

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3948754号  
(P3948754)

(45) 発行日 平成19年7月25日(2007.7.25)

(24) 登録日 平成19年4月27日(2007.4.27)

(51) Int. Cl.

C08G 69/00

(2006.01)

F I

C08G 69/00

請求項の数 11 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平10-511273  
 (86) (22) 出願日 平成9年8月26日(1997.8.26)  
 (65) 公表番号 特表2000-516977(P2000-516977A)  
 (43) 公表日 平成12年12月19日(2000.12.19)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP1997/004640  
 (87) 国際公開番号 W01998/008889  
 (87) 国際公開日 平成10年3月5日(1998.3.5)  
 審査請求日 平成16年8月13日(2004.8.13)  
 (31) 優先権主張番号 19635077.8  
 (32) 優先日 平成8年8月30日(1996.8.30)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)  
 (31) 優先権主張番号 19709390.6  
 (32) 優先日 平成9年3月7日(1997.3.7)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者  
 ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャ  
 フト  
 ドイツ国、D-67056、ルートヴィッ  
 ヒスハーフェン  
 (74) 代理人  
 弁理士 江藤 聡明  
 (72) 発明者  
 ヴァイス, ロベルト  
 ドイツ国、D-67281、キルヒハイム  
 、トリフトヴェーク、25  
 (72) 発明者  
 クラウス, ディーター  
 ドイツ国、D-67269、グリューンシ  
 ュタット、ラングガセ、38

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アミノニトリルからのポリアミドの製造

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

少なくとも1種のアミノニトリルを水と反応させることによりポリアミドを製造する方法  
 において、

(1) 少なくとも1種のアミノニトリルと水とを、1:1~1:30の範囲のモル比で、  
 100~360 の温度、 $6 \sim 12 \times 10^6$  Paの圧力で反応させて、反応混合物を得る  
 工程、

(2) 反応混合物を150~400 の温度、工程(1)の時より下廻る圧力にて更に反  
 応させ、その際、温度と圧力を選択して、第1ガス相、及び第1液体又は第1固体相、又  
 は第1固体及び第1液体相の混合物を得、そして第1ガス相を第1液体又は第1固体相か  
 ら、又は第1液体及び第1固体相の混合物から分離する工程、及び

(3) 第1液体又は第1固体相又は第1液体と第1固体相の混合物を、150~400  
 の温度、 $0.1 \sim 30 \times 10^6$  Paの圧力下に、水を含むガス又は液体の相と混合して、  
 生成物混合物を得る工程

を含む方法。

## 【請求項2】

少なくとも1種のアミノニトリルを水と反応させることによりポリアミドを製造する方法  
 において、

(1) 少なくとも1種のアミノニトリルと水とを、1:1~1:30の範囲のモル比で、  
 100~360 の温度、 $6 \sim 12 \times 10^6$  Paの圧力で反応させて、反応混合物を得る

10

20

工程、

(2) 反応混合物を 150 ~ 400 の温度、工程(1)の時より下廻る圧力にて更に反応させ、その際、温度と圧力を選択して、第1ガス相、及び第1液体又は第1固体相、又は第1固体及び第1液体相の混合物を得、そして第1ガス相を第1液体又は第1固体相から、又は第1液体及び第1固体相の混合物から分離する工程、

(3) 第1液体又は第1固体相、又は第1液体と第1固体相の混合物を、150 ~ 400 の温度、 $0.1 \sim 30 \times 10^6$  Pa の圧力下に、水を含むガス又は液体の相と混合して、生成物混合物を得る工程、及び

(4) 生成物混合物を 200 ~ 350 の温度、工程(3)の時より下廻る圧力にて後縮合させ、その際、温度と圧力を選択して、それぞれポリアミドを含む、水及びアンモニア含有第2ガス相、及び第2液体又は第2固体相、又は第2液体及び第2固体相の混合物を得る工程、

を含む方法。

#### 【請求項3】

少なくとも1種のアミノニトリルを水と反応させることによりポリアミドを製造する方法において、

(1) 少なくとも1種のアミノニトリルと水とを、1:1 ~ 1:30の範囲のモル比で、100 ~ 360 の温度、 $6 \sim 12 \times 10^6$  Pa の圧力で反応させて、反応混合物を得る工程、

(2) 反応混合物を 150 ~ 400 の温度、工程(1)の時より下廻る圧力にて更に反応させ、その際、温度と圧力を選択して、第1ガス相、及び第1液体又は第1固体相、又は第1固体及び第1液体相の混合物を得、そして第1ガス相を第1液体又は第1固体相から、又は第1液体及び第1固体相の混合物から分離する工程、及び

(4) 第1液体又は第1固体相又は第1液体及び第1固体相の混合物を 200 ~ 350 の温度、工程(3)の時より下廻る圧力にて後縮合させ、その際、温度と圧力を選択して、それぞれポリアミドを含む、水及びアンモニア含有第2ガス相、及び第2液体又は第2固体相、又は第2液体及び第2固体相の混合物を得る工程、

を含む方法。

#### 【請求項4】

工程(1)での、又は工程(3)での、又は工程(1)及び(3)の両方での温度及び圧力を選択して、液体又は固体相又は液体及び固体相、及びガス相を得、そしてそのガス相を分離する請求項1又は2に記載の方法。

#### 【請求項5】

工程(1)での反応を、ニトリル基の転化率が使用したアミノニトリルのモル数に対して少なくとも95モル%になるまで行う請求項1~4のいずれかに記載の方法。

#### 【請求項6】

水を含むガス又は液体相を、第1液体又は第1固体相、又は第1液体及び第1固体相の混合物 1 kg に対して、50 ~ 1500 ml の水の量にて加える請求項1、2、4及び5のいずれかに記載の方法。

#### 【請求項7】

工程(1)~(3)、工程(1)、(2)及び(4)、又は工程(1)~(4)を連続的に行う請求項1~6のいずれかに記載の方法。

#### 【請求項8】

各工程で得られるガス相の少なくとも1つを、前工程の少なくとも1工程に再循環する請求項1~7のいずれかに記載の方法。

#### 【請求項9】

アミノニトリルとして、炭素原子数4~12のアルキレン部分(-CH<sub>2</sub>-)を有する - アミノアルキルニトリル又は炭素原子数8~13のアミノアルキルアリアルニトリルを使用する請求項1~8のいずれかに記載の方法。

#### 【請求項10】

10

20

30

40

50

アミノニトリルに代えて、

50～99重量%の6-アミノカプロニトリル、

0.01～50重量%の、脂肪族 $C_4 \sim C_{10}$ -ジカルボン酸、芳香族 $C_8 \sim C_{12}$ -ジカルボン酸及び $C_5 \sim C_8$ -シクロアルカンジカルボン酸から選ばれる少なくとも1種のジカルボン酸、

0～50重量%の炭素原子数4～10のジアミン、

0～50重量%の $C_2 \sim C_{12}$ -ジニトリル、及び

0～50重量%の $C_5 \sim C_{12}$ -アミノ酸又は対応するラクトン、

を、個々の重量%の合計が100重量%となるように混合した混合物を使用する請求項1～9のいずれかに記載の方法。

10

#### 【請求項11】

鎖延長、鎖分岐又はこれらの組合せを行う請求項1～10のいずれかに記載の方法。

#### 【発明の詳細な説明】

本発明は、アミノニトリルと水から高温、高圧条件でポリアミドを製造する新規な方法に関する。

US 2245129には、6-アミノカプロニトリル（"ACN"）及び水から、加えられた水の量の関数としての特定の温度プログラムで制御された150～300の範囲内の温度及び30バール以下の圧力で、ポリカプロラクタムをバッチ式の2工程で製造する方法が開示されている。この方法の不利な点は、カプロラクタムから製造されるポリカプロラクタムに比較して、反応時間が長い（1工程に20時間）、得られるポリカプロラクタムの粘度が低く、そして揮発性塩基（特に第1級酸アミド）の量が高いことである。

20

DE - C 3534817、US 4568736及びUS 4629776においては、US 2245129に記載の問題が、燐又は硫黄含有触媒の使用により一部解決されている。しかしながら、上記の方法で製造される全生成物中の揮発性塩基の量が、なお余りにも高く、ポリアミドを製造すること、末端カルボキシ基を減少させることが困難である。上記製造法による生成物のアミノ及びカルボキシ末端基の間の化学量論的不一致は、重合度が不十分であるため、及び反応（tempering）中の分子量の増加が遅いためである。さらに、触媒の完全除去が実際には不可能であり、そのため触媒を用いて製造された重合体の化学的、物理的挙動、例えば末端基の種類及び量又は紡糸中の切断挙動（snap-off）、に悪影響を与える。

30

EP - A 479306には、ACNと水からポリカプロラクタムを与える反応に関して、一旦200～260の反応温度に達した後アンモニアと水を減圧により連続的に除去し、同時に圧力を $14 \sim 20 \times 10^6$  Pa（14～24バール）に保持して、水を連続的に添加する方法が提案されている。

EP - A 65291には、ジニトリルとジアミンからナイロン-66を連続的に製造する方法が記載されている。分子量の構築は重縮合により起こる。

ACNの重合中に存在するカプロラクタムは、中間体としては製造されない。従って、これらの反応は異なっているので、EP - A 65291の方法は、前記問題に当てはまらない。

本発明の目的は、アミノニトリルから、反応剤、特に酸アミド基の加水分解を改良することにより、従って高いカルボキシル末端基含有量で、ポリアミドを製造する方法を提供することにある。重合中の分子量の増加及び生成物の反応性（temperability）は従来法に比較して上記のように改良される。

40

本発明者等は、上記目的が、少なくとも1種のアミノニトリルを水と反応させることによりポリアミドを製造する方法において、

（1）少なくとも1種のアミノニトリルと水とを、1：1～1：30の範囲のモル比で、100～360の温度、 $6 \sim 12 \times 10^6$  Paの圧力で反応させて、反応混合物を得る工程、

（2）反応混合物を150～400の温度、工程（1）の時より下廻る圧力にて更に反応させ、その際、温度と圧力を選択して、第1ガス相、及び第1液体、又は第1固体相、

50

又は第1固体及び第1液体相の混合物を得、そして第1ガス相を第1液体又は第1固体相から、又は第1液体及び第1固体相の混合物から分離する工程、及び

(3) 第1液体又は第1固体相又は第1液体と第1固体相の混合物を、 $100 \sim 400$ の温度、 $0.1 \sim 30 \times 10^6$  Paの圧力下に、水を含むガス状又は液体の相と混合して、生成物混合物を得る工程

を含む方法により達成されることを見出した。

更に本発明は、少なくとも1種のアミノニトリルを水と反応させることによりポリアミドを製造する方法において、

(1) 少なくとも1種のアミノニトリルと水とを、 $1:1 \sim 1:30$ の範囲のモル比で、 $100 \sim 360$ の温度、 $6 \sim 12 \times 10^6$  Paの圧力で反応させて、反応混合物を得る工程、

10

(2) 反応混合物を $150 \sim 400$ の温度、工程(1)の時より下廻る圧力にて更に反応させ、その際、温度と圧力を選択して、第1ガス相、及び第1液体、又は第1固体相、又は第1固体及び第1液体相の混合物を得、そして第1ガス相を第1液体又は第1固体相から、又は第1液体及び第1固体相の混合物から分離する工程、

(3) 第1液体又は第1固体相又は第1液体と第1固体相の混合物を、 $150 \sim 400$ の温度、 $0.1 \sim 30 \times 10^6$  Paの圧力下に、水を含むガス状又は液体の相と混合して、生成物混合物を得る工程、及び

(4) 生成物混合物を $200 \sim 350$ の温度、工程(3)の時より下廻る圧力にて反応させ、その際、温度と圧力を選択して、それぞれポリアミドを含む、水及びアンモニア含有第2ガス相(第2の水-及びアンモニア-含有ガス相)、及び第2液体又は第2固体相、又は第2液体及び第2固体相の混合物を得る工程、

20

を含む方法を提供する。

本発明はさらにまた、少なくとも1種のアミノニトリルを水と反応させることによりポリアミドを製造する方法において、

(1) 少なくとも1種のアミノニトリルと水とを、 $1:1 \sim 1:30$ の範囲のモル比で、 $100 \sim 360$ の温度、 $6 \sim 12 \times 10^6$  Paの圧力で反応させて、反応混合物を得る工程、

(2) 反応混合物を $150 \sim 400$ の温度、工程(1)の時より下廻る圧力にて更に反応させ、その際、温度と圧力を選択して、第1ガス相、及び第1液体、又は第1固体相、又は第1固体及び第1液体相の混合物を得、そして第1ガス相を第1液体又は第1固体相から、又は第1液体及び第1固体相の混合物から分離する工程、及び

30

(4) 第1液体又は第1固体相又は第1液体及び第1固体相の混合物を $200 \sim 350$ の温度、工程(3)の時より下廻る圧力にて後縮合させ、その際、温度と圧力を選択して、それぞれポリアミドを含む、水及びアンモニア含有第2ガス相、及び第2液体又は第2固体相、又は第2液体及び第2固体相の混合物を得る工程、

を含む方法を提供する。

アミノニトリルは、概してどのようなアミノニトリルでも良い。即ち、少なくとも1個のアミノ基と少なくとも1個のニトリル基を有するものであればどのような化合物でもよい。  
- アミノニトリルが好ましく、特にアルキレン部分の炭素原子数が $4 \sim 12$ 、更に $4 \sim 9$ の - アミノニトリル、或いは炭素原子数 $8 \sim 13$ のアミノアルキルアリアルニトリルが好ましい。アミノアルキルアリアルニトリルは、芳香族基とアミノ基及びニトリル基との間に炭素原子数が少なくとも1個のアルキル・スペーサーを有するものが好ましい。特に、アミノ基とニトリル基を相互の関係で1, 4位にあるものが好ましい。

40

- アミノニトリルとしては、アルキレン部分( $-CH_2-$ )の炭素原子数を $4 \sim 12$ 、更に好ましくは炭素原子数 $4 \sim 9$ 含むものが好ましく、例えば、6-アミノ-1-シアノペンタン(6-アミノカプロニトリル)、7-アミノ-1-シアノヘキサン、8-アミノ-1-シアノヘプタン、9-アミノ-1-シアノオクタン、10-アミノ-1-シアノナン、特に6-アミノカプロニトリルを挙げることができる。

6-アミノカプロニトリルは、通常、公知の方法、例えばDE-A 836938、DE-

50

A 8 4 8 6 5 4 又は U S - A 5 1 5 1 5 4 3 に記載の方法に従って、アジポニトリルを水素化することにより得られる。

勿論、複数のアミノニトリル、又はアミノニトリルと他のコモノマー（例、カプロラクタム）との混合物、又は下記に規定する混合物を使用することもできる。

特に好ましい態様では、共重合アミドを製造する場合に、純粋な 6 - アミノカプロニトリルの代わりに下記の混合物：

50 ~ 99 . 99 重量%、好ましくは 80 ~ 90 重量%の 6 - アミノカプロニトリル、  
0 . 01 ~ 50 重量%、好ましくは 1 ~ 30 重量%の、脂肪族  $C_4 \sim C_{10}$  - ジカルボン酸、芳香族  $C_8 \sim C_{12}$  - ジカルボン酸及び  $C_5 \sim C_8$  - シクロアルカンジカルボン酸から選ばれる少なくとも 1 種のジカルボン酸、

0 ~ 50 重量%、好ましくは 0 . 1 ~ 30 重量%の炭素原子数 4 ~ 10 を有する、  
ジアミン、

0 ~ 50 重量%、好ましくは 0 ~ 30 重量%の、 $C_2 \sim C_{12}$  - ジニトリル、及び  
0 ~ 50 重量%、好ましくは 0 ~ 30 重量%の、 $C_5 \sim C_{12}$  - アミノ酸又は対応するラクトン、

を、個々の重量%の合計が 100 重量%となるように混合した混合物を使用することである。

好適なジカルボン酸としては、脂肪族  $C_4 \sim C_{10}$  - 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、特にアジピン酸；芳香族  $C_8 \sim C_{12}$  - ジカルボン酸、例えばテレフタル酸；及びさらに  $C_5 \sim C_8$  - シクロアルケンジカルボン酸、例えばシクロヘキサレンジカルボン酸を挙げることができる。

炭素原子数 4 ~ 10 を有する、 $C_2 \sim C_{12}$  - ジニトリルとしては、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、好ましくはヘキサメチレンジアミンを挙げることができる。

さらに、上記ジカルボン酸及びジアミンの塩、特に 6:6 塩として知られるアジピン酸及びヘキサメチレンジアミンの塩を使用することも好ましい。

$C_2 \sim C_{12}$  - ジニトリルとして、脂肪族ニトリル、例えば 1, 4 - ジシアノブタン（アジポニトリル）、1, 5 - ジシアノペンタン、1, 6 - ジシアノヘキサン、1, 7 - ジシアノヘプタン、1, 8 - ジシアノオクタン、1, 9 - ジシアノノナン、1, 10 - ジシアノデカン、特にアジポニトリルを使用することが好ましい。

所望により、分岐アルキル又はアリール又はアルキルアリールから誘導されるジアミン、ジニトリル及びアミノニトリルを使用することもできる。

$C_5 \sim C_{12}$  - アミノ酸としては、5 - アミノペンタン酸、6 - アミノヘキサン酸、7 - アミノヘプタン酸、8 - アミノオクタン酸、9 - アミノノナン酸、10 - アミノデカン酸、11 - アミノウンデカン酸又は 12 - アミノドデカン酸、好ましくは 6 - アミノヘキサン酸を使用することができる。

本発明によれば、第 1 工程（工程 1）では、アミノニトリルを水と共に、約 100 ~ 約 360 °C、好ましくは約 200 ~ 約 350 °C、特に約 250 ~ 約 300 °C の温度に加熱し、約 0 . 1 ~ 約  $3.5 \times 10^6$  Pa、好ましくは約 4 ~ 約  $3.0 \times 10^6$  Pa、特に約 6 ~ 約  $1.2 \times 10^6$  Pa の圧力に設定する。この工程では、圧力及び温度を、液体又は固体相、及び液体又は固体相の混合物、及びガス（状）相が得られるように相互に関連して調節すればよい。

本発明によれば、水は、アミノニトリルと水とのモル比が 1 : 1 ~ 1 : 30、好ましくは 1 : 2 ~ 1 : 10、特に 1 : 2 ~ 1 : 4 の範囲で使用され、アミノアルキルに対して水を過剰に使用することが好ましい。

この態様においては、液体又は固体相、又は液体及び固体相の混合物は、反応混合物に相当し、一方ガス相は分離される。この工程の一部として、ガス相を、直ぐに液体又は固体相、又は液体及び固体相の混合物から分離することができ、或いはこの工程内での合成混

10

20

30

40

50

合物の形成を、2相形態：液体／ガス、固体／ガス、又は液体－固体／ガスにて存在することができる。勿論、圧力と温度を、合成混合物が単一の固体又は液体相として存在するように相互に関連させて調節することもできる。

ガス相の除去は、攪拌若しくは非攪拌の分離容器又は分離組容器、及び蒸発装置の使用により、例えば、循環エバポレータ又は薄層エバポレータ（例、フィルム押出機）により、又は拡大した相界面を保証する環状ディスク反応器により行うことができる。場合により、合成混合物の再循環又はループ反応器の使用により、相界面を拡大することが必要である。さらにまた、ガス相の除去を、水蒸気又は不活性ガスを液体相に加えることにより、促進することができる。

圧力は、アンモニアの平衡蒸気圧より小さく、しかし設定温度での他の成分の平衡蒸気圧よりは大きくなるように、予め選択された温度に調節されることが好ましい。この方法は、アンモニアの除去に特に有利に働き、従って酸アミド基の加水分解速度を上昇させることができる。

工程1は、攪拌容器、流れパイプ、又は組容器を用いて行うことができる。2相の手順は、容器又は反応搭を用いて行われることが好ましく、一方、単一液体相を包含する手順は、充填流れチューブを用いて行うことが好ましい。第1手順の工程における、選択的に充填されたチューブ束反応器の使用は、同様に可能であり、そして特に2相の手順にとっては有利であり、その熱の移動を改善し、反応剤の軸方向の逆混合を減少させる。

充填素子は、狭い滞留時間分布を保証し且つ逆混合を制限するために、例えば、ラッシュヒリング（Raschig rings）又はスルツァー混合素子（Sulzer mixing element）が使用できる。

更に好ましい態様において、第1工程の反応器は、下方流れの規制を受け、その際、その反応器は、反応剤の逆混合を制限する充填素子がさらに装備されていることが好ましい。結果として、反応器に入った直後に優先的に反応器で遊離したアンモニアガスは、最も直接的な経路により反応器の頂上のガス相に達する。このため、ガス発泡又は対流を遡ることにより、反応器の別の経路の流れ分布にもたらされる妨害が、最小となる。

第1工程の合成混合物の滞留時間に関して、いかなる限定もない。しかしながら、一般に約10分～約10時間、好ましくは約30分～約6時間の範囲内に設定される。

工程1において、ニトリル基の転化の程度に関してもいかなる限定もないが、経済的理由から、特に工程1でのニトリル基の転化率は、使用したアミノニトリルのモル数に対して、一般に約70モル％以上、好ましくは約95モル％以上、特に約97～約99モル％の範囲内とされる。

ニトリル基の転化率は、通常IR分光法（波数2247でのCN伸縮振動）、NMR又はHPLC、好ましくはIR分光法により決定される。

更に好ましい態様において、アミノニトリル／水混合物は、熱交換機により連続的に加熱され、このように加熱された混合物は、同じ温度に加熱された反応器に、好ましくは所望により逆混合を防止するためのシュルツ混合素子等の内部装置を包含しても良いチューブに導入される。勿論、アミノニトリル及び水も、別に加熱することができる。そして本発明は、酸素含有燐化合物、特に燐酸、亜燐酸及び次亜燐酸、及びアルカリ金属及びアルカリ土類金属塩及びアンモニウム塩、例えば $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_3$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ 、 $\text{K}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{KH}_2\text{PO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{HPO}_3$ 、 $\text{KH}_2\text{PO}_2$ の存在下に反応を行うことを除外するものではなく、そして各場合、アミノニトリルの燐化合物に対するモル比が、0.01：1～1：1の範囲、好ましくは0.01：1～0.1：1の範囲から選択される。

また本発明は、転化率、特にニトリル基の転化率を大きくするために不均一触媒として、公知の金属酸化物、例えば、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、酸化ランタン、酸化マグネシウム等、好ましくは酸化チタンを使用することを除外するものではない。上述の金属酸化物は工程4では使用されないが、工程1～3（好ましくは工程1）で使用することができる。

本発明によれば、第1工程で得られた反応混合物を更に工程2において、約150～約4

10

20

30

40

50

00 の温度、好ましくは約220～約350 の温度、特に約250～290 の温度、工程1の時より下廻る圧力にて反応させる。工程2の圧力は、工程1の時より下廻り、少なくとも約 $0.5 \times 10^6$  Paの圧力であり、一般に約 $0.05 \sim 4.5 \times 10^6$  Paの範囲内、好ましくは約 $0.5 \sim 1.5 \times 10^6$  Paの範囲内、特に一般に約 $0.5 \sim 5 \times 10^6$  Paの範囲内である。

工程2において、温度と圧力を選択して、第1ガス相、及び第1液体、又は第1固体相、又は第1液体及び第1固体相の混合物を得、そして第1ガス相を第1液体又は第1固体相から、又は第1液体及び第1固体相の混合物から分離する。

第1ガス相は実質的にアンモニアガスと水とから構成されるもので、一般に蒸留装置（例、蒸留塔）で連続的に除去される。この蒸留中に共に除去されたどのような留出物の有機成分（主に未転化のアミノニトリル）も、全体が、或いは部分的に工程1及び/又は2に再循環される得る。

10

工程2における反応混合物の滞留時間は、いかなる限定も受けないが、しかし一般に約10分～約5時間、好ましくは約15分～約4時間の範囲内である。

第1及び第2工程間の製品ラインは、所望により、制御膨張した反応混合物をガス相に促進する充填素子、例えばラッシュヒリング又はスルツァー混合素子を含む。

工程3では、第1液体又は第1固体相、又は第1液体及び第1固体相の混合物を、水を含むガス又は液体相、好ましくは水又は水蒸気と予備混合する。これは連続的に行うことが好ましい。添加される水の量（液体として）は、好ましくは第1液体又は第1固体相1 kg、又は第1液体及び第1固体相の混合物1 kgに対して、約50～約1500 ml、更に好ましくは約100～約500 mlの範囲である。この水の添加は、まず工程2で起こる水の損失を補償し、そして合成混合物中の酸アミド基の加水分解を促進する。これにより、本発明の別の優位性をもたらす。即ち、工程1で使用された出発物質の混合物を少し過剰の水のみと共に使用することができる。

20

水含有ガス又は液体相は、工程3に導入される前に熱交換機により加熱され、その後第1液体又は第1固体相、又は第1固体及び第1液体相の混合物と混合される。反応器は、所望により組成の混合を促進する混合素子を装備していてもよい。

工程3は、150～400 の温度、 $0.1 \sim 3.0 \times 10^6$  Paの圧力下で行われる。

圧力と温度は、生成物混合物が単一の液体又は固体相として存在するように相互に調節される。別の態様では、圧力と温度は、第1液体又は第1固体相又は第1固体及び第1液体相の混合物及び更にガス相が得られるように選択される。この態様では、第1液体又は第1固体相又は第1液体と第1固体相の混合物は生成物混合物に相当し、一方ガス相は分離される。この工程の一部として、ガス相を、液体又は固体相から、又は固体及び液体相の混合物から直ぐに分離することができ、或いはこの工程内での合成混合物の形成が2相形態：液体/ガス、固体/ガス、又は液体-固体/ガスにて存在することができる。

30

圧力を予め選択された温度に調節することにより、圧力をアンモニアの平衡蒸気圧より小さく、しかしその温度で他の成分の平衡蒸気圧より大きくなるようにすることができる。これは、アンモニアの除去に特に有利に作用し得るので、酸アミド基の加水分解を促進することができる。

この工程で使用することができる装置/反応器は、前述の工程1のものと同一である。

40

好ましい態様において、2相の手順は反応器を下方流れに曝すことにより行われ、この場合この反応器は反応剤の軸方向の逆混合を制限する充填素子を更に装備していることが好ましい。結果として、反応器に入った直後に優先的に反応器で遊離したアンモニアガスは、最も直接的な経路により反応器の頂上のガス相に達する。このため、ガス発泡又は対流を遡ることにより、反応器の別の経路の流れ分布にもたらされる妨害が、最小となる。

この工程の滞留時間は、同様にいかなる限定を受けるものではないが、経済的理由により、一般に約10分～約3時間の範囲、好ましくは約20分～約90分の範囲である。

工程3で得られる生成物混合物は、下記のように更に進行させることができる。

好ましい態様において、工程3の生成物混合物は約200～約350、好ましくは約220～約300、特に約250～約270 の範囲の温度で工程4の後縮合を受ける。

50

工程４は、工程（３）の時より下廻る圧力、好ましくは約 $5 \sim 1000 \times 10^3 \text{ Pa}$ 、特に約 $10 \sim 300 \times 10^3 \text{ Pa}$ の圧力にて行われる。これに関連して、温度及び圧力は選択され、それぞれポリアミドを含む、第２ガス相及び第２液体又は第２固体相、又は第２液体及び第２固体相の混合物が得られる。

工程４の後縮合は、ポリアミドの比粘度（ $25$  の温度、 $96$  重量％硫酸 $100 \text{ ml}$  に対して $1 \text{ g}$  の濃度の条件で測定）が約 $1.6 \sim 3.5$  の範囲となるように行うことが好ましい。

好ましい態様では、液体相中に存在するいかなる水も、窒素等の不活性ガスにより放出することができる。

工程４の反応混合物の滞留時間は、特に所望の比粘度、温度、圧力及び工程３で加えられる水の量に依存して変わる。 10

工程３が、単一相の規制により作動する場合、工程３と工程４の間の製品ラインは、所望により、ガス相の反応混合物の制御膨張をもたらす充填素子、例えばラッシヒリング又はスルツァー混合素子を含むことができる。

本発明の更に好ましい態様では、工程３は省いても良く、そしてポリアミドを工程（１）、（２）及び（４）を行うことにより製造する。

この変法は、下記のように行うことが好ましい。

工程１において、少なくとも１種のアミノアルキルニトリルを過剰の水と共に、約 $250 \sim 350$  、さらに好ましくは約 $270 \sim 300$  の温度、そして約 $4 \sim 30 \times 10^6 \text{ Pa}$ 、好ましくは $6 \sim 30 \times 10^6 \text{ Pa}$ 、特に約 $7 \sim 13 \times 10^6 \text{ Pa}$ 、とりわけ約 $8 \sim 12 \times 10^6 \text{ Pa}$ において加熱する。その際、温度と圧力を、合成混合物が単一の液体相として存在し、且つニトリル基の転化率が使用されたアミノアルキルニトリルのモル数に対して $95$  モル％以上、更に好ましくは $97 \sim 99$  モル％となるように、相互に調節され、反応混合物を得る。 20

反応混合物は、工程２において、好ましくは約 $220 \sim 300$  の温度、さらに好ましくは約 $250 \sim 270$  の温度、好ましくは約 $1 \sim 7 \times 10^6 \text{ Pa}$ 、さらに好ましくは約 $1 \sim 4 \times 10^6 \text{ Pa}$  の範囲内の圧力にて処理される。工程２の圧力は、工程１の時より下廻り、少なくとも約 $0.5 \times 10^6 \text{ Pa}$  の圧力である。同時に、得られた第１ガス相は第１液体相から分離される。

工程２で得られる第１液体相は、工程３で好ましくは約 $220 \sim 300$  の温度、さらに好ましくは約 $250 \sim 270$  の温度、及び好ましくは約 $10 \sim 300 \times 10^3 \text{ Pa}$ 、さらに好ましくはほぼ大気圧で処理される。得られた水及びアンモニア含有ガス相は第２液体相から分離される。この工程の中で、得られたポリアミドの比粘度（前記定義のように測定）を、温度及び滞留時間を選択することにより約 $1.6 \sim 3.5$  の範囲内の所望の値に調節する。 30

得られた第２液体相を、その後排出し、所望により後処理をする。

上述の方法、即ち、工程（１）～（３）、又は（１）、（２）及び（４）、又は（１）～（４）の本発明の手順は、バッチ式で、即ち単一の反応器で連続して、或いは続けて、即ち連続した反応器で、行うことができる。勿論、例えば工程（１）及び（２）を連続して、そして残りの工程（３）をバッチ式で行うことも可能である。 40

本発明の更に好ましい態様では、各工程で得られる少なくとも１つのガス相を少なくとも１つの前の工程に再循環することもできる。

工程１、又は工程３、又は工程１および３の両方での温度及び圧力を、液体又は固体相又は液体と固体相との混合物、及びガス相を得、そしてガス相を分離するように選択することが好ましい。

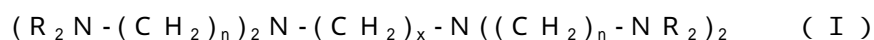
さらにまた、本発明の方法に関連して、鎖の延長、又は枝分かれ、又はこれらの組合せを行うことも可能である。このために、当業者に公知の重合体枝分かれ剤、鎖延長剤を個々の工程で添加される。これらの物質は工程３又は４で添加されることが好ましい。

使用できる物質は：架橋剤としての３官能アミン又はカルボン酸である。少なくとも３官能のアミン又はカルボン酸の適当な例は、EP-A-0345648に記載されている。 50



少なくとも3官能のアミンは、カルボン酸基と反応し得る少なくとも3個のアミノ基を有する。これらはカルボン酸は持たないことが好ましい。少なくとも3官能のカルボン酸は、アミンと反応することができ、且つ例えばエステルなどのようなその誘導体の形で存在しても良い少なくとも3個のカルボキシル基を有する。カルボン酸は、カルボン酸基と反応し得るアミノ基を含んでいないことが好ましい。好適なカルボン酸の例としては、トリメシン酸、三量化脂肪酸（例えばオレイン酸から製造され、炭素原子数50～60のもの）、ナフタレン多価カルボン酸（例、ナフタレン-1,3,5,7-テトラカルボン酸）を挙げることができる。カルボン酸は規定した有機化合物が好ましく、高分子化合物は好ましくない。

少なくとも3個のアミノ基を有するアミンの例としては、ニトリロトリアルキルアミン（特に、ニトリロトリエタンアミン）、ジアルキレントリアミン（特に、ジエレントリアミン）、トリアルキレンテトラアミン及びテトラアルキレンペンタアミンを挙げることができ、アルキレン部分はエチレン部分であることが好ましい。更に、デンドリマー（dendrimer）をアミンとして使用することができる。デンドリマーは一般式（I）を有することが好ましい。



式中、RがH又は $-(CH_2)_n-NR^1_2$ を表し、

この $R^1$ がH又は $-(CH_2)_n-NR^2_2$ を表し、

この $R^2$ がH又は $-(CH_2)_n-NR^3_2$ を表し、

この $R^3$ がH又は $-(CH_2)_n-NH_2$ を表し、

nが2～6の整数を表し、そして

xが2～14の整数を表す。

nが3又は4であることが好ましく、特に3が好ましく、そしてxが一般に2～6の整数であり、2～4が好ましく、特に2が好ましい。基Rが、相互に異なる上記の意味を表し、好ましくはRがH又は $-(CH_2)_n-NH_2$ を表す。

好適なカルボン酸は、一般に3～10個のカルボン酸基、好ましくは3又は4個のカルボン酸基を有するものである。芳香族核及び/又はヘテロシクル核を有するカルボン酸が好ましい。その例としては、ベンジル、ナフチル、アントラセン、ピフェニル、トリフェニル、或いはピリジン、ビピリジン、ピロール、インドール、フラン、チオフェン、プリン、キノリン、フェナントレン、ポルフィリン、フタロシアニン、ナフタロ-シアニン等のヘテロシクル核（複素環）を挙げることができる。好ましくは、3,5,3',5'-ビフェニル-テトラカルボン酸、フタロシアニン、ナフタロシアニン、3,5,3',5'-ビフェニルテトラカルボン酸、1,3,5,7-ナフタレントトラカルボン酸、2,4,6-ピリジントリカルボン酸、3,5,3',5'-ビピリジルテトラカルボン酸、3,5,3',5'-ベンゾフェノントトラカルボン酸、1,3,6,8-アクリジントトラカルボン酸であり、特に1,3,5-ベンゼントリカルボン酸（トリメシック酸）及び1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸が好ましい。このような化合物は、商品として入手可能であるか、DE-A-4312182に記載の方法で製造することができる。オルト-置換芳香族化合物を使用する場合、適当な反応温度を選択することによりイミド形成を好ましく防止できる。

これらの物質は、少なくとも3官能、好ましくは少なくとも4官能である。官能基の数は一般に3～16であり、好ましくは4～10、特に4～8が好ましい。本発明の方法は、少なくとも3官能のアミン又は少なくとも3官能のカルボン酸のいずれかをを用いて行われるが、このようなアミンとカルボン酸の混合物は使用されない。しかしながら、3官能のカルボン酸中に少量の少なくとも3官能のアミンを存在させても良く、逆も同様である。上記物質は、一般にポリアミド1g当たり1～50マイクロモル（ $\mu\text{mol}$ ）、好ましくは1～35マイクロモル、特に1～20マイクロモルの量で存在する。上記物質は、一般にポリアミド1g当たり3～150の当量マイクロモル、好ましくは5～100の当量マイクロモル、特に10～70の当量マイクロモルの量で存在する。当量は、官能アミノ基又はカルボキシル基の数に基づくものである。

10

20

30

40

50

鎖延長剤としての2官能カルボン酸又は2官能アミン：これらは、アミノ基と反応することができる2個のカルボン酸基又はカルボン酸基と反応することができる2個のアミノ基を有する。カルボン酸基及びアミノ基と同様に、2官能のカルボン酸又はアミンは、アミノ基又はカルボン酸基と反応し得る官能基を更に含むものではない。これらは、いかなる官能基も含まないことが好ましい。好適な2官能アミンの例としては、2官能カルボン酸と塩を形成するものである。それらの例としては、直鎖状の脂肪族で、例えばC<sub>1-14</sub>-アルキレンジアミン、好ましくはC<sub>2-6</sub>-アルキレンジアミン（例、ヘキシレンジアミン）を挙げることができる。脂環式でも良い。例えば、イソホロンジアミン、ジシシカン（dicycycan）、ラロミン（laromine）を挙げることができる。分岐脂肪族ジアミンも同様に使用することができ、例えばVestamin TMD（トリメチルヘキサメチレンジアミン、Huls A 10 G社製）を挙げることができる。更にジアミンは、芳香族-脂肪族でも良く、例えばn-キシレンジアミンを使用することもできる。全てのアミンは、それぞれC<sub>1-14</sub>-アルキル、好ましくはC<sub>1-12</sub>-アルキルの基が、炭素骨格上で置換することができる。

2官能カルボン酸としては、例えば2官能アミンと塩を形成するものである。それらは、直鎖状ジカルボン酸で、C<sub>4-20</sub>-ジカルボン酸が好ましい。例えば、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、スベリン酸を挙げることができる。又芳香族でも良い。例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、二量化脂肪酸を挙げることができる。

2官能塩基の構成単位（c）は、ポリアミド1gに対して1～55マイクロモル（μm）、好ましくは1～30マイクロモル、特に1～15マイクロモルの量で使用することが好ましい 20。

本発明によれば、工程3で得られる生成物混合物、又は第2液体又は第2固体相、第2液体及び第2固体相の混合物（工程4から）（これらはそれぞれポリアミド、好ましくは重合体溶解物を含む）は、慣用法、例えばポンプにて反応器より排出される。次いで、得られたポリアミドは、たとえばDE-A4321683（3頁54行～4頁3行）に詳細に記載された慣用法に従い後処理される。

好ましい態様において、本発明に従って得られたナイロン-6における環状二量体の量は、ポリアミドをまずカプロラクタムの水溶液で抽出し、その後水で抽出し、及び/又はガス相抽出（例えば、EP-A284968に記載）に付すことにより更に低減することができる。この後処理で得られる低分子量成分、例えばカプロラクタム、直鎖状カプロラク 30  
タムオリゴマー及び環状カプロラクタムオリゴマーは、第1及び/又は第2及び/又は第3工程に再循環することができる。

出発単量体又は単量体混合物は、全ての工程、好ましくは第4工程で、慣用の添加剤及びフィラーと予備混合される。添加剤及びフィラーとしては、特に二酸化チタン（アナターゼ及び/又はルチル）、二酸化珪素及びタルク（talcum）等の顔料；脂肪族及び芳香族カルボン酸及びジカルボン酸（例、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等の鎖調整剤；塩化銅（I）及びハロゲン化アルキル金属等の安定剤；珪酸マグネシウム及びチッ化硼素等の核形成剤；亜リン酸等の触媒及び酸化防止剤を挙げることができ、これらを使用する単量体の対して一般に0.01～5重量%、好ましくは0.2～2重量%での範囲内で使用される。 40

本発明は、更に

（1）少なくとも1種のアミノニトリルを、100～360 の温度、0.1～35×10<sup>6</sup> Paの圧力で水と反応させて、反応混合物を得る工程、

（2）反応混合物を150～400 の温度、工程（1）の時より下廻る圧力にて更に反応させ、その際、温度と圧力を選択して、第1ガス相及び第1液体又は第1固体相又は第1固体及び第1液体相の混合物を得、そして第1ガス相を第1液体又は第1固体相から、又は第1液体及び第1固体相の混合物から分離する工程、及び

（3）第1液体又は第1固体相又は第1液体と第1固体相の混合物を、150～360 の温度、0.1～30×10<sup>6</sup> Paの圧力下に、水を含むガス又は液体の相と混合して、生成物混合物を得る工程

により得られるポリアミド；

(1) 少なくとも1種のアミノニトリルを、 $100 \sim 360$  の温度、 $0.1 \sim 35 \times 10^6$  Paの圧力で水と反応させて、反応混合物を得る工程、

(2) 反応混合物を $150 \sim 400$  の温度、工程(1)の時より下廻る圧力にて更に反応させ、その際、温度と圧力を選択して、第1ガス相及び第1液体又は第1固体相又は第1固体及び第1液体相の混合物を得、そして第1ガス相を第1液体又は第1固体相から、又は第1液体及び第1固体相の混合物から分離する工程、

(3) 第1液体又は第1固体相又は第1液体と第1固体相の混合物を、 $150 \sim 360$  の温度、 $0.1 \sim 30 \times 10^6$  Paの圧力下に、水を含むガス又は液体の相と混合して、生成物混合物を得る工程、及び

(4) 生成物混合物を更に $200 \sim 350$  の温度、工程(3)の時より下廻る圧力にて後縮合させ、その際、温度と圧力を選択して、それぞれポリアミドを含む、水及びアンモニア含有第2ガス相、及び第2液体又は第2固体相、又は第2液体及び第2固体相の混合物を得る工程、

により得られるポリアミド；及び

(1) 少なくとも1種のアミノニトリルを、 $100 \sim 360$  の温度、 $0.1 \sim 35 \times 10^6$  Paの圧力で水と反応させて、反応混合物を得る工程、

(2) 反応混合物を $150 \sim 400$  の温度、工程(1)の時より下廻る圧力にて更に反応させ、その際、温度と圧力を選択して、第1ガス相及び第1液体又は第1固体相又は第1固体及び第1液体相の混合物を得、そして第1ガス相を第1液体又は第1固体相から、又は第1液体及び第1固体相の混合物から分離する工程、及び

(4) 第1液体又は第1固体相又は第1液体及び第1固体相の混合物を更に $200 \sim 350$  の温度、工程(3)の時より下廻る圧力にて後縮合させ、その際、温度と圧力を選択して、それぞれポリアミドを含む、水及びアンモニア含有第2ガス相、及び第2液体又は第2固体相、又は第2液体及び第2固体相の混合物を得る工程、

により得られるポリアミドに関するものである。

本発明で得られるポリアミド、特にナイロン-6及びその共重合体は、繊維及び建築材料の製造に使用することができる。

#### 実施例

##### [実施例1]

この実施例により、ACNの反応を用いる本発明を説明する。

AEG(アミノ末端基)及びCEG(カルボキシル末端基)を、WO95/01389(6頁、35行~7頁、40行)に記載の方法に従って測定する。

揮発性塩基を、Parnas-Wagner法により、ポリアミドをHClで加水分解し、塩基をNaOHで遊離させ、その後Parnas法で遊離した塩基を水蒸気蒸留してHClを含むフラスコに移し、最後に過剰のHClをNaOHで逆滴定することにより測定する。受けフラスコで使用されたHClと逆滴定されたHClの差は揮発性塩基の量( $\text{mg}(\text{NH}_3/\text{kg})$ )を計算するために使用することができる。

ニトリル基転化率は、FTIR分光法により、 $2247\text{ cm}^{-1}$ の特徴的なCN基バンドにより測定した。

比粘度(RV)は、 $25$  の温度、 $96$  重量%硫酸 $100\text{ ml}$ に対して $1\text{ g}$ の濃度の条件で測定した。

一覧表にした全実験において、工程4の後縮合は、実験用オートクレーブでバッチ式で行った： $3$ 時間、 $250$  、 $10^5\text{ Pa}$ (1バール)。

その結果及び実験条件を表1に示す。

##### [実施例2]

工程1及び2の実験条件が下記の表に示されている。工程4での温度は $270$  、圧力が $10^5\text{ Pa}$ (1バール)そして滞留時間が $1.5$ 時間であった。

10

20

30

40

工程 1					工程 2				
ACN/ H <sub>2</sub> O [mol]	時間 [ 分 ]	T (°C)	P [bar]	ACN 転化率 [%]	時間 [ 分 ]	T [°C]	P [bar]	比較度	揮発性 塩基 [mg (NH <sub>3</sub> /kg)]
1:6	200	250	90	97	240	252	36	2.14	240

AEG: 65 ミリモル/kg

CEG: 55 ミリモル/kg

AEG/CEG = 1.18

表 1

工程 1				工程 2				工程 3				ポリアミド	
ACN:H <sub>2</sub> O [Molar]	RT [ 分 ]	T [°C]	P [bar]	RT [ 分 ]	T [°C]	P [bar]	WA [%]	P [bar]	T [°C]	RT [ 分 ]	比較度	CEG [ ミリ当量 /kg]	揮発性塩基 [mg (NH <sub>3</sub> ) /kg]
1:3	180	252	90	100	254	40	30	44	250	300	2.06	70.6	110
1:3	180	252	90	100	254	36	60	40	250	300	2.07	74.6	100
1:2	180	252	90	100	252	36.5	10	40	246	300	2.16	56.9	480
1:2	180	261	88	100	252	26	30	30	261	300	2.26	65.4	245
1:2	360	260	86	200	251	22	60	30	254	600	2.01	88.1	96
1:2	360	260	87	200	251	21	30	28	255	600	2.01	90	160

RT = 滞留時間

WA = 工程 1 の ACN/水混合物の送流に対する水の添加%

[ 比較例 1 ]

先行技術の US 5 1 0 9 1 0 4 の実施例 1 及び US 2 2 4 5 1 2 9 の実施例 1 に従って製造した生成物のパラメータを下記の表に示す。

10

20

30

40

	比較度	CEG [ミリ当量/kg]	揮発性塩基 [mg (NH <sub>3</sub> /kg)]
US 5 109 104	1.76	19	1910
US 2 245 129	1.82	10	3150

---

フロントページの続き

- (72)発明者 ケラー, ディーター  
ドイツ国、D 6 7 2 6 9、グリーンシュタット、ベルリナー、シュトラッセ、3
- (72)発明者 ビパー, ゲンター  
ドイツ国、D 6 7 0 9 8、パート、デュルクハイム、シュランゲンタラー、ヴェーク、10
- (72)発明者 ハルダー, ヴォルフガング  
ドイツ国、D 6 9 4 6 9、ヴァインハイム、ベルクヴァルトシュトラッセ、16
- (72)発明者 ルートヴィッヒ, アルフォンス  
ドイツ国、D 3 7 6 7 1、ヘクスター、ヴァイントールシュトラッセ、28
- (72)発明者 モールシュラット, ラルフ  
ドイツ国、D 6 8 7 2 3、シュヴェツィンゲン、シュテルンアレー、5

審査官 中島 庸子

(56)参考文献 特開平08-073588(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08G 69/00 - 69/50