

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5312338号  
(P5312338)

(45) 発行日 平成25年10月9日 (2013. 10. 9)

(24) 登録日 平成25年7月12日 (2013. 7. 12)

(51) Int. Cl. F I  
**C O 8 G 69/08 (2006. 01)** C O 8 G 69/08  
**C O 8 G 69/46 (2006. 01)** C O 8 G 69/46

請求項の数 7 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2009-533795 (P2009-533795)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成19年10月19日 (2007. 10. 19)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2010-507701 (P2010-507701A)		A
(43) 公表日	平成22年3月11日 (2010. 3. 11)		B A S F S E
(86) 国際出願番号	PCT/EP2007/061187		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02008/049786		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成20年5月2日 (2008. 5. 2)		
審査請求日	平成22年10月13日 (2010. 10. 13)	(74) 代理人	100100354
(31) 優先権主張番号	06122862.3		弁理士 江藤 聡明
(32) 優先日	平成18年10月24日 (2006. 10. 24)	(72) 発明者	ヴァイス, ローベルト
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		ドイツ、67281、キルヒハイム、トリフトヴェーク、25

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミドの製造にコイルチューブ蒸発器を利用する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の段階：

b) モノマーのベース単位に対して、少なくとも 60% のポリアミド 6 ベース単位を有するポリアミド又はコポリアミドの抽出による、カプロラクタム、アミノカプロニトリル、アミノカプロン酸又はこれらの混合物を含む抽出水溶液を、5 ~ 40 バールの範囲の圧力及び 150 ~ 300 の範囲の温度の条件下で予備反応器において単相又は二相反応させ、且つ二相反応の場合に形成された気相を、液相から除去する段階と、

c) 段階 b) から得られた反応混合物を、220 ~ 300 の範囲の温度条件下、- 0.5 ~ + 1 バールまで減圧し且つ気相を除去しつつ、螺旋形チューブ蒸発器によって排出して、液相を得る段階と、

d) 段階 c) から得られた液相を、240 ~ 300 の範囲の温度及び大気圧 ~ 2 バールの範囲の圧力の条件下、気相を除去しつつ更に反応させる段階と、  
 を含む、少なくとも 60% のポリアミド 6 ベース単位を有するポリアミド又はコポリアミドの抽出水溶液の濃縮方法。

【請求項 2】

濃縮を連続的に行う請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

段階 b) の反応を V K 管において行う請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

10

20

抽出水溶液を、段階 c ) において、90 質量 % を超えて濃縮する請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

段階 b ) の前に、段階 a ) でポリアミド 6 を基礎とするポリアミドの抽出による水性抽出物を予備蒸発させ、60 ~ 80 質量 % の範囲の濃度まで濃縮する請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

段階 d ) の後、段階 e ) でポリアミド 6 を基礎とするポリアミドを顆粒化する請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

キャリアガスを段階 c ) において添加する請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリアミドの製造において螺旋形チューブ蒸発器を使用する方法及びポリアミド 6 を基礎とするポリアミドの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

最終生成物において 10 ~ 13 % の範囲の水溶性分をもたらす温度依存性平衡が、例えばカプロラクタムのポリアミド 6 ( P A 6 ) への重合で確立されることが知られている。かかる未転化分を、更に加工処理することが可能となる前に、ポリアミドから除去する必要がある。

【0003】

一般に、除去は、水との抽出によって行われる。その後、抽出水を再び濃くする必要がある。経済上の理由から、製造処理に有機分を戻し導入するのが好ましい。

【0004】

E P - B 0 8 4 7 4 1 5 は、循環されたラクタムを使用してポリアミド 6 を連続的に製造する方法に関する。これにより記載された、循環されたラクタムを使用するポリアミド 6 の調製において、循環されたラクタムは、新たなラクタムを添加しつつ循環されたラクタムを閉鎖された系に導入し、そして 3 ~ 15 % の水分含有量及び 220 ~ 280 の範囲の温度の条件下、溶解された液相中での加水分解により加圧下でラクタムを処理することによって、ラクタムに溶解されたオリゴマーで更に加工処理される。全体として 4 段階を有する方法が記載され、且つ熱交換器及び制御バルブを用いて濃縮が行われる。オリゴマー又はダイマーの沈殿を妨げるために、有機相は、120 を超える比較的高温の条件下で一定に維持される必要がある。しかしながら、高温での長い滞留時間により、屢々、最終生成物の品質の損失に至る。例えば、色数 ( A P H A ) が増大する場合があります、そして揮発性塩基の含有量が同様に増大する場合があります。かかる現象は、色素ポリマーの抽出で生じるように、特に抽出水が無機成分を依然として含む場合、特に重大である。

【0005】

更に、反応混合物は、加水分解において単相の液体中に存在する必要がある、これは、高い水準の制御の複雑さを意味する。更に、抽出水は、先行する処理工程において高度に濃縮される必要がある。なぜなら、比較的多量の水を、更に処理の過程で十分に除去することができないからである。しかしながら、高度に濃縮された抽出水は、系において沈殿を形成する傾向が極端に高い。特に一般的な熱交換器、例えばプレート熱交換器又は流下膜式蒸発器の場合、時々除去される必要がある沈殿を屢々形成する。かかる現象は、色素ポリマーの抽出で得られるように、特に抽出水が、例えば S i、P、M n、S b 又は T i から誘導される無機成分を更に含む場合、特に重大である。これにより、かかる方法は、製造技術の観点から、低い色数及び低い合計灰分にて生成物を調製する場合に厄介で、不経済であり、そして不適当であると考えられる。

【0006】

EP-B-1194473は、ラクタム及びポリアミドの抽出物からポリアミドを製造する方法に関する。かかる反応は、金属酸化物、 $\gamma$ -ゼオライト、シート状シリケート又はシリカゲルの存在下で行われ、これは、不均一系触媒としてドーブ処理されても良い。不均一系触媒は、反応混合物から機械的な除去を可能にする形で使用され、そして不均一系触媒は、重合中又は重合の終了後に、反応混合物から除去される。反応混合物における水分含有量は、0.5～13質量%である。例えば、第1の段階で、170～310の範囲の温度及び5～40バールの範囲の圧力の条件下で使用することが可能であると共に、第2の段階で、断熱減圧を行い、且つ水並びにラクタムのモノマー及びオリゴマーをフラッシュ蒸発によって排出する。

【0007】

10

EP-B-1058705は、不均一系触媒としての金属酸化物の存在下でラクタムを重合することによるポリアミドの製造方法に関する。金属酸化物は、それぞれ顆粒、押出物、固定床或いは触媒被覆不規則充填物又はインターナルの形で使用され、これにより反応混合物から機械的な除去を可能にする。金属酸化物は、重合中又は重合の終了後に反応混合物から除去される。反応混合物における水分含有量は、0.005～1質量%であるのが更に好ましい。また、反応混合物を3段階で転化することが可能である。この場合、反応材料が単相の液体の形で存在する第1の高圧段階の後、開放系反応器での二相高圧段階であり、これにより凝縮生成物を除去することが可能である。第3の低圧段階において、所望の重合度が、後凝縮及び十分な水の除去によって最終的に達成される。

【先行技術文献】

20

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】EP-B0847415

【特許文献2】EP-B-1194473

【特許文献3】EP-B-1058705

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

従って、本発明の目的は、ポリアミド6を基礎とするポリアミドの抽出により得られる抽出水溶液から開始すると共に、公知の方法の課題を回避するポリアミド6を基礎とするポリアミドの製造方法を提供することにある。特に、ポリアミドの溶液粘度(RV)が1.7を超え、そしてポリアミドが、水中顆粒化によって顆粒化可能である連続法を提供する。更に、これにより製造されるポリアミドは、極めて良好なポリマーの性質、例えば低いSi含有量、カルボキシル末端基に対するアミノ末端基の割合が1.25以下であるのが好ましいバランスされた末端基平衡を有するべきである。生成物は、低い内色素及び低い揮発性塩基含有量を有するのが好ましい。

30

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記の目的は、本発明により、螺旋形チューブ蒸発器を、ポリアミド6を基礎とするポリアミドの抽出により得られる抽出水溶液の濃縮に使用することによって達成される。

40

【0011】

上記の目的は、以下の段階：

b) モノマーのベース単位に対して、少なくとも60%のポリアミド6ベース単位を有するポリアミド又はコポリアミドの抽出による、カプロラクタム、アミノカプロニトリル、アミノカプロン酸又はこれらの混合物を含む抽出水溶液を、5～40バールの範囲の圧力及び150～300の範囲の温度の条件下で予備反応器において単相又は二相反応させ、且つ二相反応の場合に形成された気相を、液相から除去する段階と、

c) 段階b) から得られた反応混合物を、220～300の範囲の温度条件下、-0.5～+1バールまで減圧し且つ気相を除去しつつ、螺旋形チューブ蒸発器によって排出して、液相を得る段階と、

50

d) 段階 c) から得られた液相を、240 ~ 300 の範囲の温度及び大気圧 ~ 2 パールの範囲の圧力の条件下、気相を除去しつつ更に反応させる段階と、を含む、少なくとも 60 % のポリアミド 6 ベース単位を有するポリアミド又はコポリアミドの抽出水溶液の濃縮方法によって達成される。

#### 【0012】

本発明によると、螺旋形チューブ蒸発器は、ポリアミド 6 を基礎とするポリアミドの抽出により得られる抽出水溶液を転化及び濃縮して、極めて高い濃度を達成する場合に有利に使用され得ることが見出された。好ましくは、少なくとも 90 質量 %、特に少なくとも 95 質量 % の最終濃度を達成する。また、顔料を含む抽出水溶液を、規則的な間隔で蒸発器の機械的な洗浄を必要としたであろう、顔料による沈殿及び沈降物の形成無しに濃縮することも可能である。

10

#### 【0013】

螺旋形チューブ蒸発器は、特に、熱媒体が加熱ジャケット内に移され、温度の制御の役割を果たすジャケット被覆管である。本発明により使用されるのが好ましい工業的なジャケット被覆管は、20 ~ 70 m の範囲、更に好ましくは 40 ~ 50 m の範囲の長さを有し、そして好ましくは 3 ~ 20 cm、特に 5 ~ 10 cm の内径を有する。本発明の水性抽出物において、螺旋形チューブ蒸発器により、水を蒸発するので、体積を膨張させる。本発明の方法において、反応圧は、螺旋形チューブ蒸発器において連続的に減ぜられる。一般に、螺旋形チューブ蒸発器の下流側領域において、気体（水蒸気）によるコア流が存在すると共に、壁膜が液相として存在する。必要により、不活性ガスを、螺旋チューブの入口又は“頂部”の位置から計量導入可能であり、例えば水蒸気、N<sub>2</sub>、Ar、CO<sub>2</sub>又はこれらを含む気体混合物、例えば 16 パールの水蒸気を計量導入して、コア流を生成するか、又は増大させる。これは、例えば不十分な水が、例えば 98 % を超える濃度で有機相に存在する場合に必要とする場合がある。その後、これにより添加された気体は、キャリアガスとしての役割を果たす。螺旋形チューブ蒸発器の末端において、蒸気相と液相との間で相分離が起こるのが一般的である。気体によるコア流は、例えば、螺旋チューブの断面積に対して、15 ~ 35 %、特に約 25 % の面積分を構成し、一方、壁膜、すなわち液相は、65 ~ 85 %、特に約 75 % の断面積を構成することが可能である。本発明の方法において、螺旋形チューブ蒸発器は、バルブとしての役割を果たすが可能である。なぜなら、高圧、例えば 20 パールが蒸発器の入口に存在すると共に、ほぼ大気圧が、反応器の出口に現存するからである。これにより、圧力は、螺旋チューブの長さに亘って連続的に減ぜられる。

20

30

#### 【0014】

螺旋形チューブ蒸発器は、例えば、有機混合物を低沸点物及び高沸点物に分離することに関して知られている。

#### 【0015】

本発明の場合、ポリアミド 6 を基礎とするポリアミドは、モノマーのベース単位に対して、少なくとも 60 % のポリアミド 6 ベース単位を有するポリアミド又はコポリアミドである。これらは、例えば、カプロラクタム、アミノカプロニトリル、アミノカプロン酸又はこれらの混合物から形成されても良い。考え得るコポリアミド単位は、例えば、特にポリアミド 66 の場合のように、ジカルボン酸及びジアミンから誘導可能である。コモノマーの割合は、コポリアミドに対して、40 質量 % 以下であるのが好ましく、更に好ましくは 20 質量 % 以下であり、特に 10 質量 % 以下である。構造中にコモノマーを含まず、むしろ適宜、連鎖調節剤又は光安定剤をその構造中に有する純粋なポリアミド 6 と共に使用するのが特に好ましい。

40

#### 【0016】

ポリアミド 6 又はポリアミド 6 のコポリアミドを、調製後、水、屢々、熱水で抽出するのが一般的である。これにより得られる抽出水溶液は、ポリアミドの調製における開始モノマーに応じて、例えばカプロラクタムから開始する調製において、約 80 質量 % のカプ

50

ロラクタム及び約20質量%の、カプロラクタムのダイマー、トリマー及び高級オリゴマーを水溶液中に含む。抽出物含有量は、屢々5～15質量%であり、特に好ましくは10～13質量%である。かかる抽出水又は抽出水溶液を、本発明により、ポリアミドの調製に使用し、且つ濃縮を、螺旋形チューブ蒸発器において行う。螺旋形チューブ蒸発器における濃縮の後に、更に濃縮しても良い。最初の濃縮により、例えば60～80質量%の溶液、特に約70質量%の溶液に至る場合がある。かかる溶液を、その後、螺旋形チューブ蒸発器において濃縮し、好ましくは少なくとも90質量%、更に好ましくは少なくとも95質量%の最終濃度とする。また、無機成分を含む色素ポリアミドの抽出水を使用することも可能である。無機成分の例示は、Si、P、Mn、Sb又はTiから誘導する。例えば、TiO<sub>2</sub>がポリアミド中、そして抽出後に、更に抽出水に存在していても良い。かかる顔料含有抽出水により、流下膜式蒸発器の場合、熱交換領域の膠着に至り、これにより蒸発性を著しく低下させるであろう。蒸発器の破損及び屢々行われる洗浄の必要性が重要であろう。

10

#### 【0017】

例えば、流下膜式蒸発器と対照的に、高い流速が螺旋形チューブ蒸発器において存在する。なぜなら、特に220～300の範囲の温度条件下で多くの蒸気を形成するからである。蒸気の高い形成により、極めて短い滞留時間及び螺旋チューブの自己洗浄をもたらす。従って、流下膜式蒸発器により知られている課題は、回避され得る。

#### 【0018】

本発明により、抽出水溶液の濃縮前に、抽出水溶液に新たなモノマー、例えばカプロラクタム、アミノカプロニトリル又はアミノカプロン酸を添加することが可能である。新たなラクタムを添加するのが好ましい。カプロラクタムの添加により、オリゴマーを溶液中で保持するのに役立つことが可能である。

20

#### 【0019】

本発明の方法は、少なくとも3段階又は工程を含む。第1の段階b)において、ポリアミド6を基礎とするポリアミドの抽出により得られ、カプロラクタム、アミノカプロニトリル、アミノカプロン酸又はこれらの混合物を豊富に含んでも良い抽出水溶液の単相又は二相反応を、5～40バールの範囲の圧力及び150～300の範囲の温度条件下で予備反応器中で行う。二相反応において、これにより形成される気相を液相から除去しても良い。望ましい圧力は、10～30バールの範囲であり、且つ望ましい温度は、180～240の範囲である。段階b)を約18～22バールの圧力条件下で行うのが特に好ましい。

30

#### 【0020】

抽出水溶液は、10～80質量%、特に40～75質量%の濃度で存在するのが好ましい場合がある。選択された圧力及び温度の条件に応じて、液相、或いは液相と気相(二相)が形成する。かかる段階において、オリゴマーの開裂が、水を使用して行われる。本発明により、例えば新たなラクタムをかかる段階において添加するのが有利な場合がある。また、顔料を添加することも可能である。カプロラクタム、アミノカプロニトリル、アミノカプロン酸又はこれらの混合物を豊富にする場合、これにより添加される割合は、混合物中に既に含まれる割合に対して、60%以下であるのが好ましく、更に好ましくは30%以下であり、特に15%以下である。ポリアミド6を基礎とする色素ポリアミドにおいて、顔料の含有量は、ポリアミド全体に対して、0.03～3質量%であるのが好ましく、特に0.3～2質量%である。従って、本発明の方法において、第1の反応の開始時に実際に適切な顔料含有量を導入することが可能である。また、他の反応段階のいずれかで顔料を混合することも可能である。

40

#### 【0021】

段階c)において、段階b)から得られた反応混合物を、220～300の範囲の温度条件下、ほぼ大気圧まで減圧し且つ気相を除去しつつ、螺旋形チューブ蒸発器により排出して、液相を得る。これにより、ほぼ大気圧までの反応混合物の減圧は、螺旋チューブに反応混合物を運ぶことによって行われる。高い流速に起因して、螺旋チューブの妨害が

50

、確実に防止される。気相は、事実上、水蒸気を主として含み、そして出口の下流側で螺旋形チューブ蒸発器から除去される。更に、溶融物を、220～300、好ましくは220～260の温度条件下で得る。蒸気相を、例えばカラムを通じて除去可能であり、そしてカラムは、水-フラッシュされても良い。

【0022】

“ほぼ大気圧”なる表現は、-0.5～+1バール、特に±0.5バールだけ逸脱した大気圧を表す。

【0023】

次に、液相を、段階d)において、240～300の範囲、好ましくは250～280の範囲の温度、及び大気圧～2バールの範囲、特に大気圧～1.3バールの範囲の圧力の条件下、気相を除去しつつ更に反応させる。また、このような更なる反応は、後凝縮(postcondensation)/後重合と理解され得る。

【0024】

本発明によると、開始時に他の段階a)を本発明の方法に挿入することが可能であり、60～80質量%の範囲、更に好ましくは70～80質量%の範囲、特に約75%の濃度に濃縮するために、ポリアミド6を基礎とするポリアミドの抽出により得られる抽出水溶液を予備蒸発させる。かかる予備蒸発は、例えば一般的な蒸発器、例えば流下膜式蒸発器を用いて行われ得る。

【0025】

本発明の方法は、バッチ式又は好ましくは連続的に行われ得る。段階d)の反応は、V K管において行われるのが好ましい。V K管は、連続流動される管型反応器である。好適な反応器は、当業者に知られている。段階c)において、抽出水溶液を、90質量%を超え、更に好ましくは少なくとも95質量%まで濃縮するのが好ましい。

【0026】

かかる濃縮において、質量%単位の全てのデータは、完全な抽出溶液を称する。従って、90質量%の溶液は、10質量%の水分含有量及び90質量%の(無水物の)抽出物含有量を有する。

【0027】

段階d)の後、更に段階e)とすることが可能であり、ポリアミド6を基礎とするポリアミドを顆粒化する。顆粒化は、例えば水中顆粒化として行われ得る。好適な方法は、当業者に知られている。

【0028】

顆粒化の後に抽出するのが一般的であり、そしてこれにより得られる抽出水を、本発明の反応に再循環させることが可能である。

【0029】

抽出水溶液を段階b)に供給する前に、抽出水溶液を、熱交換器によって連続的に加熱することが可能である。段階d)の反応を、例えば、連続流動される反応器中で行うことが可能であり、所望により、逆混合を防ぐためにSulzer混合要素等のインターナルを備えていても良い。

【0030】

コポリアミドの製造において、例えば、ジカルボン酸、ジアミン又はジカルボン酸とジアミンの塩を使用することも可能である。ジカルボン酸の適例は、脂肪族C<sub>4-10</sub>-ジカルボン酸、例えばコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、好ましくはアジピン酸及びセバシン酸、更に好ましくはアジピン酸である。また、芳香族C<sub>8-20</sub>ジカルボン酸、例えばテレフタル酸を使用することも可能である。

【0031】

4～10個の炭素原子を有する、-ジアミンとして、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン及びデカメチレンジアミンを使用しても良く、ヘキ

10

20

30

40

50

サメチレンジアミンであるのが特に好ましい。

【 0 0 3 2 】

上述したジカルボン酸とジアミンの好適な塩の中で、特にアジピン酸とヘキサメチレンジアミンの塩である、いわゆる A H 塩が好ましい。

【 0 0 3 3 】

連続法において、種々の段階における滞留時間は、転化率、そして更には触媒の使用に応じて異なる場合がある。滞留時間は、例えば、段階 b ) において 1 0 ~ 1 2 0 分、段階 c ) において 0 . 1 ~ 3 0 分、段階 d ) において 6 ~ 2 0 時間であっても良い。滞留時間は、段階 b ) において 2 0 ~ 9 0 分の範囲、段階 c ) において 1 ~ 1 0 分の範囲、段階 d ) において 8 ~ 1 5 時間の範囲であるのが好ましい。本発明によると、反応混合物における水分含有量は、一方で、連行水 ( entrained water ) を有機生成物流から実質的に定量的に分離させるものの、他方で、十分な水が有機相に残って、重合反応を所望の粘度まで行うように調節される。

10

【 0 0 3 4 】

また、モノマーを本発明の方法において気相及び蒸気相と除去する場合、モノマーを、蒸留塔によって除去し、そして反応に再循環させることが可能である。

【 0 0 3 5 】

また、存在する水を、窒素等の不活性ガスによって液相の外側に強制的に追いやることも可能である。

【 0 0 3 6 】

20

段階 d ) における反応混合物の滞留時間は、調製されるべきポリアミドの所望の相対粘度及び選択的な温度によって主として導かれる。例えば、1 2 時間の滞留時間でのカプロラクタム、オリゴマー及び水の混合物並びに 2 5 0 ~ 2 7 0 の範囲の温度の使用により、2 . 2 の相対粘度を有するポリアミド 6 を提供すると共に、他の点では同一の条件下で 2 4 時間の残留時間により、2 . 7 の相対粘度を得ることが可能である。粘度は、2 5 の温度及び 9 6 質量 % の硫酸の 1 0 0 m l 当たりの 1 g のポリマーの濃度で常に測定される。

【 0 0 3 7 】

反応溶出液は、例えばポンプを用いて段階 d ) から排出され得る。次の後処理は、例えば D E - A - 4 3 2 1 6 8 3 に記載のように行われ得る。特に、かかる文献の 3 頁 5 4 行目 ~ 4 頁 3 行目を参照されたい。水中顆粒化が特に好ましい。

30

【 0 0 3 8 】

本発明により、ポリアミドをカプロラクタムの水溶液で最初に抽出し、次に水で抽出するか、或いは例えば E P - A - 0 2 8 4 9 6 8 に記載のようにポリアミドを気相抽出に付することによって、ポリアミド 6 における環式ダイマーの含有量を更に低減することが可能である。

【 0 0 3 9 】

更に、本発明により、一般的な添加剤及びフィラー、例えば顔料、特に二酸化チタン ( アナターゼ及びノ又はルチル )、二酸化ケイ素及び石灰、連鎖調節剤、例えば脂肪族及び芳香族カルボン酸及びジカルボン酸、例えばプロピオン酸、酢酸、安息香酸、テレフタル酸及びトリアセトンジアミン、安定剤、例えばハロゲン化銅 ( I ) 及びアルカリ金属のハロゲン化物、核剤、例えばケイ酸マグネシウム又は窒化ホウ素、触媒、例えば亜リン酸、そして更には酸化防止剤を、例えば、使用されるモノマーの量に対して、0 . 0 1 ~ 5 質量 % の範囲、更に好ましくは 0 . 2 ~ 2 質量 % の範囲の量で添加することも可能である。好適な触媒は、例えば E P - B - 1 1 9 4 4 7 3 に記載されている。

40

【 0 0 4 0 】

本発明により得られるポリアミドを使用して、繊維、フィルム及び材料を製造することが可能である。

【 0 0 4 1 】

以下に、実施例を用いて本発明を詳細に説明する。

50

## 【実施例】

## 【0042】

アミノ末端基及びカルボキシル末端基（AEG及びCEG）は、WO95/01389の6頁35行目～7頁40行目に記載されている方法によって測定された。

## 【0043】

相対粘度（RV）は、25の温度及び96質量%の硫酸の100ml当たりの1gのポリマーの濃度で測定された。

## 【0044】

以下の表により、段階b)及びc)の実験条件を示した。段階c)において、反応は、螺旋チューブにおいて行われた。段階d)の後凝縮は、260の温度、200ミリバーの圧力及び12時間の滞留時間の条件下で行われた。滞留時間は、段階b)において約10～30分であり、段階c)において約1分であった。

10

## 【0045】

以下の表において、PAWは、カプロラクタムを用いて調製されたポリアミド6の抽出物の濃度に関する。色差dbは、黄変の度合いを示していた。結果を以下の表に集めた。

## 【0046】



【表 1】

処理パラメータ							段階3後の生成物の特性						
実施例	濃縮された抽出物 75%濃度 PAW %	伝導性 $\mu\text{S}/\text{cm}$	Si 含有量 PAW ppm	段階1 バール	段階1 $^{\circ}\text{C}$	段階2 $^{\circ}\text{C}$	RV	抽出	APHA	色差 黄変の測定 dB	Si 含有量 ppm	AEG ミリモル/kg	CEG ミリモル/kg
1	75	-	10	15	230	215	2.21	12	1	2.6	1	55	43
2	75	-	0	15	222	253	2.27	11	2	2.4	0	52	56
3	80	100	-	13	220	225	2.25	10	1	-	1	52	68
4	70	80	5	18	225	210	2.19	12	1	-	1	60	50

段階 1 : 一般的な滞留時間 10~30分

段階 2 : 螺旋チューブ : 秒~分 ; 約 1 分

10

20

30

40

---

フロントページの続き

(72)発明者 ベッカー, イェンス

ドイツ、67304、アイゼンベルク、レスリングシュトラッセ、20

審査官 牧野 晃久

(56)参考文献 特開平09-188758(JP, A)

特開昭59-179621(JP, A)

特表2003-501533(JP, A)

特開2005-162927(JP, A)

特表2003-518534(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 69/00 - 69/50