das Polyamid-Granulat bei einer Tempe-

ratur von 60 bis 160°C gehalten werden.

[0040] Der zweite Schritt der Festphasen-Polymerisation ist ein Schritt des Trocknens und anschließenden Durchführens einer Festphasen-Polymerisation mit dem Polyamid, nach dem die Kristallinität im ersten Schritt mindestens 15% erreicht hat. Im zweiten Schritt wird das Innere der Erwärmungsapparatur unter reduziertem Druck gehalten, um im ersten Schritt in der Erwärmungsapparatur im ersten Schritt vorhandenes Wasser, auf dem Polyamid adsorbiertes Wasser und während der Polykondensation erzeugtes Wasser effizient zu entfernen und um die Oxidation des Polyamids zu vermeiden. Der reduzierte Druck ist bevorzugt nicht größer als 66500 Pa (500 Torr), bevorzugter nicht größer als 13300 Pa (100 Torr), und noch bevorzugter nicht größer als 3990 Pa (30 Torr). Zu diesem Zeitpunkt wird das Polyamid bevorzugt bei einer Temperatur von mindestens 15°C weniger als dem Schmelzpunkt davon, bevorzugter bei einer Temperatur von 210°C oder weniger gehalten, um das Anhaften des klebrigen Granulats zu vermeiden.

[0041] Entweder im ersten oder im zweiten Schritt ist die maximale Temperatur der Wärmeübertragungsoberfläche der Erwärmungsapparatur für das Erwärmen des Polyamids bevorzugt im Bereich von 120 bis 230°C. Eine maximale Temperatur von nicht weniger als 120°C verhindert die unerwünschte Verlängerung der Zeit, die für die Durchführung der gesamten Schritte erforderlich ist, während eine maximale Temperatur von nicht mehr als 230°C verhindert, dass das Polyamid-Granulat bis nah an den Schmelzpunkt erwärmt wird, wodurch das Anhaften des klebrigen Polyamid-Granulats an den Innenwänden der Erwärmungsapparatur verhindert wird.

[0042] Als Erwärmungsapparatur für die Verwendung in der Festphasen-Polymerisation kann bevorzugt eine Batch-Erwärmungsapparatur eher als eine kontinuierliche Erwärmungsapparatur verwendet werden, da die Batch-Erwärmungsapparatur hoch gasdicht ist und den Kontakt des Polyamids mit Sauerstoff effizient verhindert. Bevorzugter kann eine Rotationswalzen-Erwärmungsapparatur verwendet werden wie ein Taumeltrockner, ein konischer Trockner und ein Rotationstrockner, oder eine konische Erwärmungstemperatur, die mit Innen-Drehblättern ausgerüstet ist, d. h. so genannter Nauta-Mischer, obwohl sie nicht darauf beschränkt ist.

[0043] Die Betriebsbedingungen für die Batch-Erwärmungsapparatur, nämlich die Bewegungsgeschwindigkeit des Polyamid-Granulats in der Erwärmungsapparatur, sind nicht kritisch, solange das Granulat darin gleichmäßig erwärmt wird. In dieser Hinsicht ist eine extrem hohe Bewegungsgeschwindigkeit nicht erforderlich, um das Anhaften des klebrigen Polyamid-Granulats zu verhindern. Die Bewegungsgeschwindigkeit des Polyamid-Granulats variiert in Abhängigkeit von der Füllrate und der Rührgeschwindigkeit. Daher muss die Rührgeschwindigkeit erhöht werden, wenn die Füllrate höher ist, und muss gesenkt werden, wenn die Füllrate niedriger ist, um ein gleichmäßiges Erwärmen des Polyamid-Granulats zu erzielen. Wenn beispielsweise eine Rotationsstrommel verwendet wird, beträgt die Rotationsgeschwindigkeit bevorzugt 0,5 bis 30 UpM für eine Füllrate von weniger als 40 Volumen-%, während sie bei einer Füllrate von nicht weniger als 40 Volumen-% bevorzugt 2 bis 60 UpM beträgt. Die vorliegende Erfindung ist jedoch nicht auf die obigen Betriebsbedingungen beschränkt, solange das Polyamid-Granulat in der Erwärmungsapparatur gleichmäßig erwärmt wird.

[0044] Weiter weist erfindungsgemäß das Festphasen-polymerisierte Polyamid extrem verminderte Schäden an Molekülen auf und ist im Wesentlichen frei von Nebenreaktionen wie nicht-linearem Molekularwachstum, was in extrem kleinen Mengen bei der Bildung von Gelen und Fischaugen resultiert. Wie unten beschrieben beträgt die Gel-Konzentration (Konzentration von in 96% Schwefelsäure unlöslichen Substanzen) des erfindungsgemäßen Festphasen-polymerisierten Polyamids bevorzugt weniger als 0,1 Gewichts-%, wenn es nach der Schmelz-Behandlung bei 275°C während 30 Stunden gemessen wird.

[0045] Wie im Detail beschrieben, hat das erfindungsgemäße Festphasen-polymerisierte Polyamid die folgenden Vorteile.

(a) Da es ein Polyamid mit mittlerer bis hoher Viskosität ist, welches geringere Mengen an Gelen und Fischaugen enthält und einen gleichmäßigen Polymerisationsgrad aufweist, ist es geeignet für die Verwendung bei der Herstellung von Flaschen, Folien, Filmen, Fasern und Ähnlichem.

(b) Da das Polyamid wesentlich weniger Schäden an Molekülen erleidet und wesentlich weniger Nebenreaktionen eingeht wie nicht-lineares Molekularwachstum wird das resultierende Polyamid in stagnierenden Bereichen der Formungsapparatur weniger abgebaut.

(c) Da das Festphasen-polymerisierte Polyamid geringere Mengen an Gelen und Fischaugen enthält, wird das Verstopfen des beim Formen verwendeten Filters verhindert, so dass ein Druckanstieg inhibiert wird und die Häufigkeit des Ersetzens des Filters vermindert wird, was in beträchtlich höherer Produktivität resultiert.

(d) Da das Festphasen-polymerisierte Polyamid geringere Mengen an Gelen und Fischaugen enthält, haben die daraus hergestellten Formteile weniger Fehler und die Anzahl der fehlerhaften Produkte wird vermindert, was in hoher Produktivität resultiert.

(e) Da Polyamid-Granulat mit einer Kristallinität von nicht mehr als 13% in einer Batch-Erwärmungsapparatur glatt kristallisiert, ist zusätzlich keine vorherige Apparatur zur Kristallisation erforderlich. Daher werden die Kristallisation und die Festphasen-Polymerisation unter Verwendung von lediglich einer Apparatur durchgeführt.

- (f) Die Wärmeübertragung vor und nach der Kristallisation ist aufgrund der Anwesenheit von Wasser (Dampf) effizient, was die Verkürzung der Temperaturanstiegszeit ermöglicht.
- (g) Da das Polyamid-Granulat in eine Batch-Erwärmungsapparatur in hoher Füllrate gegeben wird, wird die Produktivität erhöht.
- (h) Es ist nicht notwendig, die Bewegungsgeschwindigkeit des Polyamid-Granulats in der Batch-Erwärmungsapparatur zu erhöhen, was in einer Einsparung von verwendeter Energie resultiert.
- (i) Das Anhaften des klebrigen Polyamid-Granulats in der Batch-Erwärmungsapparatur wird verhindert, so dass Belastung der Erwärmungsapparatur wie Dezentrieren, Kraftfluktuation, gestörte Umdrehung oder Ähnliches deutlich vermindert werden.
- (j) Da das Polyamid-Granulat in einer Batch-Erwärmungsapparatur erwärmt wird, ist das Polyamid frei von Qualitätsverschlechterung wie Vergilben und Erzeugung von feinen Pulvern, und die Menge an verwendetem Inertgas wird vermindert verglichen mit der Verwendung einer Kanal-Rühr-Erwärmungsapparatur.

[0046] Die vorliegende Erfindung wird im Detail im Folgenden durch Beispiele und Vergleichsbeispiele beschrieben. Die jeweiligen Eigenschaften wurden wie folgt gemessen und beurteilt.

#### (1) Relative Viskosität (a und d)

[0047] Ein Gramm Polyamid wurde exakt gewogen und in 100 ccm 96% Schwefelsäure bei einer Temperatur von 20 bis 30°C unter Rühren gelöst. Nach vollständiger Auflösung wurden 5 ccm der erhaltenen Lösung sofort in ein Cannon-Fenske-Viskosimeter gegeben. Nach Stehenlassen des Viskosimeters in einem Thermostaten bei 25°C ± 0,03°C während 10 Minuten wurde die Fallzeit (t) der Lösung gemessen. Auf gleiche Weise wurde die Fallzeit (t<sub>0</sub>) von 96% Schwefelsäure allein gemessen. Die relative Viskosität des Polyamids wurde aus den gemessenen Werten t und t<sub>0</sub> entsprechend der folgenden Formel (E) gemessen:

$$\text{Relative Viskosität} = t/t_0 \quad (\text{E})$$

#### (2) Konzentration der Endaminogruppen

[0048] In 30 ccm Mischlösungsmittel aus Phenol und Ethanol in einem Volumenverhältnis von 4 : 1 wurden 0,3 bis 0,5 g exakt ausgewogenes Polyamid bei einer Temperatur von 20 bis 30°C unter Rühren gelöst. Nach dem vollständigen Lösen wurde die erhaltene Lösung einer Neutralisations-Titration in wässriger N/100 Salzsäurelösung unter Rühren unterzogen.

#### (3) Konzentration der Endcarboxylgruppen

[0049] In 30 ccm Benzylalkohol wurden 0,3 bis 0,5 g exakt ausgewogenes Polyamid bei einer Temperatur von 160 bis 180°C unter Stickstoffstrom und Rühren gelöst. Nach dem vollständigen Lösen wurde die erhaltene Lösung auf 80°C oder weniger unter einem Stickstoffstrom abgekühlt und mit 10 ccm Methanol unter Rühren versetzt, gefolgt von Neutralisations-Titration mit wässriger N/100 Natriumhydroxydlösung.

#### (4) Zahlen-mittleres Molekulargewicht (c)

[0050] Aus den gemessenen Konzentrationen der Endaminogruppen und Endcarboxylgruppen wurde das Zahlen-mittlere Molekulargewicht entsprechend der folgenden Formel (F) berechnet:

$$\text{Zahlen-mittleres Molekulargewicht} = 2 \times 10^6 / ([\text{NH}_2] + [\text{COOH}]) \quad (\text{F})$$

wobei [NH<sub>2</sub>] die Konzentration (µeq/g) der Endaminogruppen ist und [COOH] die Konzentration (µeq/g) der Endcarboxylgruppen ist.

#### (5) Gelkonzentration

[0051] Ein Gramm Polyamid wurde exakt eingewogen und in 100 ccm 96% Schwefelsäure bei Raumtemperatur während 24 Stunden gelöst. Die erhaltene Lösung wurde durch ein Glasfilter (3G) mit einem bekannten Gewicht filtriert. Der Filter wurde ausreichend mit 96% Schwefelsäure und dann mit Methanol gewaschen. Nach dem Trocknen des Filters im Vakuum bei 100°C während 24 Stunden wurde das Gewicht des Filters gemessen. Die Gelkonzentration wurde ausgedrückt durch die berechnete Konzentration der in Schwefelsäure unlöslichen Substanzen.

## (6) Wassergehalt (Gewichts-%)

[0052] Der Wassergehalt wurde mit 2 g Polyamid-Pellets unter Verwendung eines Karl-Fischer-Mikro-Feuchtigkeitsmessers (CA-05 Modell) und eines Verdampfers (VA-05 Modell) gemessen, beide hergestellt von Mitsubishi Chemical Corp. unter verdampfenden Bedingungen des Schmelzpunkts davon, während 30 Minuten.

## BEISPIELE 1–2 und VERGLEICHSBEISPIEL 1

[Schmelz-Polymerisation zur Herstellung von Poly-m-Xylylen-Adipamid]

[0053] Nach Polykondensation von m-Xylylendiamin und Adipinsäure im geschmolzenen Zustand während einer vorher bestimmten Zeit wurde das resultierende Polymer durch eine im unteren Bereich des Polymerisationsgefäßes befindliche Düse in Form von Strängen entnommen, die dann mit Wasser gekühlt und in Pellets geschnitten wurden, um ein Schmelzpolymerisiertes Poly-m-Xylylen-Adipamid herzustellen. Die Eigenschaften des erhaltenen Poly-m-Xylylen-Adipamids sind in Tabelle 1 gezeigt.

[Festphasen-Polymerisation von Poly-m-Xylylen-Adipamid]

[0054] In einen 1000 ccm Rundkolben wurden 200 g der Poly-m-Xylylen-Adipamid-Pellets gegeben. Der Kolben wurde in ein Ölbad getaucht und bei 40 UpM unter Verwendung der Antriebseinheit eines Verdampfers gedreht. Der Kolben wurde auf 133 Pa (1 Torr) oder weniger evakuiert und dann durch Füllen mit Stickstoff mit 99 Volumen-% oder höherer Reinheit auf Umgebungsdruck gebracht. Dieses Verfahren wurde dreimal wiederholt. Anschließend wurde die Temperatur des Ölbad von Raumtemperatur auf 220 bis 230°C mit einer Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von 80°C/Stunde erhöht, wodurch die Polyamid-Pellets erwärmt wurden, um die Festphasen-Polymerisation durchzuführen. Wenn die Kristallisation der Pellets vollständig war und die Pellet-Temperatur 140°C erreichte, wurde die Evakuierung des Kolbens begonnen. Nachdem die Pellet-Temperatur 205°C erreicht hatte, wurden etwa 4 g der Pellets als Probe entnommen. Anschließend wurden, während die Pellet-Temperatur bei 205°C gehalten wurde, etwa 4 g der Pellets alle 90 Minuten. 270 Minuten nach Erreichen von 205°C wurde der Kolben durch Einleitung von Stickstoff auf Normaldruck gebracht, und dann wurde das Erwärmen des Ölbad gestoppt. Die relativen Viskositäten und die Zahlen-mittleren Molekulargewichte, die während der Festphasen-Polymerisation gemessen wurden, sind in Tabelle 1 gezeigt. Die Beziehung zwischen den relativen Viskositäten und den Zahlen-mittleren Molekulargewichten ist in **Fig. 1** gezeigt.

Tabelle 1

	Beispiel 1	Beispiel 2	Vergleichs- beispiel 1
<b>Amorphes Poly-m-Xylylen-Adipamid</b>			
Relative Viskosität	2,13	2,21	2,21
[COOH] – [NH <sub>2</sub> ] (µeq/g)	39	10	-14
Nach Halten bei 205 °C während 0 Min.			
Relative Viskosität (d)	2,38	2,49	2,51
Zahlen-mittleres Molekulargewicht (c)	19900	22800	20600
16200 x d - c	18700	17500	20100
Nach Halten bei 205 °C während 90 Min.			
Relative Viskosität (d)	2,88	3,45	3,70
Zahlen-mittleres Molekulargewicht (c)	27800	37100	36100
16200 x d - c	18900	18800	23800
Nach Halten bei 205 °C während 180 Min.			
Relative Viskosität (d)	3,11	3,92	4,97
Zahlen-mittleres Molekulargewicht (c)	32000	45700	47600
16200 x d - c	18400	17800	32900
Nach Halten bei 205 °C während 270 Min.			
Relative Viskosität (d)	3,19	4,26	5,78
Zahlen-mittleres Molekulargewicht (c)	34300	49600	55900
16200 x d - c	17400	19400	37700

[0055] Wie aus Tabelle 1 und Fig. 1 hervorgeht, stiegen die relative Viskosität und das Zahlen-mittlere Molekulargewicht von Poly-m-xylylen-Adipamid während der Festphasen-Polymerisation auf gleiche Weise an, wobei die Formel (C) erfüllt wurde, wenn [COOH]-[NH<sub>2</sub>] 39 µeq/g (Beispiel 1) und 10 µeq/g (Beispiel 2) war. Als [COOH]-[NH<sub>2</sub>]-14 µeq/g war (Vergleichsbeispiel 1), stieg das Zahlen-mittlere Molekulargewicht langsamer verglichen mit der relativen Viskosität, wodurch die Formel (C) nicht erfüllt wurde, und die konstante Beziehung zwischen dem Anstieg der Endgruppenkonzentration der Polyamidmoleküle und dem Anstieg der relativen Viskosität verloren gingen. Dies könnte so betrachtet werden, dass der Anstieg des Molekulargewichts durch eine andere Reaktion als die übliche Amidbindungs-Bildung verursacht wurde, die mit der Abnahme der Endgruppenkonzentration einhergeht, und dass als Ergebnis davon die Viskosität erhöht wurde.

#### BEISPIEL 3 und VERGLEICHSBEISPIEL 2

##### [Festphasen-Polymerisation von Poly-m-Xylylen-Adipamid]

[0056] In eine Rotationstrommel-Erwärmungsapparatur aus rostfreiem Stahl mit einer Kapazität von 0,25 m<sup>3</sup> wurden 100 g Pellets aus Schmelz-polymerisiertem Poly-m-Xylylen-Adipamid mit den in Tabelle 2 gezeigten Eigenschaften gegeben, und die Erwärmungsapparatur wurde bei 5 UpM rotiert. Die Verfahren der Evakuierung der Erwärmungsapparatur auf 133 Pa (1 Torr) oder weniger und dann Bringen auf Umgebungsdruck durch Einleitung von Stickstoff mit einer Reinheit von 99 Volumen-% oder mehr, wurde dreimal wiederholt. Anschließend wurden die Polyamid-Pellets durch Erhöhen der Temperatur des Heizmediums von Raumtemperatur auf 230°C zur Durchführung der Festphasen-Polymerisation erwärmt. Nach Vervollständigung der Kris-

tallisation der Pellets und nachdem die Pellet-Temperatur 140°C erreicht hatte, wurde die Evakuierung begonnen. Als die Pellet-Temperatur 200°C erreicht hatte, wurde Stickstoff in die Erwärmungsapparatur eingeleitet, um den Innendruck auf Normaldruck zurückzubringen. Dann wurden die Pellets durch Wärmeaustausch zwischen dem Erwärmungsmedium und Wasser auf 60°C gekühlt, wodurch Festphasen-polymerisiertes Poly-m-Xylylen-Adipamid erhalten wurde. Dessen relative Viskositäten sind in Tabelle 2 gezeigt.

## [Schmelz-Stagnations-Test]

[0057] In ein hartes Glasröhrchen (25 mmØ, 200 mm lang) wurden 20 g des so erhaltenen Festphasen-polymerisierten Poly-m-Xylylen-Adipamids gegeben, die dann bei 275°C geschmolzen wurden, während Stickstoff durch den Raum im Teströhrchen geleitet wurde, und im geschmolzenen Zustand während 30 Stunden gehalten. Anschließend wurde unter Durchleiten von Stickstoff das geschmolzene Polymer auf Raumtemperatur gekühlt. Die Ergebnisse der Messungen der Gelkonzentrationen der so behandelten Proben sind in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2

	Beispiel 3	Vergleichs- beispiel 2
<b>Amorphes Poly-m-Xylylen-Adipamid</b>		
Relative Viskosität	2,12	2,06
[COOH] – [NH <sub>2</sub> ] (µeq/g)	16	-18
<b>Festphasen-polymerisiertes Poly-m-Xylylen-Adipamid</b>		
Relative Viskosität (d)	2,61	2,63
Zahlen-mittleres Molekulargewicht (c)	23900	20400
16200 x d - c	18400	22200
Gelkonzentration	≤0,1	5

[0058] Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, wurde, wenn [COOH]-[NH<sub>2</sub>]-18 µeq/g war (Vergleichsbeispiel 2) eine extrem große Menge an Gelen während einer langen Zeit der Stagnation im geschmolzenen Zustand produziert. Wenn [COOH]-[NH<sub>2</sub>] 16 µeq/g war (Beispiel 3) wurde andererseits im Wesentlichen kein Gel gebildet.

## BEISPIEL 4 und VERGLEICHSBEISPIEL 3

## [Schmelz-Polymerisation zur Herstellung von Poly-m-Xylylen-Adipamid]

[0059] Nach Polykondensation von m-Xylylendiamin und Adipinsäure im geschmolzenen Zustand während einer vorher bestimmten Zeit wurde das resultierende Polymer durch eine im unteren Bereich des Polymerisationsgefäßes angebrachte Düse in Form von Strängen entnommen, die dann mit Wasser gekühlt und zu Pellets geschnitten wurden, um ein Schmelz-polymerisiertes Poly-m-Xylylen-Adipamid zu erhalten. Die Eigenschaften des erhaltenen Poly-m-Xylylen-Adipamids sind in Tabelle 3 gezeigt.

## [Festphasen-Polymerisation von Poly-m-Xylylen-Adipamid]

[0060] Dann wurden in eine Rotationstrommel-Erwärmungsapparatur aus rostfreiem Stahl mit einer Kapazität von 0,25 m<sup>3</sup> 135 kg Pellets aus dem oben erhaltenen Schmelzpolymerisiertem Poly-m-Xylylen-Adipamid gegeben, und die Erwärmungsapparatur wurde bei 5 UpM rotiert. Die Verfahren der Evakuierung der Erwärmungsapparatur auf 133 Pa (1 Torr) oder weniger und dann Rückkehr zum Umgebungsdruck durch Einleitung von Stickstoff mit einer Reinheit von 99 Volumen-% oder mehr, wurden dreimal wiederholt. Anschließend wurde die Rotation der Erwärmungsapparatur gestoppt, und destilliertes Wasser wurde unter einem Stickstoff-Strom zugegeben, um den Wassergehalt auf einen vorher bestimmten Wert einzustellen, gefolgt von erneutem Rotieren der Erwärmungsapparatur bei 5 UpM. Dann wurden die Pellets durch Erhöhen der Temperatur des Heizmediums von Raumtemperatur auf 230°C erwärmt. Zu dieser Zeit war die Sauerstoffkonzentration

der Atmosphäre in der Erwärmungsapparatur nicht größer als 1 Volumen-%. Nach Vervollständigung der Kristallisation der Pellets und nachdem die Pellet-Temperatur 140°C erreicht hatte, wurde die Evakuierung begonnen, um die Erwärmungsapparatur bei 3990 Pa (30 Torr) oder weniger zu halten. Als die Pellet-Temperatur 200°C erreicht hatte, wurde Stickstoff in die Erwärmungsapparatur eingeleitet, um den Innendruck auf Umgebungsdruck zu bringen. Dann wurden die Pellets durch Wärmeaustausch zwischen dem Erwärmungsmedium und Wasser auf 60°C gekühlt, wodurch ein Festphasen-polymerisiertes Poly-m-Xylylen-Adipamid erhalten wurde. Als die Innenwand der Erwärmungsapparatur nach der Festphasen-Polymerisation beobachtet wurde, wurden kein Ankleben von verfestigten Pellets erkannt. Die Ergebnisse der Qualitätsanalyse des Festphasen-polymerisierten Polyamids sind in Tabelle 3 gezeigt.

[Schmelz-Stagnations-Test]

[0061] In ein hartes Glasröhrchen (25 mmØ, 200 mm lang) wurden 20 g des so erhaltenen Festphase-polymerisierten Poly-m-Xylylen-Adipamids gegeben, die dann bei 275°C geschmolzen wurden, während Stickstoff durch den Raum im Teströhrchen geleitet wurde, und während 30 Stunden im geschmolzenen Zustand gehalten. Anschließend wurde unter Durchfluss von Stickstoff das geschmolzene Polymer auf Raumtemperatur gekühlt. Die Ergebnisse der Messungen der Gelkonzentrationen der so behandelten Proben sind in Tabelle 3 gezeigt.

#### VERGLEICHSSBEISPIEL 4

[Festphasen-Polymerisation von Poly-m-Xylylen-Adipamid]

[0062] In eine Rotationstrommel-Erwärmungsapparatur aus rostfreiem Stahl mit einer Kapazität von 0,25 m<sup>3</sup> wurden 100 kg Pellets aus im Beispiel 4 verwendetem Schmelzpolymerisiertem Poly-m-Xylylen-Adipamid gegeben, und die Erwärmungsapparatur wurde bei 5 UpM rotiert. Dann wurde die Erwärmungsapparatur evakuiert und die Pellets wurden durch Erhöhen der Temperatur des Heizmediums von Raumtemperatur auf 230°C erwärmt, während der Druck bei 3990 Pa (30 Torr) oder weniger gehalten wurde, wodurch die Festphasen-Polymerisation durchgeführt wurde. Als die Pellet-Temperatur 200°C erreicht hatte, wurde Stickstoff in die Erwärmungsapparatur eingeleitet, um den Innendruck auf Umgebungsdruck zu bringen. Dann wurden die Pellets durch Wärmeaustausch zwischen dem Heizmedium und Wasser auf 60°C gekühlt. Als die innere Wärmeübertragungsoberfläche (Innenwand) der Erwärmungsapparatur nach der Festphasen-Polymerisation beobachtet wurde, wurde Anhaften von festen Pellets auf der gesamten Oberfläche der Innenwand beobachtet. Nach Entfernen aus der Erwärmungsapparatur der nicht fest anhaftenden Pellets wurden die fest anhaftenden Pellets als Proben entnommen, um die Menge an fest haftendem Material und die relative Viskosität zu messen. Die Ergebnisse der Qualitätsanalyse der nicht fest haftenden Pellets, die als Festphasen-polymerisiertes Poly-m-Xylylen-Adipamid betrachtet wurden, sind in Tabelle 3 gezeigt.

[Schmelz-Stagnations-Test]

[0063] Dieselbe Messung der Gelkonzentration wie in Beispiel 4 wurde mit dem oben erhaltenen Festphasen-polymerisiertem Poly-m-Xylylen-Adipamid durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

Tabelle 3

	Beispiel 4	Vergleichs- beispiel 3	Vergleichs- beispiel 4
<b>Amorphes Poly-m-Xylylen-Adipamid</b>			
Relative Viskosität	2,12	2,06	2,12
[COOH] – [NH <sub>2</sub> ] (μeq/g)	16	-18	16
Wassergehalt (Gewichts-%)	0,18	0,14	0,18
Zugabemenge (kg)	135	135	100
Menge an destilliertem Wasser (Gewichts-%)	0,3	0,3	0
Pellet-Temperatur beim Start der Evakuierung	140	140	Raumtemp.
<b>Fest an der Wandoberfläche haftende Pellets</b>			
Menge (Gewichts-%)	0	0	6
Relative Viskosität	-	-	2,93
<b>Festes polymerisiertes Poly-m-Xylylen-Adipamid</b>			
Relative Viskosität (d)	2,69	2,70	2,72
Zahlen-mittleres Molekulargewicht (c)	25700	23300	26500
16200 x d - c	17900	20400	17600
Wassergehalt (%)	0,03	0,03	0,02
Gelkonzentration	≤0,1	5	≤0,1

[0064] Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, wurde, wenn [COOH]-[NH<sub>2</sub>]-18 μeq/g war (Vergleichsbeispiel 3) eine extrem große Menge an Gelen während der langen Zeit des Verbleibens im geschmolzenen Zustand gebildet. Als [COOH]-[NH<sub>2</sub>] 16 μeq/g (Beispiel 4 und Vergleichsbeispiel 3) war, wurde im Wesentlichen kein Gel gebildet. Als das Poly-m-Xylylen-Adipamid von Raumtemperatur unter reduziertem Druck erwärmt wurde (Vergleichsbeispiel 4), war das Anhaften von festen Pellets an der Innenwand der Erwärmungsapparatur deutlicher verglichen mit dem Fall, als der Wassergehalt geeignet kontrolliert wurde, unabhängig von einer kleineren Zugabemenge (gute Rühr- und Mischbedingungen). Weiter war die Viskosität der fest anhaftenden Pellets höher als die der nicht fest anhaftenden Pellets, und ein Festphasen-polymerisiertes Produkt mit einem gleichmäßigen Polymerisationsgrad wurde nicht erhalten. Der Grund für diesen Fehler wird wie folgt vorgeschlagen. Das Erwärmen von Poly-m-Xylylen-Adipamid von Raumtemperatur unter vermindertem Druck liess das Innere der Erwärmungsapparatur im Kristallisationstemperatur-Bereich trocknen, so dass die Kristallisation der Pellets aufgrund der Abwesenheit von Wasser nicht gefördert wurde. Weiter hafteten die klebrigen und die festen Pellets an der Innenwand der Erwärmungsapparatur ohne Sprengung sogar nach der Kristallisation, da der Temperaturbereich, in dem die Pellets Klebrigkeit zeigten, zur höheren Temperatur verschoben war.

### Patentansprüche

1. Festphasen-polymerisiertes Polyamid, welches durch Festphasen-Polymerisation eines schmelzpolymerisierten Polyamids hergestellt wird, das erhalten wird durch Polykondensieren einer Diamin-Komponente, enthaltend nicht weniger als 80 Mol-% m-Xylylendiamin, mit einer Dicarbonsäure-Komponente, enthaltend nicht weniger als 80 Mol-% Adipinsäure, im geschmolzenen Zustand, wobei das schmelzpolymerisierte Polyamid die folgenden Formeln (A) und (B) erfüllt:

$$1,83 \leq a \leq 2,28 \quad (A)$$

$$8 \mu\text{eq/g} \leq b \leq 82 \mu\text{eq/g} \quad (B)$$

wobei „a“ die relative Viskosität ist, die bei 25°C bei einer Lösung von 1 g des schmelzpolymerisierten Polyamids in 100 ccm 96%iger Schwefelsäure gemessen wird, und „b“  $[\text{COOH}]-[\text{NH}_2]$  ist, und  $[\text{COOH}]$  die Konzentration ( $\mu\text{eq/g}$ ) von Endcarboxylgruppen ist und  $[\text{NH}_2]$  die Konzentration ( $\mu\text{eq/g}$ ) von Endaminogruppen ist; und das Festphasenpolymerisierte Polyamid die folgenden Formeln (C) und (D) erfüllt:

$$16500 \leq 16200 \times d - c \leq 20000 \quad (\text{C})$$

$$2,30 \leq d \leq 4,20 \quad (\text{D})$$

wobei „d“ die relative Viskosität ist, gemessen bei 25°C bei einer Lösung von 1 g des Festphasen-polymerisierten Polyamids in 100 ccm 95%iger Schwefelsäure, und „c“ das zahlenmittlere Molekulargewicht ist, berechnet aus  $2 \times 10^6 / ([\text{COOH}] + [\text{NH}_2])$ .

2. Festphasen-polymerisiertes Polyamid nach Anspruch 1, wobei das zahlenmittlere Molekulargewicht 19500 bis 50000 beträgt.

3. Festphasen-polymerisiertes Polyamid nach Anspruch 1 oder 2, wobei das schmelzpolymerisierte Polyamid eine Kristallinität von nicht mehr als 13% aufweist.

4. Festphasen-polymerisiertes Polyamid nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Gelkonzentration, ausgedrückt durch die Konzentration von Substanzen, die in 96%iger Schwefelsäure unlöslich sind, geringer ist als 0,1 Gew.-%, gemessen nach einer Schmelzbehandlung bei 275°C während 30 Stunden.

5. Festphasen-polymerisiertes Polyamid, welches die folgenden Formeln (C) und (D) erfüllt:

$$16500 \leq 16200 \times d - c \leq 20000 \quad (\text{C})$$

$$2,30 \leq d \leq 4,20 \quad (\text{D})$$

wobei „d“ die relative Viskosität ist, gemessen bei 25°C bei einer Lösung von 1 g des Festphasen-polymerisierten Polyamids in 100 ccm 96%iger Schwefelsäure, und „c“ das zahlenmittlere Molekulargewicht ist, berechnet aus  $2 \times 10^6 / ([\text{COOH}] + [\text{NH}_2])$ , wobei das Festphasenpolymerisierte Polyamid durch ein Verfahren hergestellt wird, welches die folgenden aufeinanderfolgenden Schritte umfasst:

(1) Polykondensieren einer Diamin-Komponente, enthaltend nicht weniger als 80 Mol-% m-Xylylendiamin, mit einer Dicarbonsäure-Komponente, enthaltend nicht weniger als 80 Mol-% Adipinsäure, im geschmolzenen Zustand, wobei ein schmelzpolymerisiertes Polyamid mit einer Kristallinität von nicht mehr als 13% erhalten wird, welches die folgenden Formeln (A) und (B) erfüllt:

$$1,83 \leq a \leq 2,28 \quad (\text{A})$$

$$8 \mu\text{eq/g} \leq b \leq 82 \mu\text{eq/g} \quad (\text{B})$$

wobei „a“ die relative Viskosität ist, die bei 25°C bei einer Lösung von 1 g des schmelzpolymerisierten Polyamids in 100 ccm 96%iger Schwefelsäure gemessen wird, und „b“  $[\text{COOH}]-[\text{NH}_2]$  ist, wobei  $[\text{COOH}]$  die Konzentration ( $\mu\text{eq/g}$ ) der Endcarboxylgruppen ist und  $[\text{NH}_2]$  die Konzentration ( $\mu\text{eq/g}$ ) der Endaminogruppen ist;

(2) Einführen des schmelzpolymerisierten Polyamids in eine Batch-Erwärmungsapparatur und Kontrolle des Gesamtwassergehalts in der Batch-Erwärmungsapparatur auf nicht weniger als 0,2 Gew.-% bezogen auf das eingeführte Gewicht des schmelzpolymerisierten Polyamids;

(3) Erwärmen des schmelzpolymerisierten Polyamids auf 60 bis 160°C in einer Atmosphäre mit einer Sauerstoffkonzentration von nicht mehr als 5 Volumenprozent ohne Entfernen von Wasser aus der Batch-Erwärmungsapparatur, während die maximale Temperatur der Wärmeübertragungsoberfläche der Batch-Erwärmungsapparatur zwischen 120 und 230°C liegt, wodurch die Kristallisation des schmelzpolymerisierten Polyamids gefördert wird; und

(4) Verminderung des Innendrucks der Batch-Erwärmungsapparatur auf nicht mehr als 66500 Pa, wenn die Kristallinität des schmelzpolymerisierten Polyamids mindestens 15% erreicht, und dann weiteres Erwärmen des schmelzpolymerisierten Polyamids auf eine Temperatur, die mindestens 15°C niedriger ist als sein Schmelzpunkt.

6. Festphasen-polymerisiertes Polyamid nach Anspruch 5, wobei der Wassergehalt durch Feuchtigkeitsabsorption oder Wasserabsorption des schmelzpolymerisierten Polyamids kontrolliert wird.

7. Festphasen-polymerisiertes Polyamid nach Anspruch 5 oder 6, wobei der Wassergehalt durch Zugabe von Wasser oder Dampf in die Batch-Erwärmungsapparatur kontrolliert wird.
8. Festphasen-polymerisiertes Polyamid nach einem der Ansprüche 5 bis 7, wobei die Batch-Erwärmungsapparatur eine Rotationstrommel ist.
9. Festphasen-polymerisiertes Polyamid nach einem der Ansprüche 5 bis 8, wobei die Temperatur, die mindestens 15°C niedriger ist als der Schmelzpunkt, nicht größer ist als 210°C.
10. Festphasen-polymerisiertes Polyamid nach einem der Ansprüche 5 bis 9, wobei die Sauerstoffkonzentration in Schritt (3) nicht größer ist als 1 Volumenprozent.
11. Festphasen-polymerisiertes Polyamid nach einem der Ansprüche 5 bis 10, wobei der Schritt (4) bei einem reduzierten Druck von nicht mehr als 13300 Pa durchgeführt wird.
12. Festphasen-polymerisiertes Polyamid nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei das Polyamid Poly-m-xylylenadipamid ist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

FIG. 1

