(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117940485 A
(43)申请公布日 2024.04.26

(21)申请号 202280062228.6
(22)申请日 2022.10.17
(30)优先权数据
2021-178292 2021.10.29 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.03.14
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/038586 2022.10.17
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/074437 JA 2023.05.04
(71)申请人 东丽株式会社
地址 日本
(72)发明人 山下浩平 高桥昌佑 加藤昌史
西村美帆子 加藤公哉
(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
专利代理师 马妮楠 段承恩
(51)Int.Cl.
C08G 69/46(2006.01)
C07D 201/12(2006.01)
C07D 201/16(2006.01)
C07D 223/10(2006.01)
C08J 11/16(2006.01)
C08J 11/22(2006.01)

权利要求书1页 说明书17页

(54)发明名称

ε-己内酰胺和聚酰胺6低聚物的回收方法及聚酰胺6的制造方法

(57)摘要

提供仅通过使用少量水的解聚和固液分离而能够以高收率回收ε-己内酰胺和聚酰胺6低聚物的能量消耗量少的回收方法。本发明是一种ε-己内酰胺和聚酰胺6低聚物的回收方法,其特征在于,添加至少包含聚酰胺6的树脂组合物(A)、和选自被加热到290℃以上且350℃以下的水(B)和被加热到290℃以上且350℃以下的聚酰胺6低聚物水溶液(B1)中的至少一者使其接触,获得至少包含ε-己内酰胺、聚酰胺6低聚物、和水的反应混合物(C),将反应混合物(C)在操作压力下的水的沸点以下的温度区域进行固液分离(I),将聚酰胺6低聚物分离为固相,将ε-己内酰胺水溶液分离为液相而回收。

CN 117940485 A

1.一种ε-己内酰胺和聚酰胺6低聚物的回收方法,其特征在于,添加至少包含聚酰胺6的树脂组合物(A)、和选自被加热到290℃以上且350℃以下的水(B)和被加热到290℃以上且350℃以下的聚酰胺6低聚物水溶液(B1)中的至少一者使其接触,获得至少包含ε-己内酰胺、聚酰胺6低聚物、和水的反应混合物(C),将反应混合物(C)在操作压力下的水的沸点以下的温度区域进行固液分离(I),将聚酰胺6低聚物分离为固相,将ε-己内酰胺水溶液分离为液相而回收。

2.根据权利要求1所述的ε-己内酰胺和聚酰胺6低聚物的回收方法,其特征在于,添加至少包含聚酰胺6的树脂组合物(A)和被加热到290℃以上且350℃以下的水(B)、或除了至少包含聚酰胺6的树脂组合物(A)、被加热到290℃以上且350℃以下的水(B)以外进一步添加被加热到290℃以上且350℃以下的聚酰胺6低聚物水溶液(B1)使其接触,获得至少包含ε-己内酰胺、聚酰胺6低聚物、和水的反应混合物(C)。

3.根据权利要求1或2所述的ε-己内酰胺和聚酰胺6低聚物的回收方法,其特征在于,使用通过固液分离(I)而回收了的聚酰胺6低聚物作为聚酰胺6低聚物水溶液(B1)。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的ε-己内酰胺和聚酰胺6低聚物的回收方法,其特征在于,聚酰胺6低聚物包含线状2～12聚体低聚物90质量%以上。

5.根据权利要求1～4中任一项所述的ε-己内酰胺和聚酰胺6低聚物的回收方法,其特征在于,固液分离(I)的操作压力为常压。

6.根据权利要求1～5中任一项所述的ε-己内酰胺和聚酰胺6低聚物的回收方法,其特征在于,所述聚酰胺6低聚物水溶液(B1)为通过从作为制造聚酰胺6时的生成物的聚酰胺6将聚酰胺6低聚物进行热水提取的工序而获得的提取液。

7.根据权利要求1～6中任一项所述的ε-己内酰胺和聚酰胺6低聚物的回收方法,其特征在于,在调制至少包含ε-己内酰胺、聚酰胺6低聚物、和水的反应混合物(C)后,接着进行固液分离(I)。

8.根据权利要求1～7中任一项所述的ε-己内酰胺和聚酰胺6低聚物的回收方法,其特征在于,所述至少包含聚酰胺6的树脂组合物(A)为至少含有聚酰胺6的树脂成型体的废弃物。

9.一种聚酰胺6的制造方法,通过权利要求1～8的任一方法获得ε-己内酰胺,将聚酰胺6聚合。

ε-己内酰胺和聚酰胺6低聚物的回收方法及聚酰胺6的制造方法

技术领域

[0001] 本发明是兼有化石资源的循环利用与地球温室气体排出量减少的、采用聚酰胺6树脂组合物的解聚的ε-己内酰胺和聚酰胺6低聚物的回收方法,更详细而言,涉及少量使用了比热容和气化热高的水的解聚方法、和通过固液分离回收高纯度的ε-己内酰胺和聚酰胺6低聚物的方法。

背景技术

[0002] 近年来,以海洋塑料问题为触发点对地球环境问题的关心提高,需要构建可持续的社会的认识扩大。在地球环境问题中,以地球变暖为代表,有资源枯竭、水不足等,其多半是因为通过产业革命以来的快速的人类活动,从而资源消耗量与地球温室气体排出量的增大。因此,为了构建可持续的社会,与塑料等化石资源循环利用、和地球温室气体排出量减少有关的技术变得越来越重要。

[0003] 作为塑料再资源化技术,将塑料废料热裂解,回收气体、油等热裂解油化/气体化技术受到关注,提出了大量方法。例如,在专利文献1中公开了通过包含废塑料的热裂解、蒸汽裂化的工艺而制造烃的方法。这些方法虽然具有可以将混合废塑料热裂解油化这样的优点,但是为了将热裂解油转变为塑料单体等二次原料,需要800℃以上的高温下的裂化,进一步在废塑料中例如混合存在了如聚氯乙烯那样包含氯、如聚芳撑硫醚那样包含硫的塑料的情况下具有机械设备的腐蚀担心,在混合存在了如聚酰胺那样包含氧、氮的塑料的情况下具有爆炸的担心。

[0004] 作为作为纤维、膜、工程塑料而在各领域中被大量使用的聚酰胺6的再资源化方法,公开了通过在磷酸催化剂的存在下,吹入过热水蒸气从而获得作为原料的ε-己内酰胺的方法(参照例如专利文献2)。

[0005] 此外,作为不使用酸、碱等催化剂而进行聚酰胺6的解聚的方法,公开了使聚酰胺6与加热水在280℃～320℃的温度下接触而回收内酰胺的方法(参照例如专利文献3、4)。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特表2019-533041号公报

[0009] 专利文献2:日本特开平8-217746号公报

[0010] 专利文献3:日本特表平10-510280号公报

[0011] 专利文献4:日本特表平10-510282号公报

发明内容

[0012] 发明所要解决的课题

[0013] 专利文献2所公开的ε-己内酰胺的回收方法虽然是聚酰胺6的解聚收率为80％以上的高收率的反应,但是解聚反应需要长时间。进一步由于需要相对于聚酰胺6纤维为约10

倍量的大量的过热水蒸气,因此是在兼有化石资源循环利用与地球温室气体排出量减少方面残留课题的技术。此外,本方法由于是使用了磷酸作为催化剂的反应,因此是易于受到由塑料中包含的添加剂、废塑料中的附着杂质引起的催化剂失活等杂质的影响的反应。实际上,本发明人等发现了在以包含钾盐的聚酰胺6为原料,在与专利文献2记载的方法相同条件、类似条件下进行了回收实验的情况下,收率大幅降低。认为这可能是因为由钾盐引起的磷酸催化剂作用的失活。此外,在专利文献2中关于聚酰胺6低聚物的回收方法及其有效利用并未被公开。

[0014] 另一方面,专利文献3、4所公开的ε-己内酰胺的回收方法由于解聚反应所使用的仅为水,不使用上述磷酸那样的催化剂,因此具有不发生由添加剂、附着杂质等引起的反应失活的优点。然而,所公开的ε-己内酰胺的回收方法由于将比热容为4.2kJ/kg·K、气化热为2,250kJ/kg的非常高的水以相对于聚酰胺6为约10倍量大量使用并进行长时间反应,因此在解聚反应和从低浓度的ε-己内酰胺水溶液回收ε-己内酰胺中需要大量的能量。此外,即使在相同条件或类似的条件下单纯降低水的使用量,ε-己内酰胺的回收率也只会降低。可以认为这是因为如果仅单纯地降低水的使用量,则通过解聚而生成了的ε-己内酰胺与通过ε-己内酰胺的加水开环而生成的线状低聚物的热力学平衡点移动到线状低聚物侧。此外,在专利文献3、4中关于聚酰胺6低聚物的回收方法及其有效利用并未被公开。

[0015] 用于解决课题的手段

[0016] 为了解决上述课题,本发明具有以下构成。

[0017] 1.一种ε-己内酰胺和聚酰胺6低聚物的回收方法,其特征在于,添加至少包含聚酰胺6的树脂组合物(A)、和选自被加热到290℃以上且350℃以下的水(B)和被加热到290℃以上且350℃以下的聚酰胺6低聚物水溶液(B1)中的至少一者使其接触,获得至少包含ε-己内酰胺、聚酰胺6低聚物、和水的反应混合物(C),将反应混合物(C)在操作压力下的水的沸点以下的温度区域进行固液分离(I),将聚酰胺6低聚物分离为固相,将ε-己内酰胺水溶液分离为液相而回收。

[0018] 2.根据1项所述的ε-己内酰胺和聚酰胺6低聚物的回收方法,其特征在于,添加至少包含聚酰胺6的树脂组合物(A)和被加热到290℃以上且350℃以下的水(B)、或除了至少包含聚酰胺6的树脂组合物(A)、被加热到290℃以上且350℃以下的水(B)以外进一步添加被加热到290℃以上且350℃以下的聚酰胺6低聚物水溶液(B1)使其接触,获得至少包含ε-己内酰胺、聚酰胺6低聚物、和水的反应混合物(C)。

[0019] 3.根据1或2项所述的ε-己内酰胺和聚酰胺6低聚物的回收方法,其特征在于,使用通过固液分离(I)而回收了的聚酰胺6低聚物作为聚酰胺6低聚物水溶液(B1)。

[0020] 4.根据1～3项中任一项所述的ε-己内酰胺和聚酰胺6低聚物的回收方法,其特征在于,聚酰胺6低聚物包含线状2～12聚体低聚物90质量%以上。

[0021] 5.根据1～4项中任一项所述的ε-己内酰胺和聚酰胺6低聚物的回收方法,其特征在于,固液分离(I)的操作压力为常压。

[0022] 6.根据1～5项中任一项所述的ε-己内酰胺和聚酰胺6低聚物的回收方法,其特征在于,上述聚酰胺6低聚物水溶液(B1)为通过从作为制造聚酰胺6时的生成物的聚酰胺6将聚酰胺6低聚物进行热水提取的工序而获得的提取液。

[0023] 7.根据1～6项中任一项所述的ε-己内酰胺和聚酰胺6低聚物的回收方法,其特征

在于,在调制至少包含ε-己内酰胺、聚酰胺6低聚物、和水的反应混合物(C)后,接着进行固液分离(I)。

[0024] 8.根据1～7项中任一项所述的ε-己内酰胺和聚酰胺6低聚物的回收方法,其特征在于,上述至少包含聚酰胺6的树脂组合物(A)为至少含有聚酰胺6的树脂成型体的废弃物。

[0025] 9.一种聚酰胺6的制造方法,通过1～8项的任一方法获得ε-己内酰胺,将聚酰胺6聚合。

[0026] 发明的效果

[0027] 本发明可以提供一种回收方法,是采用聚酰胺6树脂组合物的解聚的ε-己内酰胺和聚酰胺6低聚物的回收方法,其是仅通过使用少量水的解聚和固液分离而能够以高收率回收ε-己内酰胺和聚酰胺6低聚物的能量消耗量少的回收方法。

具体实施方式

[0028] 本发明的特征在于,添加至少包含聚酰胺6的树脂组合物(A)、和选自被加热到290℃以上且350℃以下的水(B)和被加热到290℃以上且350℃以下的聚酰胺6低聚物水溶液(B1)中的至少一者使其接触而调制反应混合物(C),将反应混合物(C)在操作压力下的水的沸点以下的温度区域进行固液分离(I),将聚酰胺6低聚物分离为固相,将ε-己内酰胺水溶液分离为液相而回收。

[0029] 以下,进一步详细地说明本发明。

[0030] (1)树脂组合物(A)

[0031] 本发明中的所谓聚酰胺6,是以6-氨基己酸和/或ε-己内酰胺作为主要原料的聚酰胺树脂。在不损害本发明的目的的范围,可以共聚其它单体。这里,所谓“作为主要原料”,是指在构成聚酰胺树脂的单体单元的合计100摩尔%中,包含来源于6-氨基己酸的单元或来源于ε-己内酰胺的单元合计50摩尔%以上。更优选包含来源于6-氨基己酸的单元或来源于ε-己内酰胺的单元70摩尔%以上,进一步优选包含90摩尔%以上。

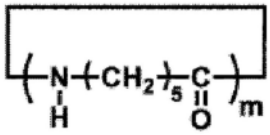
[0032] 作为被共聚的其它单体,可举出例如,11-氨基十一烷酸、12-氨基十二烷酸、对氨基甲基苯甲酸等氨基酸、ω-十二内酰胺等内酰胺、1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、1,6-己二胺、2-甲基1,5-戊二胺、1,9-壬二胺、1,10-癸二胺、1,11-十一烷二胺、1,12-十二烷二胺、2,2,4-/2,4,4-三甲基1,6-己二胺、5-甲基1,9-壬二胺等脂肪族二胺、间苯二甲胺、对苯二甲胺等芳香族二胺、1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,4-双(氨基甲基)环己烷、1-氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷、双(4-氨基环己基)甲烷、双(3-甲基-4-氨基环己基)甲烷、2,2-双(4-氨基环己基)丙烷、1,4-双(3-氨基丙基)哌嗪、1-(2-氨基乙基)哌嗪等脂环族二胺、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸等脂肪族二羧酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、2-氯对苯二甲酸、2-甲基对苯二甲酸、5-甲基间苯二甲酸、间苯二甲酸-5-磺酸钠、2,6-萘二甲酸等芳香族二羧酸、1,4-环己烷二甲酸、1,3-环己烷二甲酸、1,2-环己烷二甲酸、1,3-环戊烷二甲酸等脂环族二羧酸等。可以将它们2种以上共聚。

[0033] 此外,这些聚酰胺6可以加成聚合度调节剂、末端基调节剂等。作为聚合度调节剂、末端基调节剂,可以举出例如乙酸、苯甲酸等。

[0034] 对本发明的聚酰胺6的聚合度没有特别限制,但优选在树脂浓度0.01g/mL的98%的浓硫酸溶液中,在25℃下测定的相对粘度为1.5～5.0的范围。通过相对粘度在这样的优

选的范围从而成为与少量的水的反应效率变高的倾向因此可以优选例示。

[0035] 对本发明的聚酰胺6所包含的下述化1所示的环状低聚物量没有特别限制,但可以例示优选为2.0质量%以下,更优选为1.8质量%以下,进一步优选为1.5质量%以下。在下述式(a)所示的环状低聚物中,m为2～4的整数。下述式(a)所示的环状低聚物由于熔融挥发而成为管线闭塞等的原因,因此通过环状低聚物量在优选的范围从而具有可以抑制由熔融挥发引起的管线闭塞的倾向。需要说明的是,下述式(a)所示的m为5以上的环状低聚物考虑其挥发的程度而在本发明中不关注。

[0036]  (a)

[0037] 在本发明的树脂组合物(A)中,在不损害本发明的目的的范围,可以进一步包含碱金属卤化物。作为碱金属卤化物,可举出例如碘化锂、碘化钠、碘化钾、溴化锂、溴化钠、溴化钾、氯化锂、氯化钠、氯化钾等碱金属卤化物等,可以将它们2种以上并用。它们之中,从获得容易,向聚酰胺6的分散性优异,与自由基的反应性更高,并且使高温下的滞留稳定性更提高这样的观点考虑优选碘化钾。进一步,这些碱金属卤化物与碘化铜(I)、溴化铜(I)、氯化铜(I)等第11族金属卤化物并用进一步提高高温下的滞留稳定性因此更优选使用。

[0038] 这些碱金属卤化物的混配量优选相对于100质量份聚酰胺6为0.01～1质量份。通过将碱金属卤化物以这些优选的范围混配,从而可以抑制本工艺中的除水解以外的副反应,具有ε-己内酰胺收率变高的倾向。碱金属卤化物的混配量更优选为0.02～0.5质量份,进一步优选为0.03～0.4质量份。

[0039] 本发明的树脂组合物(A)可以包含纤维状填充材料。这里的纤维状填充材料可以为具有纤维状的形状的任何填充材料。具体而言,可举出玻璃纤维、聚丙烯腈(PAN)系、沥青系的碳纤维、不锈钢纤维、铝纤维、黄铜纤维等金属纤维、聚酯纤维、芳香族聚酰胺纤维等有机纤维、石膏纤维、陶瓷纤维、石棉纤维、氧化锆纤维、氧化铝纤维、二氧化硅纤维、氧化钛纤维、碳化硅纤维、岩棉、钛酸钾晶须、氮化硅晶须、硅灰石、硅酸铝等纤维状、晶须状填充材料、被选自镍、铜、钴、银、铝、铁和它们的合金中的1种以上金属被覆了的玻璃纤维、碳纤维、芳香族聚酰胺纤维、聚酯纤维等。可以含有它们的2种以上。纤维状填充材料的含量优选相对于树脂组合物(A)100质量份为1～200质量份。

[0040] 在本发明的树脂组合物(A)中,在不损害本发明的目的的范围,可以进一步混配除纤维状填充材料以外的填充剂、除聚酰胺6以外的热塑性树脂、各种添加剂等。作为除纤维状填充材料以外的填充剂,可以为有机填充剂、无机填充剂的任一者,可举出例如非纤维状填充材料,可以将它们2种以上混配。作为非纤维状填充材料,可举出例如,滑石、硅灰石、沸石、绢云母、云母、高岭土、粘土、叶蜡石、膨润土、石棉、硅酸铝、硅酸钙等非溶胀性硅酸盐、Li型氟带云母、Na型氟带云母、Na型四硅氟云母、Li型四硅氟云母的溶胀性云母等溶胀性层状硅酸盐、氧化硅、氧化镁、氧化铝、二氧化硅、硅藻土、氧化锆、氧化钛、氧化铁、氧化锌、氧化钙、氧化锡、氧化锑等金属氧化物、碳酸钙、碳酸镁、碳酸锌、碳酸钡、白云石、水滑石等金属碳酸盐、硫酸钙、硫酸钡等金属硫酸盐、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化铝、碱性碳酸镁等金属氢氧化物、蒙脱石、贝得石、绿脱石、皂石、锂蒙脱石、锌蒙脱石等蒙皂石系粘土矿物、蛭石、埃洛石、水硅钠石、水羟硅钠石、磷酸锆、磷酸钛等各种粘土矿物、玻璃珠、玻璃薄片、陶

瓷珠、氮化硼、氮化铝、碳化硅、磷酸钙、炭黑、石墨等。上述溶胀性层状硅酸盐可以存在于层间的交换性阳离子被有机鎓离子交换。作为有机鎓离子,可举出例如,铵离子、鏻离子、锍离子等。

[0041] 作为各种添加剂的具体例,可以举出N,N'-六亚甲基双(3,5-二-叔丁基-4-羟基-苯丙酰胺)、四[亚甲基-3-(3',5'-二-叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷等酚系化合物、磷系化合物、巯基苯并咪唑系化合物、二硫代氨基甲酸系化合物、有机硫代酸系化合物等硫系化合物、N,N'-二-2-萘基-对苯二胺、4,4'-双(α,α-二甲基苄基)二苯基胺等胺系化合物等热稳定剂、异氰酸酯系化合物、有机硅烷系化合物、有机钛酸酯系化合物、有机硼烷系化合物、环氧化合物等偶联剂、聚氧化烯低聚物系化合物、硫醚系化合物、酯系化合物、有机磷系化合物等增塑剂、有机磷化合物、聚醚醚酮等结晶成核剂、褐煤酸蜡类、硬脂酸锂、硬脂酸铝等金属皂、乙二胺/硬脂酸/癸二酸缩聚物、有机硅系化合物等脱模剂、次磷酸盐等着色防止剂、润滑剂、紫外线防止剂、着色剂、阻燃剂、发泡剂等。在含有这些添加剂的情况下,其含量在将聚酰胺6设为100质量份的情况下,优选为10质量份以下,更优选为1质量份以下。

[0042] 作为树脂组合物(A)所包含的除聚酰胺6以外的热塑性树脂的具体例,可举出除聚酰胺6以外的聚酰胺树脂、聚酯树脂、聚烯烃树脂、改性聚苯醚树脂、聚砜树脂、聚酮树脂、聚醚酰亚胺树脂、聚芳酯树脂、聚醚砜树脂、聚醚酮树脂、聚硫醚酮树脂、聚醚醚酮树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、四氟聚乙烯树脂、聚苯硫醚树脂等。可以将它们2种以上混配。此外,这里的除聚酰胺6以外的热塑性树脂的混配量可以优选例示相对于100质量份本发明的热塑性树脂(A)中的聚酰胺6为30质量份以下。

[0043] 本发明的包含聚酰胺6的树脂组合物(A)可以为至少含有聚酰胺6的树脂成型体的废弃物。作为含有聚酰胺6的树脂成型体的废弃物,包含聚酰胺6制品、在聚酰胺6制品制造过程中产生的产业废弃物、或聚酰胺6制品使用完废弃物等。作为聚酰胺6制品,可举出例如旧衣服、制服、运动服和内衣等衣料用纤维结构物、窗帘、地毯、绳索、网、带和片等产业用纤维结构物、住宅建材用成型部件、电气电子成型部件、膜制品、挤出成型品、原位聚合成型品、RIM成型品等。进一步,在它们的生产工序中产生的制品屑、颗粒屑、块状屑、切削加工时的切屑等也成为废弃物的对象。

[0044] (2)聚酰胺6低聚物

[0045] 本发明中的所谓聚酰胺6低聚物,是以6-氨基己酸和/或ε-己内酰胺作为主要构成成分的聚酰胺6低聚物。在不损害本发明的目的的范围,聚酰胺6低聚物可以包含其它单体。这里的所谓"作为主要构成成分",是指构成聚酰胺6低聚物的单体单元的合计100摩尔%中,包含来源于6-氨基己酸的单元或来源于ε-己内酰胺的单元合计50摩尔%以上。更优选包含来源于6-氨基己酸的单元或来源于ε-己内酰胺的单元70摩尔%以上,进一步优选包含90摩尔%以上。

[0046] 作为聚酰胺6低聚物所包含的其它单体,可举出例如,11-氨基十一烷酸、12-氨基十二烷酸、对氨基甲基苯甲酸等氨基酸、ω-十二内酰胺等内酰胺、1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、1,6-己二胺、2-甲基1,5-戊二胺、1,9-壬二胺、1,10-癸二胺、1,11-十一烷二胺、1,12-十二烷二胺、2,2,4-/2,4,4-三甲基1,6-己二胺、5-甲基1,9-壬二胺等脂肪族二胺、间苯二甲胺、对苯二甲胺等芳香族二胺、1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,4-双(氨基甲基)环己烷、1-氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷、双(4-氨基环己基)甲烷、双(3-甲基-4-氨基环己基)

甲烷、2,2-双(4-氨基环己基)丙烷、1,4-双(3-氨基丙基)哌嗪、1-(2-氨基乙基)哌嗪等脂环族二胺、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸等脂肪族二羧酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、2-氯对苯二甲酸、2-甲基对苯二甲酸、5-甲基间苯二甲酸、间苯二甲酸-5-磺酸钠、2,6-萘二甲酸等芳香族二羧酸、1,4-环己烷二甲酸、1,3-环己烷二甲酸、1,2-环己烷二甲酸、1,3-环戊烷二甲酸等脂环族二羧酸等。可以包含它们的2种以上。

[0047] 对本发明的聚酰胺6低聚物的数均分子量没有特别限制,可以例示数均分子量优选为100～5000的范围,更优选在200～3000的范围,特别优选在200～2000的范围。通过聚酰胺6低聚物的分子量在这样的优选的范围,从而具有在水中的溶解性变高,本发明所使用的聚酰胺低聚物水溶液(B1)易于调制的倾向。需要说明的是,这里的数均分子量通过以1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇作为溶剂的GPC分析而算出了。柱使用了昭和电工社制GPC-HFIP805,标准物质使用了PMMA。

[0048] 此外,对本发明所使用的聚酰胺6低聚物的组成没有特别限制,但可以优选例示聚酰胺6低聚物所包含的、2～12聚体的线状聚酰胺6低聚物的含量为90质量%以上。可以例示线状2～12聚体低聚物量更优选为93质量%以上,特别优选为95质量%以上。通过聚酰胺6低聚物所包含的2～12聚体的线状聚酰胺6低聚物的含量在这样的优选的范围,从而在水中的溶解性变高,进一步聚酰胺6低聚物的末端羧酸浓度变高,因此具有聚酰胺6与水的反应被促进而ε-己内酰胺的生成效率变高的倾向。需要说明的是,这里的聚酰胺6低聚物中的线状2～12聚体低聚物量通过将甲酸水溶液和甲酸乙腈溶液用于洗脱液的高效液相色谱而进行了定量分析。

[0049] 对本发明所使用的聚酰胺6低聚物的调制方法没有特别限制,可以使用例如,在通常的脂肪酸系聚酰胺6树脂制造时,将聚酰胺6树脂进行了热水提取时提取液所包含的聚酰胺6低聚物、通过与通常的脂肪酸系聚酰胺6树脂的合成法相同方法而调制出的聚酰胺6低聚物。此外,可以使用在使至少包含聚酰胺6的树脂组合物(A)、和选自被加热到290℃以上且350℃以下的水(B)和被加热到290℃以上且350℃以下的聚酰胺6低聚物水溶液(B1)中的至少一者接触而制造ε-己内酰胺时,作为副产物而获得的聚酰胺6低聚物。从减少制造ε-己内酰胺时的产业废弃物的观点考虑,优选使用在添加至少包含聚酰胺6的树脂组合物(A)、和选自被加热到290℃以上且350℃以下的水和被加热到290℃以上且350℃以下的聚酰胺6低聚物水溶液(B1)中的至少一者而制造ε-己内酰胺时作为副产物而被回收的聚酰胺6低聚物。

[0050] (3)聚酰胺6低聚物水溶液(B1)

[0051] 在本发明中使用的聚酰胺6低聚物水溶液(B1)通过将上述聚酰胺6低聚物与水进行加热混合来调制。

[0052] 对在调制聚酰胺6低聚物水溶液(B1)时使用的水没有特别限制,可以使用自来水、离子交换水、蒸馏水、井水等,但从抑制由共存的盐的影响引起的副反应的观点考虑优选使用离子交换水、蒸馏水。

[0053] 此外,关于本发明所使用的聚酰胺6低聚物水溶液(B1)中的聚酰胺6低聚物的浓度,只要在加热到290℃以上且350℃以下时聚酰胺6低聚物溶解于水,任何浓度都没有问题,可以例示优选为20质量%以下,可以例示更优选为15质量%以下,进一步优选为10质量%以下。通过聚酰胺6低聚物的浓度在这些优选的范围,从而调制聚酰胺6低聚物水溶液

(B1)时的在水中的溶解性变高,能够在更低温下调制聚酰胺6低聚物水溶液(B1)。

[0054] 此外,也可以使用通过从作为制造聚酰胺6时的生成物的聚酰胺6将聚酰胺6低聚物进行热水提取的工序而获得的包含聚酰胺6低聚物的提取液作为聚酰胺6低聚物水溶液(B1)。通常,在将ε-己内酰胺聚合而获得的聚酰胺6树脂中,作为杂质,含有通过聚合平衡反应而产生的未反应单体、聚酰胺6低聚物。因此,为了将它们除去,将聚合后的颗粒供给到热水提取塔,通过热水提取而进行未反应单体、聚酰胺6低聚物的提取除去。使用通过从制造该聚酰胺6时的聚酰胺6将聚酰胺6低聚物进行热水提取的工序而获得的提取液作为本发明的聚酰胺6低聚物水溶液(B1)也从产业废弃物减少的观点考虑可以作为优选的方式而例示。

[0055] (4)反应混合物(C)的调制方法

[0056] 本发明的至少包含ε-己内酰胺、聚酰胺6低聚物、和水的反应混合物(C)通过添加至少包含聚酰胺6的树脂组合物(A)、和选自被加热到290℃以上且350℃以下的水(B)和被加热到290℃以上且350℃以下的聚酰胺6低聚物水溶液(B1)中的至少一者使其接触来调制。

[0057] 这里,被加热到290℃以上且350℃以下的水、和被加热到290℃以上且350℃以下的聚酰胺6低聚物水溶液(B1)中的水为反应底物。水如果提升直到压力22.1MPa、温度374.2℃则显示不是液体也不是气体的状态。将该点称为水的临界点,将低于临界点的温度和压力的热水称为亚临界水。本发明所使用的水、聚酰胺6低聚物水溶液中的水成为亚临界水。该亚临界水虽然为水,但具有(i)介电常数低、(ii)离子积高这样的特征,亚临界水的介电常数、离子积能够依赖于温度、水的分压而控制。通过介电常数变低,从而虽然为水也成为有机化合物的优异的溶剂,通过离子积变高从而氢离子和氢氧根离子浓度变高因此具有优异的水解作用。作为本发明的水(B)和聚酰胺6低聚物水溶液(B1)的温度,优选为300℃以上且340℃以下,进一步优选为320℃以上且340℃以下。通过在这样的优选的范围从而具有可以抑制反应时的装置腐蚀的倾向。此外,作为水的压力,可以优选例示高于饱和蒸气压。作为水,液体状态、水蒸气那样的气体状态这两者均可以使用,但作为反应场,与气体状态相比液体状态时反应易于进行,因此作为水的压力,优选高于饱和蒸气压。此外,作为水的压力的上限,没有特别限制,可以例示20MPa以下。通过在这样的压力范围,从而具有上述水的离子积变高的倾向因此是优选的。为了使水为这样的压力范围,可举出将压力容器内部加压进行密闭的方法。为了将压力容器内部加压,只要除了水(B)、聚酰胺6低聚物水溶液(B1)以外还封入气体即可,作为这样的气体,可以举出空气、氩气、氮气等,但从抑制氧化反应等副反应的观点考虑,优选使用氮气、氩气。作为气体加压的程度,以成为目标的压力的方式设定,因此没有特别限定,可以举出0.3MPa以上。

[0058] 对本发明的ε-己内酰胺的回收方法中的水的使用量没有特别限制,可以优选例示在将水(B)与聚酰胺6的质量比、水(B)与聚酰胺6低聚物水溶液(B1)中的水的合计、与聚酰胺6与聚酰胺6低聚物的合计的质量比、或聚酰胺6低聚物水溶液(B1)中的水与聚酰胺6与聚酰胺6低聚物的合计的质量比设为X:1,并将反应温度设为Y℃的情况下,以X与Y之积成为2,000以下的条件的方式调整水的使用量。可以例示X与Y之积更优选为1,600以下的条件,进一步优选为1,300以下的条件,特别优选为1,200以下的条件。此外,对X与Y之积的下限没有特别限制,可以例示优选为300以上的条件,更优选为320以上,特别优选为340以上。本发明

涉及以化石资源的循环利用与地球温室气体排出量减少的兼有作为目的的从聚酰胺6树脂组合物的节能的回收ε-己内酰胺和聚酰胺6低聚物的方法。由于水的比热容为4.3kJ/kg·K、气化热为2,250kJ/kg,与其它有机溶剂相比非常高,因此减少水的使用量是重要的,通过X与Y之积在这些优选的范围从而可以兼有ε-己内酰胺的生成效率与节能。此外,在将反应温度Y℃下的滞留时间设为Z分钟的情况下,可以优选例示X与Y与Z之积为60,000以下的条件。可以举出更优选为40,000以下,进一步优选为30,000以下,特别优选为20,000以下的条件。此外,对X与Y与Z之积的下限没有特别限制,可以例示优选为5,000以上的条件,更优选为8,000以上,特别优选为9,000以上。通过X与Y与Z之积为这样的优选的条件范围从而具有节能的ε-己内酰胺的制造效率变高的倾向因此是优选的。对于聚酰胺6与水的反应,除了ε-己内酰胺的生成以外,作为副反应,由ε-己内酰胺与水的反应引起的线状低聚物生成的副反应进行,在单纯减少了水的使用量的情况下由于线状低聚物大量生成,因此ε-己内酰胺的生成效率大幅降低。本发明人等探明了由聚酰胺6与水的反应引起的ε-己内酰胺的生成反应、和线状低聚物生成的副反应的热力学平衡点,结果发现,通过使X与Y之积、以及X、Y和Z之积为上述范围从而抑制线状低聚物的副产,使ε-己内酰胺的生成效率大幅提高,完成了本发明。

[0059] 在本发明的反应混合物(C)的制造中,可以采用间歇式和连续方法等公知的各种反应方式。例如如果为间歇式,则可举出都具备搅拌机和加热功能的高压釜、立式/卧式反应器、除了搅拌机和加热功能以外还具备料筒等压缩机构的立式/卧式反应器等。如果为连续式,则可举出都具备加热功能的挤出机、管型反应器、具备挡板等混合机构的管型反应器、管道混合机、立式/卧式反应器、具备搅拌机的立式/卧式反应器、塔等。此外,制造中的气氛期望为非氧化性气氛下,优选在氮气、氦气、和氩气等非活性气氛下进行,从经济性和操作的容易性方面考虑优选为氮气气氛下。

[0060] (5)固液分离(I)

[0061] 在本发明的ε-己内酰胺和聚酰胺6低聚物的回收方法中,通过将至少包含ε-己内酰胺、聚酰胺6低聚物和水的反应混合物(C)在操作压力下的水的沸点以下的温度区域进行固液分离(I),从而将聚酰胺6低聚物分离为固相,将ε-己内酰胺水溶液分离为液相而回收。

[0062] 在本发明中,将至少包含ε-己内酰胺、聚酰胺6低聚物和水的反应混合物(C)在操作压力下的水的沸点以下的温度区域进行固液分离(I)。进行固液分离(I)的温度优选在常压下的水的沸点以下的温度区域进行,可以例示更优选为80℃以下,进一步优选为60℃以下,特别优选为50℃以下。此外对进行固液分离(I)的下限温度没有特别限制,可举出优选为10℃以上,更优选为15℃以上,进一步优选为20℃以上。在这样的优选的温度范围时,具有反应混合物(C)中的ε-己内酰胺溶解于水,但聚酰胺6低聚物不易溶解于水的倾向。因此,通过在上述优选的温度范围进行固液分离(I),从而能够从至少包含ε-己内酰胺、聚酰胺6低聚物和水的反应混合物(C)中作为固相成分而分离大部分的聚酰胺6低聚物。

[0063] 此外,进行固液分离(I)时使用的滤材需要选择可以将聚酰胺6低聚物分离,至少包含ε-己内酰胺、水的溶液可以通过的滤材。通常,可以例示具有小于200目(筛孔0.074mm)的孔径的筛子、或细孔直径为70μm～0.01μm的范围,优选为40μm～0.05μm的范围,进一步优选为20μm～0.1μm的范围,更优选为5μm～0.1μm的范围,更加优选为1μm～0.1μm的滤材。通过使用具有上述范围的细孔直径的滤材,从而具有透过滤材的聚酰胺6低聚物减少的倾向,

具有从滤液将水除去,回收了ε-己内酰胺时的ε-己内酰胺的纯度变高的倾向。此外,由于具有通过固液分离(I)而被回收的聚酰胺6低聚物的回收率也变高的倾向因此是优选的。另一方面,如果成为上述优选的范围以下,则具有过滤效率变差的倾向。作为过滤器,可举出使用筛子等过滤器的方法、使用离心分离机的方法、使用离心过滤器的方法、使用振动筛网的方法、使用加压过滤器的方法、使用抽滤器的方法等,但限定于这些。

[0064] 本发明的通过固液分离(I)而被分离为固液的附着于固体成分的母液优选通过被加温到进行了固液分离(I)的温度的水而被清洗,实质上没有母液的附着。

[0065] 此外,对进行固液分离(I)时的气氛没有特别限制,但在根据进行接触时的时间、温度等条件而聚酰胺6低聚物氧化劣化那样的情况下,优选在非氧化性气氛下进行。需要说明的是,所谓非氧化性气氛,是指气相的氧浓度为5体积%以下,优选为2体积%以下,进一步优选实质上不含有氧的气氛,即氮气、氦气、氩气等非活性气体气氛,其中特别是从经济性和操作的容易性的观点考虑优选在氮气气氛下进行。

[0066] 本发明的至少包含ε-己内酰胺、聚酰胺6低聚物和水的反应混合物(C)的固液分离(I)可以举出将另行调制出的反应混合物(C)再加热直到实施固液分离(I)的温度而进行固液分离的方法,或利用作为本发明的要件的反应混合物(C)的调制方法而调制反应混合物(C)后,接着从反应混合物(C)的调制温度冷却直到实施固液分离(I)的温度而进行固液分离(I)的方法。优选可以举出在调制反应混合物(C)后接着冷却直到进行固液分离(I)的温度而进行固液分离(I)的方法。此外,在调制反应混合物(C)后接着进行固液分离(I)时,为了聚酰胺6低聚物易于析出而可以添加晶种。晶种可以在冷却开始时、冷却中添加。这里所使用的晶种只要是成为用于使聚酰胺6低聚物结晶化的核的物质就可以使用任何物质。优选为与聚酰胺6低聚物相同物质的结晶,因此优选使用聚酰胺6、聚酰胺6低聚物作为晶种。通过使用这些晶种从而成为聚酰胺6低聚物的析出被促进,通过固液分离(I)而液相回收了的ε-己内酰胺的纯度变高的倾向因此是优选的。

[0067] 进一步,通过固液分离(I)而作为固相成分被回收的包含水的湿滤饼状的聚酰胺6低聚物可以不进行干燥处理,而以湿滤饼状的状态作为聚酰胺6低聚物水溶液(B1)的原料而使用。这样地将通过固液分离(I)而回收了的聚酰胺6低聚物不经过干燥工序而进行原料有效利用,从而产业废弃物量被减少,进一步可以省略干燥工序所需要的能量因此是优选的。

[0068] (6)ε-己内酰胺的回收方法

[0069] 对本发明的从通过固液分离(I)而获得的滤液的ε-己内酰胺的回收方法没有特别限制,任何方法都可以采用。例如,通过进行通过固液分离(I)而获得的ε-己内酰胺水溶液的蒸馏操作,从而可以将水分离而回收纯度高的ε-己内酰胺。此外,如果通过将通过固液分离(I)而回收了的ε-己内酰胺水溶液冷却从而水不溶成分析出,则也可以预先通过固液分离等公知的方法进行分离,供于蒸馏分离。

[0070] 作为获得进一步高纯度的ε-己内酰胺的方法,可以与将回收了的ε-己内酰胺进行精密蒸馏的方法、添加微量的氢氧化钠进行减压蒸馏的方法、进行活性炭处理的方法、进行离子交换处理的方法、进行再结晶的方法等精制方法组合。通过这些方法,通过蒸馏分离难以分离的杂质也可以有效率地除去。

[0071] (7)聚酰胺6及其成型品

[0072] 对于本发明的记载的ε-己内酰胺的制造方法,由于可以获得纯度高的ε-己内酰胺,因此可以作为聚酰胺6的聚合原料而使用。聚酰胺6可以通过将ε-己内酰胺在少量的水的存在下进行加热熔融聚合的通常公知的方法来制造。

[0073] 此外,这样操作而获得的聚酰胺6可以根据需要与纤维状填充材料、各种添加剂熔融混炼来制造聚酰胺6树脂组合物,通过注射成型、挤出成型等通常公知的方法而获得片、膜等各种成型品。

[0074] 本发明的聚酰胺6及其成型品可以发挥其优异的特性,利用于电气/电子部件、建筑构件、各种容器、日用品、生活杂货和卫生用品等各种用途。特别是,特别优选用于要求韧性和刚性的航空器用部件、电气、电子部件用途。具体而言,可举出起落架吊舱、翼尖小翼、阻流板、前缘、舷梯、升降舵、整流罩、翼肋等航空器相关部件,作为电气/电子部件,可举出例如,发电机、电动机、变压器、变流器、调压器、整流器、电阻器、逆变器、继电器、电力用触点、开关器、断路器、开关、闸刀开关、多极管、电动机壳、电视外壳、笔记本个人电脑外壳和内部部件、CRT显示器外壳和内部部件、印刷机外壳和内部部件、移动电话、移动式计算机、手握型移动设备等便携终端外壳和内部部件、IC、LED对应外壳、电容器座板、保险丝座、各种齿轮、各种壳体、机壳等电气部件、连接器、SMT对应的连接器、插件、插孔、线圈、绕线管、传感器、LED灯、插口、电阻器、继电器、继电器箱、反射器、小型开关、电源部件、绕线管、电容器、可变电容器壳体、光拾取装置底盘、振荡器、各种端子板、变换器、插头、印刷基板、调谐器、扬声器、传声器、头戴式听筒、小型电动机、磁头底座、电源模块、Si电源模块、SiC电源模块、半导体、液晶、FDD托架、FDD底盘、电动机刷握、变压器构件、抛物面天线、计算机相关部件等电子部件等。

[0075] 实施例

[0076] 以下,举出实施例来说明本发明,但本发明不受这些例子限定。

[0077] 各实施例中使用了以下原料。

[0078] [聚酰胺6(PA6-A)]

[0079] 聚酰胺6树脂(東レ株式会社制“アミラン”(注册商标)CM1017),ηr＝2.70,熔点225℃,环状2～4聚体低聚物量0.2质量％。

[0080] 这里,上述溶液粘度ηr使用98％浓硫酸的0.01g/mL溶液在25℃下测定了。此外,熔点设为使用差示扫描型量热分析计,在氮气气氛下,将聚酰胺从熔融状态以20℃/分钟的降温速度降温到30℃后,以20℃/分钟的升温速度升温到熔点+40℃时出现的吸热峰的温度。然而,在检测到2个以上吸热峰的情况下,将峰强度最大的吸热峰的温度设为熔点。

[0081] 这里,关于上述环状2～4聚体低聚物量,将聚酰胺6粉碎,收集从JIS标准筛子24目通过且124目不透过的聚酰胺6粉末,将该聚酰胺6粉末20g用甲醇200mL使用索格利特提取器提取3小时,将提取液所包含的环状低聚物使用高效液相色谱进行了定量分析。测定条件如下所述。

[0082] 〈测定条件〉

[0083] 高效液相色谱:ウォーターズ社600E

[0084] 柱:GLサイエンス社ODS-3

[0085] 检测器:ウォーターズ社484Tunable Absorbance Detector

[0086] 检测波长:254nm

[0087] 溶剂:甲醇/水(甲醇水的组成为20:80→80:20的梯度分析)

[0088] 流速:1mL/分钟

[0089] [参考例1]聚酰胺6低聚物的制造

[0090] 在具备搅拌机的SUS316L制高压釜中,加入了聚酰胺6(PA6-A)20.0g、去离子水60.0g。水与聚酰胺6的质量比X:1=3:1。

[0091] 进行反应容器的氮气置换,在氮加压0.5MPa下进行了密闭后,一边以200rpm进行搅拌一边在320℃下保持15分钟而进行了反应。在反应结束后,冷却直到室温而回收了反应混合物。由于反应温度Y℃为320℃因此X与Y之积为960,由于反应温度320℃下的滞留时间为15分钟,因此X与Y与Z之积为14,400。

[0092] 通过回收了的反应混合物的高效液相色谱测定而算出了的ε-己内酰胺收率为78%。

[0093] 在所得的反应混合物中加入10倍量(质量)的甲醇,搅拌而形成了浆料状态后,用玻璃过滤器(平均孔径10~16μm)过滤而获得了固体成分。进一步加入相对于所得的固体成分为5倍量的甲醇进行搅拌而形成浆料状态,用玻璃过滤器进行过滤,将该操作重复了3次后,将滤渣在50℃下进行12小时真空干燥而获得了聚酰胺6低聚物。

[0094] 进行了所得的聚酰胺6低聚物的高效液相色谱分析,结果可知,线状2~12聚体低聚物为95.8质量%。这里的高效液相色谱测定条件如下所述。

[0095] 装置:岛津株式会社制LC-10Avp系列

[0096] 柱:Mightysil RP-18GP150-4.6

[0097] 检测器:光电二极管阵列检测器(UV=205nm)

[0098] 流速:1mL/分钟

[0099] 柱温度:40℃

[0100] 流动相:0.1%甲酸水溶液/0.1%甲酸乙腈溶液

[0101] 聚酰胺6低聚物组成:由各聚酰胺6低聚物的峰面积比率算出聚酰胺6低聚物中的线状2~12聚体低聚物量

[0102] [参考例2]聚酰胺6树脂成型体的废弃物(PA6-B)

[0103] 回收非增强聚酰胺6制紧固件部件(聚酰胺6含有比例99质量%以上),破碎而制成聚酰胺6成型体废弃物。进行了上述高效液相色谱分析,结果,聚酰胺6成型体废弃物中的聚酰胺6中的环状2~4聚体低聚物量为0.4质量%。

[0104] 《评价方法》

[0105] [ε-己内酰胺的收率(HPLC)]

[0106] 本发明的ε-己内酰胺收率(HPLC)的算出通过高效液相色谱测定而实施了。以下记载测定条件。

[0107] 装置:岛津株式会社制LC-10Avp系列

[0108] 柱:Mightysil RP-18GP150-4.6

[0109] 检测器:光电二极管阵列检测器(UV=205nm)

[0110] 流速:1mL/分钟

[0111] 柱温度:40℃

[0112] 流动相:0.1%乙酸水溶液/乙腈

[0113] 样品:量取反应混合物约0.1g,用约10g的去离子水稀释,通过过滤将不溶于去离子水的成分分离除去从而调制出高效液相色谱分析样品。

[0114] ε-己内酰胺的定量:通过绝对标准曲线法而定量了相对于聚酰胺6的ε-己内酰胺量。

[0115] [参考例3]聚酰胺6的热水提取

[0116] 在70升的高压釜中,加入ε-己内酰胺20kg与苯甲酸4.32g、离子交换水3.0kg,将聚合罐内密闭化,在充分地进行了氮气置换后一边搅拌一边使其升温直到聚合反应装置的罐内压力变为0.98MPa为止,在维持了该罐内压力的状态下继续升温直到250℃。在达到250℃后,经40分钟进行了放压直到变为大气压为止。然后,在大气压下在250℃下保持了180分钟后,排出聚酰胺6聚合物进行冷却/剪裁,制成了颗粒状。

[0117] 将该颗粒使用20倍量的98℃的热水进行提取,回收了包含未反应己内酰胺和聚酰胺6低聚物的提取液。提取液中的未反应己内酰胺和聚酰胺6低聚物的合计量为0.5质量%,聚酰胺6低聚物为0.1质量%。

[0118] [实施例1]

[0119] 在具备搅拌机、底塞阀和底部具备玻璃制过滤器(平均筛孔10μm)的SUS316L制高压釜中,加入了PA6-A 20.0g、去离子水60.0g。水与聚酰胺6的质量比X:1=3:1。

[0120] 进行反应容器的氮气置换,在氮加压0.5MPa下进行了密闭后,一边以200rpm进行搅拌一边在320℃下保持15分钟而进行了反应。反应时的达到压力为10.5MPa。由于反应温度Y℃为320℃,因此X与Y之积为960,进一步由于反应温度320℃下的滞留时间为15分钟,因此X与Y与Z之积为14,400。

[0121] 在反应结束后,将内温冷却直到40℃,在保持为40℃的状态下开放底塞阀而进行了固液分离(I)。在过滤速度降低了的阶段在高压釜内一边以0.3MPa导入氮气一边进行了固液分离(I)。进一步,将相对于滤渣为约3倍量(质量)的去离子水导入高压釜而实施40℃下的滤渣的冲洗清洗3次,回收了滤液和湿状的滤渣。

[0122] 将所得的滤渣在50℃下进行12小时真空干燥,回收了通过固液分离(I)而获得的固体成分2.8g。将所得的固体成分在[参考例1]所记载的条件进行了高效液相色谱分析,结果可知,为包含线状2～12聚体96.4质量%的聚酰胺6低聚物。该聚酰胺6低聚物由于纯度高因此能够进一步作为解聚原料而有效利用。此外,由与使用大量的有机溶剂的参考例1的比较可知,本方法即使不使用有机溶剂也能够回收高纯度的聚酰胺6低聚物,因此为低环境负荷的工艺。

[0123] 此外,进行了通过固液分离(I)而获得的滤液的高效液相色谱测定,结果,滤液中包含的ε-己内酰胺为15.0g,相对于原料所使用的PA6-A的收率为75.1%。

[0124] 进一步,通过将上述回收滤液在减压30mmHg下加热到55℃进行水的蒸馏分离从而获得浓缩ε-己内酰胺水溶液,进一步通过在减压5mmHg、加热温度150～170℃下进行蒸馏从而回收了馏出ε-己内酰胺。ε-己内酰胺的浓缩、蒸馏收率为95.8%。此外,馏出ε-己内酰胺的HPLC杂质为0.48%,为能够作为聚酰胺6的聚合原料而使用的品质。

[0125] [实施例2]

[0126] 在具备搅拌机、底塞阀和底部具备玻璃制过滤器(平均筛孔10μm)的SUS316L制高压釜中,加入了PA6-B 20.0g、去离子水60.0g。水与聚酰胺6的质量比(X:1)为3:1。

[0127] 进行反应容器的氮气置换,在氮加压0.5MPa下进行了密闭后,一边以200rpm进行搅拌一边在340℃下保持15分钟而进行了反应。由于反应温度Y℃为340℃,因此X与Y之积为1,020,进一步由于反应温度340℃下的滞留时间为15分钟,因此X与Y与Z之积为15,300。

[0128] 在反应结束后,将内温冷却直到30℃,在保持为30℃的状态下开放底塞阀而进行了固液分离(I)。在过滤速度降低了的阶段在高压釜内一边以0.3MPa导入氮气一边进行了固液分离(I)。进一步将相对于滤渣为约3倍量(质量)的去离子水导入高压釜而实施30℃下的滤渣的冲洗清洗3次,回收了滤液和湿状的滤渣。

[0129] 将所得的滤渣在50℃下进行12小时真空干燥,回收了通过固液分离(I)而获得的固体成分1.7g。将所得的固体成分在[参考例1]所记载的条件下进行了高效液相色谱分析,结果可知,为包含线状2～12聚体低聚物97.3质量%的聚酰胺6低聚物。该聚酰胺6低聚物由于纯度高因此可以进一步作为解聚原料而有效利用。

[0130] 此外,进行了通过固液分离(I)而获得的滤液的高效液相色谱测定,结果,滤液中包含的ε-己内酰胺为14.9g,相对于原料所使用的PA6-B中的聚酰胺6的收率为74.4%。

[0131] [实施例3]

[0132] 在具备搅拌机、底塞阀和底部具备玻璃过滤器(平均筛孔10μm)的SUS316L制高压釜中,量取PA6-A17.6g、去离子水25.5g,进一步添加了浓度6.5质量%的聚酰胺6低聚物水溶液36.9g。水与聚酰胺6和聚酰胺6低聚物的合计的质量比(X:1)为3:1。需要说明的是,这里所使用的聚酰胺6低聚物为通过参考例1记载的方法而调制出的聚酰胺6低聚物。

[0133] 进行反应容器的氮气置换,在氮加压0.5MPa下进行了密闭后,一边以200rpm进行搅拌一边在320℃下保持15分钟而进行了反应。由于反应温度Y℃为320℃,因此X与Y之积为960,进一步由于反应温度320℃下的滞留时间为15分钟,因此X与Y与Z之积为14,400。

[0134] 在反应结束后,将内温冷却直到25℃,在保持为25℃的状态下开放底塞阀而进行了固液分离(I)。在过滤速度降低了的阶段在高压釜内一边以0.3MPa导入氮气一边进行了固液分离(I)。进一步将相对于滤渣为约3倍量(质量)的去离子水导入高压釜而在25℃下实施滤渣的冲洗清洗3次,回收了滤液和湿状的滤渣。

[0135] 将所得的滤渣在50℃下进行12小时真空干燥,回收了通过固液分离(I)而获得的固体成分2.9g。将所得的固体成分在[参考例1]所记载的条件下进行了高效液相色谱分析,结果可知,为包含线状2～12聚体低聚物96.8质量%的聚酰胺6低聚物。该聚酰胺6低聚物由于纯度高因此可以进一步作为解聚原料而有效利用。

[0136] 此外,进行了通过固液分离(I)而获得的滤液的高效液相色谱测定,结果,滤液中包含的ε-己内酰胺为15.3g,相对于原料所使用的PA6-A的收率为86.9%。

[0137] [实施例4]

[0138] 在具备搅拌机、底塞阀和底部具备玻璃制过滤器(平均筛孔10μm)的SUS316L制高压釜中,加入了PA6-A 20.0g、去离子水60.0g。水与聚酰胺6的质量比(X:1)为3:1。

[0139] 进行反应容器的氮气置换,在氮加压0.5MPa下进行了密闭后,一边以200rpm进行搅拌一边在320℃下保持15分钟而进行了反应。由于反应温度Y℃为320℃,因此X与Y之积为960,进一步由于反应温度320℃下的滞留时间为15分钟,因此X与Y与Z之积为14,400。

[0140] 在反应结束后,首先冷却直到内温90℃,在保持为90℃的状态下添加了通过参考例1记载的方法而制造出的聚酰胺6低聚物0.5g。然后,冷却直到40℃,在保持为40℃的状态

下开放底塞阀而进行了固液分离(I)。在过滤速度降低了的阶段在高压釜内一边以0.3MPa导入氮气一边进行了固液分离(I)。进一步,将相对于滤渣为约3倍量(质量)的去离子水导入高压釜而实施40℃下的滤渣的冲洗清洗3次,回收了滤液和湿状的滤渣。

[0141] 将所得的滤渣在50℃下进行12小时真空干燥,回收了通过固液分离(I)而获得的固体成分4.3g。由于在90℃下添加了0.5g的聚酰胺6低聚物0.5g,因此实质上回收了的固体成分为3.8g。将所得的固体成分在[参考例1]所记载的条件下进行了高效液相色谱分析,结果可知,为包含线状2～12聚体97.3质量%的聚酰胺6低聚物。该聚酰胺6低聚物由于纯度高因此能够进一步作为解聚原料而有效利用。此外,由与实施例1的比较可知,通过在进行固液分离(I)前少量添加聚酰胺6低聚物作为晶种,从而通过固液分离(I)而回收的聚酰胺6低聚物增量。

[0142] 此外,进行了通过固液分离(I)而获得的滤液的高效液相色谱测定,结果,滤液中包含的ε-己内酰胺为15.0g,相对于原料所使用的PA6-A的收率为75.1%。

[0143] [比较例1]

[0144] 在具备搅拌机、底塞阀和底部具备玻璃制过滤器(平均筛孔10μm)的SUS316L制高压釜中,加入了PA6-A 20.0g、去离子水60.0g。水与聚酰胺6的质量比(X:1)为3:1。

[0145] 进行反应容器的氮气置换,在氮加压0.5MPa下进行了密闭后,一边以200rpm进行搅拌一边在320℃下保持15分钟而进行了反应。由于反应温度Y℃为320℃,因此X与Y之积为960,进一步由于反应温度320℃下的滞留时间为15分钟,因此X与Y与Z之积为14,400。进行了所得的反应混合物的高效液相色谱测定,结果,反应混合物中包含的ε-己内酰胺为15.0g,相对于原料所使用的PA6-A的收率为75.1%。

[0146] 通过将上述反应混合物在减压30mmHg下加热到55℃进行水的蒸馏分离从而获得浓缩ε-己内酰胺水溶液,进一步通过在减压5mmHg、加热温度150～170℃下进行蒸馏从而回收了馏出ε-己内酰胺、和蒸馏残渣。ε-己内酰胺的浓缩、蒸馏收率为95.8%。此外,馏出ε-己内酰胺的HPLC杂质为0.48%,为能够作为聚酰胺6的聚合原料而使用的品质。另一方面,虽然尝试了回收了的蒸馏残渣的HPLC测定但由于具有溶剂不溶的成分,因此未能从蒸馏残渣获得高纯度的聚酰胺6低聚物。

[0147] [实施例5]

[0148] 在试管中量取了通过实施例1所记载的方法而回收了的ε-己内酰胺10g、苯甲酸2.2mg、离子交换水10.0g。将试管加入到高压釜内,在将高压釜内进行了氮气置换后,将夹套温度设定为250℃,开始了加热。在使内压达到了1.0MPa后,将内压在1.0MPa保持了3小时。然后经1.5小时将内压放压到常压,在内温达到了228℃的时刻,停止了加热。在聚合完成后,从试管回收聚合物而进行了破碎处理。将破碎聚合物在95℃热水中处理15小时,将未反应单体、低聚合物提取除去了。提取后的聚合物在80℃下进行24小时真空干燥,获得了熔点226℃、ηr＝2.73的聚酰胺6树脂。

[0149] [实施例6]

[0150] 在具备搅拌机、底塞阀和底部具备玻璃制过滤器(平均筛孔10μm)的SUS316L制高压釜中,加入了PA6-A 45.0g、去离子水135.0g。水与聚酰胺6的质量比(X:1)为3:1。

[0151] 进行反应容器的氮气置换,在氮加压5.0MPa下进行了密闭后,一边以200rpm进行搅拌一边在320℃下保持15分钟而进行了反应。反应时的达到压力为19.8MPa。

[0152] 此外,由于反应温度Y℃为320℃,因此X与Y之积为960,进一步由于反应温度320℃下的滞留时间为15分钟,因此X与Y与Z之积为14,400。

[0153] 在反应结束后,将内温冷却直到40℃,在保持为40℃的状态下开放底塞阀而进行了固液分离(I)。在过滤速度降低了的阶段在高压釜内一边以0.3MPa导入氮气一边进行了固液分离(I)。进一步将相对于滤渣为约3倍量(质量)的去离子水导入高压釜而实施40℃下的滤渣的冲洗清洗3次,回收了滤液和湿状的滤渣。

[0154] 将所得的滤渣在50℃下进行12小时真空干燥,回收了通过固液分离(I)而获得的固体成分4.7g。将所得的固体成分在[参考例1]所记载的条件下进行了高效液相色谱分析,结果可知,为包含线状2～12聚体低聚物98.1质量%的聚酰胺6低聚物。该聚酰胺6低聚物由于纯度高因此可以进一步作为解聚原料而有效利用。

[0155] 此外,进行了通过固液分离(I)而获得的滤液的高效液相色谱测定,结果,滤液中包含的ε-己内酰胺为36.9g,相对于原料所使用的PA6-A中的聚酰胺6的收率为82.0%。通过与实施例1的比较可知,通过使反应时的压力为饱和蒸气压以上的高压,从而具有以高收率获得ε-己内酰胺的倾向。

[0156] [实施例7]

[0157] 在具备搅拌机、底塞阀和底部具备玻璃制过滤器(平均筛孔10μm)的SUS316L制高压釜中,加入了PA6-A 30.0g、去离子水60.0g。水与聚酰胺6的质量比(X:1)为2:1。

[0158] 进行反应容器的氮气置换,在氮加压0.5MPa下进行了密闭后,一边以200rpm进行搅拌一边在320℃下保持15分钟而进行了反应。由于反应温度Y℃为320℃,因此X与Y之积为640,进一步由于反应温度320℃下的滞留时间为15分钟,因此X与Y与Z之积为9,600。

[0159] 在反应结束后,将内温冷却直到40℃,在保持为40℃的状态下开放底塞阀而进行了固液分离(I)。在过滤速度降低了的阶段在高压釜内一边以0.3MPa导入氮气一边进行了固液分离(I)。进一步,将相对于滤渣为约3倍量(质量)的去离子水导入高压釜而实施40℃下的滤渣的冲洗清洗3次,回收了滤液和湿状的滤渣。

[0160] 将所得的滤渣在50℃下进行12小时真空干燥,回收了通过固液分离(I)而获得的固体成分8.2g。将所得的固体成分在[参考例1]所记载的条件下进行了高效液相色谱分析,结果可知,为包含线状2～12聚体低聚物97.1质量%的聚酰胺6低聚物。该聚酰胺6低聚物由于纯度高因此可以进一步作为解聚原料而有效利用。

[0161] 此外,进行了通过固液分离(I)而获得的滤液的高效液相色谱测定,结果,滤液中包含的ε-己内酰胺为19.2g,相对于原料所使用的PA6-A中的聚酰胺6的收率为64.0%。

[0162] [实施例8]

[0163] 在具备搅拌机、底塞阀和底部具备玻璃制过滤器(平均筛孔10μm)的SUS316L制高压釜中,加入了PA6-A 60.0g、去离子水120.0g。水与聚酰胺6的质量比(X:1)为2:1。

[0164] 进行反应容器的氮气置换,在氮加压5.0MPa下进行了密闭后,一边以200rpm进行搅拌一边在320℃下保持15分钟而进行了反应。反应时的达到压力为19.5MPa。

[0165] 此外,由于反应温度Y℃为320℃,因此X与Y之积为640,进一步由于反应温度320℃下的滞留时间为15分钟,因此X与Y与Z之积为9,600。

[0166] 在反应结束后,将内温冷却直到40℃,在保持为40℃的状态下开放底塞阀而进行了固液分离(I)。在过滤速度降低了的阶段在高压釜内一边以0.3MPa导入氮气一边进行了

固体成分分离(I)。进一步,将相对于滤渣为约3倍量(质量)的去离子水导入高压釜而实施40℃下的滤渣的冲洗清洗3次,回收了滤液和湿状的滤渣。

[0167] 将所得的滤渣在50℃下进行12小时真空干燥,回收了通过固液分离(I)而获得的固体成分8.5g。将所得的固体成分在[参考例1]所记载的条件下进行了高效液相色谱分析,结果可知,为包含线状2～12聚体低聚物97.5质量%的聚酰胺6低聚物。该聚酰胺6低聚物由于纯度高因此可以进一步作为解聚原料而有效利用。

[0168] 此外,进行了通过固液分离(I)而获得的滤液的高效液相色谱测定,结果,滤液中包含的ε-己内酰胺为44.8g,相对于原料所使用的PA6-A中的聚酰胺6的收率为74.7%。通过与实施例7的比较可知,通过使反应时的压力为饱和蒸气压以上的高压从而生成的ε-己内酰胺收率具有提高倾向。

[0169] [实施例9]

[0170] 这里,将通过参考例3记载的方法而获得的PA6制造工序中的热水提取液进行浓缩直到未反应己内酰胺和聚酰胺6低聚物的浓度变为6.5质量%为止,记载解聚原料所使用的例子。

[0171] 在具备搅拌机、底塞阀和底部具备玻璃过滤器(平均筛孔10μm)的SUS316L制高压釜中,量取PA6-A17.6g、去离子水25.5g,进一步添加了将上述已内酰胺和聚酰胺6低聚物浓度调整为6.5质量%的浓缩液36.9g。水与聚酰胺6和聚酰胺6低聚物的合计的质量比(X:1)为3.3:1。

[0172] 进行反应容器的氮气置换,在氮加压0.5MPa下进行了密闭后,一边以200rpm进行搅拌一边在320℃下保持15分钟而进行了反应。由于反应温度Y℃为320℃,因此X与Y之积为1062,进一步由于反应温度320℃下的滞留时间为15分钟,因此X与Y与Z之积为15,930。

[0173] 在反应结束后,将内温冷却直到40℃,在保持为40℃的状态下开放底塞阀而进行了固液分离(I)。在过滤速度降低了的阶段在高压釜内一边以0.3MPa导入氮气一边进行了固液分离(I)。进一步将相对于滤渣为约3倍量(质量)的去离子水导入高压釜而在40℃下实施滤渣的冲洗清洗3次,回收了滤液和湿状的滤渣。

[0174] 将所得的滤渣在50℃下进行12小时真空干燥,回收了通过固液分离(I)而获得的固体成分2.6g。将所得的固体成分在[参考例1]所记载的条件下进行了高效液相色谱分析,结果可知,为包含线状2～12聚体低聚物96.5质量%的聚酰胺6低聚物。该聚酰胺6低聚物由于纯度高因此可以进一步作为解聚原料而有效利用。

[0175] 此外,进行了通过固液分离(I)而获得的滤液的高效液相色谱测定,结果,滤液中包含的ε-己内酰胺为15.0g,相对于原料所使用的PA6-A的收率为85.2%。

[0176] [实施例10]

[0177] 这里,将通过参考例3记载的方法而获得的PA6制造工序中的热水提取液进行浓缩直到未反应己内酰胺和聚酰胺6低聚物的合计浓度变为6.5质量%为止,记载解聚原料所使用的例子。

[0178] 在具备搅拌机、底塞阀和底部具备玻璃过滤器(平均筛孔10μm)的SUS316L制高压釜中,添加了PA6-A 20.0g、将上述已内酰胺和聚酰胺6低聚物浓度调整为6.5质量%的浓缩液65.0g。水与聚酰胺6和聚酰胺6低聚物的合计的质量比(X:1)为2.9:1。

[0179] 进行反应容器的氮气置换,在氮加压0.5MPa下进行了密闭后,一边以200rpm进行

搅拌一边在320℃下保持15分钟而进行了反应。由于反应温度Y℃为320℃,因此X与Y之积为933,进一步由于反应温度320℃下的滞留时间为15分钟,因此X与Y与Z之积为13,995。在反应结束后,将内温冷却直到40℃,在保持为40℃的状态下开放底塞阀而进行了固液分离(I)。在过滤速度降低了的阶段在高压釜内一边以0.3MPa导入氮气一边进行了固液分离(I)。进一步将相对于滤渣为约3倍量(质量)的去离子水导入高压釜在40℃下实施滤渣的冲洗清洗3次,回收了滤液和湿状的滤渣。

[0180] 将所得的滤渣在50℃下进行12小时真空干燥,回收了通过固液分离(I)而获得的固体成分2.4g。将所得的固体成分在[参考例1]所记载的条件下进行了高效液相色谱分析,结果可知,为包含线状2～12聚体低聚物96.5质量%的聚酰胺6低聚物。该聚酰胺6低聚物由于纯度高因此可以进一步作为解聚原料而有效利用。

[0181] 此外,进行了通过固液分离(I)而获得的滤液的高效液相色谱测定,结果,滤液中包含的ε-己内酰胺为15.7g,相对于原料所使用的PA6-A的收率为78.5%。