

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(21) 출원번호	10-2000-7009507	(65) 공개번호	10-2001-0041382
(22) 출원일자	2000년08월26일	(43) 공개일자	2001년05월15일
번역문 제출일자	2000년08월26일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1999/001169	(87) 국제공개번호	WO 1999/43734
국제출원일자	1999년02월23일	국제공개일자	1999년09월02일

(30) 운선권주장 19808490.0 1998년02월27일 돌월(DE)

(73) 특허권자 바스프 악티엔게젤샤프트
동일 테-67056 루드비히sha페 칼-보쉬-스트라쎄 38

(72) 빨명자 모르슬라트, 랄프
독일데-68723슈베친겐스테르날레5

힐데프란트, 폴커
독일데-68169만하임암브루넨가르텐23

(74) 대리인 주성민
김영

심사관 : 김종섭

(54) 아미노카르복실산 화합물로부터의 폴리아미드의 제조 방법

요약

본 발명은 화학식 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_m-\text{C}(\text{O})\text{R}^1$ (여기서, R^1 은 OH , $\text{O}-\text{C}_{1-12}$ -알킬 또는 NR^2R^3 이고, R^2 및 R^3 은 서로 독립적으로 수소, C_{1-12} -알킬 또는 C_{5-8} -시클로알킬이며, m 은 3 내지 12의 정수임)의 아미노 카르복실산 화합물을 반응시킴으로

써 폴리아미드를 제조하는 방법에 관한 것이다. 아미노니트릴 및 그들의 가수분해 생성물과의 혼합물일 수 있는 상기 화합물을 임의로 물의 존재하에서, 반응 혼합물로부터 기계적인 제거를 허용하며 중합반응 중이나 후에 반응 혼합물로부터 제거되는 형태로서 사용되는 불균일 촉매로서의 금속 산화물 존재하에 승압 및 승온으로 액체상에서 반응시킨다.

색인어

아미노카르복실산 화합물, 폴리아미드, 중합 반응

명세서

본 발명은 아미노카르복실산 화합물로부터 폴리아미드를 제조하는 방법, 얻어진 폴리아미드 및 그의 용도에 관한 것이다.

폴리아미드는 카프로락탐 뿐만 아니라 특히 아미노카프로니트릴로부터도 제조될 수 있다.

US 제2,245,129호에는 첨가된 물의 양의 함수로서의 특정 온도 프로그램에 의해 제어되는, 온도 범위 150 °C 내지 300 °C 및 압력 30 바아 이하에서 아미노카프로니트릴 ("ACN") 및 물로부터 뱃치식 2 단계로 폴리카프로락탐을 제조하는 방법이 기재되어 있다. 카프로락탐으로부터 제조되는 폴리카프로락탐에 비해 상기 방법의 단점은 반응 시간이 길고 (제1 단계에서 20 시간), 얻어진 폴리카프로락탐의 점도가 낮으며, 휘발성 염기 (본질적으로 1차 산 아미드)의 수준이 높다는 것이다.

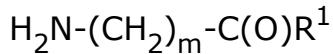
US 제4,568,736호는 인- 및 황-함유 촉매를 사용하여 US 제2,245,129호에 기재된 문제점을 부분적으로 해결하고 있다. 이러한 촉매의 사용은 US 제2,245,129호에 기재된 방법에서 공시 수득량이 낮은 것을 개선한다. 그러나, 이러한 방법으로 제조된 모든 생성물에서 휘발성 염기의 수준은 여전히 너무 높기 때문에, 폴리아미드를 제조하기 어렵고, 카르복실 말단기 수가 감소된다. 상기 방법의 생성물에서 아미노와 카르복실 말단기간의 화학량론이 불일치하여 조질화 (tempering)하는 동안에 중합반응의 정도가 불충분하고 분자량이 느리게 증가하게 된다.

또한, 촉매를 완전히 제거하는 것은 사실상 불가능하므로, 촉매를 사용하여 제조된 중합체의 화학 및 물리적 거동, 예를 들어 말단기의 유형 및 양 또는 방사하는 동안의 절단 (snap-off) 거동이 불리하게 작용한다.

본 발명의 목적은 상기 방법들의 단점이 없는 폴리아미드의 제조 방법을 제공하는 것이다. 본 방법은 높은 전환률로 폴리아미드를 제공할 것이고, 폴리아미드의 특성은 분리될 수 없는 추가 성분에 의해서 손상되지 않을 것이다.

본 발명자들은 상기 목적이 아미노니트릴 및 그들의 가수분해 생성물과의 혼합물일 수 있는 하기 화학식 I의 아미노카르복실산 화합물을 임의로 물의 존재하에서, 반응 혼합물로부터 기계적인 제거를 허용하며 중합반응 중이나 후에 반응 혼합물로부터 제거되는 형태로서 사용되는 불균일 촉매로서의 금속 산화물 존재하에 승압 및 승온으로 액체상에서 반응시키는 것을 포함하는 폴리아미드의 제조 방법에 의해 달성된다는 것을 알게 되었다.

화학식 I



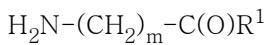
상기 식에서, R^1 은 OH , $\text{O}-\text{C}_{1-12}-$ 알킬 또는 NR^2R^3 이고, R^2 및 R^3 는 독립적으로 수소, $\text{C}_{1-12}-$ 알킬 또는 $\text{C}_{5-8}-$ 시클로알킬이며, m 은 3 내지 12의 정수이다.

본 방법에서, 사용된 아미노카르복실산 화합물 또는 혼합물은 선행 단계에서 아미노니트릴과 물의 완전 또는 불완전한 반응에 의해 얻을 수 있다. 중합하고자 하는 혼합물 중 아미노카르복실산 화합물(들)의 비율은 바람직하게 75 중량% 이상, 특히 바람직하게 95 중량% 이상이다.

아미노카르복실산 화합물, 또는 아미노카르복실산 화합물 및 아미노니트릴을 포함하는 혼합물의 반응은 더 빠르고 개선된 방법으로 폴리아미드를 제공한다는 것을 알게 되었다. 생성물 특성을 손상시키는 균일 촉매의 사용은 방지된다.

본 발명의 방법에 사용된 출발 물질은 아미노니트릴과의 혼합물일 수 있는 하기 화학식 I의 아미노카르복실산 화합물이다.

<화학식 I>



상기 식에서, R^1 은 OH, $\text{O}-\text{C}_{1-12}-$ 알킬 또는 NR^2R^3 이고, R^2 및 R^3 는 독립적으로 수소, $\text{C}_{1-12}-$ 알킬 또는 $\text{C}_{5-8}-$ 시클로알킬이며, m 은 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 또는 12이다.

특히 바람직한 아미노카르복실산 화합물은 R^1 이 OH, $\text{O}-\text{C}_{1-4}-$ 알킬, 예를 들어 $-\text{O}-$ 메틸, $-\text{O}-$ 에틸, $-\text{O}-\text{n-프로필}$, $-\text{O}-\text{i-프로필}$, $-\text{O}-\text{n-부틸}$, $-\text{O}-\text{sec-부틸}$, $-\text{O}-\text{tert-부틸}$ 및 NR^2R^3 , 예를 들어 $-\text{NH}_2$, $-\text{NHMe}$, $-\text{NHEt}$, $-\text{NMe}_2$ 및 $-\text{NET}_2$ 이고, m 은 5인 것이다.

매우 특히 바람직한 것에는 6-아미노카프로산, 메틸 6-아미노카프로에이트, 에틸 6-아미노카프로에이트, 6-아미노(N-메틸)카프로아미드, 6-아미노(N,N-디메틸)카프로아미드, 6-아미노(N-에틸)카프로아미드, 6-아미노(N,N-디에틸)-카프로아미드 및 6-아미노카프로아미드가 있다.

출발 물질은 시판되는 것이거나, 예를 들어 EP-A 제0 234 295호 및 문헌 [Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 17 (1978)9-16]에 기재된 바와 같이 제조될 수 있다.

사용된 아미노니트릴은 대체로 임의의 아미노니트릴, 즉 1 개 이상의 아미노기 및 1 개 이상의 니트릴 기를 갖는 임의의 화합물일 수 있다. ω -아미노니트릴, 특히 알킬렌 잔기의 탄소수가 4 내지 12, 더욱 바람직하게 4 내지 9인 ω -아미노알킬 니트릴, 또는 탄소수가 8 내지 13인 아미노알킬아릴 니트릴이 바람직하고, 바람직한 아미노알킬아릴 니트릴은 방향족 단위와 아미노 및 니트릴기 사이에 1 개 이상의 탄소 원자의 알킬 스페이서를 갖는 것이다. 특히 바람직한 아미노알킬아릴 니트릴은 아미노기 및 니트릴기를 서로에 대해 1,4 위치에 갖는 것이다.

사용된 ω -아미노알킬 니트릴은 바람직하게 알킬렌 잔기 ($-\text{CH}_2-$)의 탄소수가 바람직하게 4 내지 12, 더욱 바람직하게 4 내지 9인 선형 ω -아미노알킬 니트릴, 예를 들어 6-아미노-1-시아노펜탄, (6-아미노카프로니트릴), 7-아미노-1-시아노펜산, 8-아미노-1-시아노헵탄, 9-아미노-1-시아노옥탄, 10-아미노-1-시아노노난이며, 특히 바람직하게 6-아미노카프로니트릴이다.

6-아미노카프로니트릴은 공지된 방법, 예를 들어 DE-A 제836,938호, 동 제848,654호 또는 US 제5,151,543호에 기재된 방법을 따른 아디포니트릴의 수소화반응에 의해서 통상적으로 얻어진다. 다수의 아미노니트릴의 혼합물을 또한 사용할 수 있다.

불균일 촉매로 사용된 촉매는 공지된 금속 산화물, 예를 들어 산화지르코늄, 산화알루미늄, 산화마그네슘, 산화세륨, 산화란탄 및 바람직하게 이산화티타늄 뿐만 아니라 불균일 촉매를 위한 베타 제올라이트 및 시트상 규산염일 수 있다. 아나타제 다형의 이산화티타늄이 특히 바람직하다. 실리카겔, 제올라이트 및 루테늄, 구리 또는 플루오르화물과 같은 도핑제로 도핑된 금속 산화물이 상기 출발 물질의 반응을 명백하게 개선한다는 것을 또한 알게 되었다. 본 발명에 따라서, 불균일 촉매는 촉매로부터 중합체 용융물의, 예를 들어 체 또는 필터에 의한 기계적인 제거를 허용하는 거시적 형태이다. 본 발명은 압출물 또는 입자체 형태 또는 코팅된 총전물 및(또는) 내장물 형태의 촉매를 사용하는 것을 제안하고 있다.

또 다른 실시태양에서는, 아미노카르복실산 화합물을 상기 불균일 촉매의 존재하에서, 균일하게 용해된 산성 공촉매 또는 상이한 촉매 활성 화합물의 혼합물과 반응시킨다. 이 목적을 위한 바람직한 공촉매로는 산성 촉매, 예를 들어 상기 카르복실산, 테레프탈레이트산, 아디프산, 프로피온산 및 이소프탈산 또는 산소-함유 인화합물, 특히 인산, 아인산, 하이포아인산, 이들의 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 염 및 암모늄 염, 또는 산소-함유 황 화합물, 특히 황산 및 아황산이 있다.

베타 제올라이트 촉매, 시트상 규산염 촉매 또는 70 중량% 내지 100 중량%의 아나타제 및 0 중량% 내지 30 중량%의 금 홍석을 포함하는 이산화티타늄 촉매(여기서, 40 중량% 이하의 이산화티타늄은 산화텅스텐으로 대체될 수 있음)로부터 선택되는 브뢴스테드 산 촉매를 사용하는 것이 바람직하다. 이산화티타늄 촉매중의 아나타제의 비율은 가능한 높아야 한다. 순수한 아나타제 촉매를 사용하는 것이 바람직하다. 촉매는 바람직하게 0.1 ml/g 내지 5 ml/g, 특히 바람직하게 0.2 ml/g 내지 0.5 ml/g의 기공 부피를 갖는다. 평균 기공 직경은 바람직하게 0.005 μm 내지 0.1 μm , 특히 바람직하게 0.01 μm 내지

0.06 μm 의 범위이다. 점도가 높은 생성물을 사용한 경우, 평균 기공 직경은 커야만 한다. 절단 경도는 바람직하게 20 N 초과, 특히 바람직하게 25 N 초과이다. BET 표면적은 바람직하게 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 초과, 특히 바람직하게 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 초과이다. BET 표면적이 더 작을 경우, 적절한 촉매 활성을 보장하기 위해 적절하게 벌크 부피는 더 커야 한다. 특히 바람직한 촉매는 하기 특성을 갖는다: 아나타제 100 중량%; 기공 부피 0.3 ml/g; 평균 기공 직경 0.02 μm ; 절단 경도 32 N; BET 표면적 116 m^2/g , 또는 아나타제 84 중량%; 금홍석 16 중량%; 기공 부피 0.3 ml/g; 평균 기공 직경 0.03 μm ; 절단 경도 26 N; BET 표면적 46 m^2/g . 촉매는 예를 들어 데구싸 (Degussa), 핀티 (Finnnti) 또는 케미라 (Kemira)에서 시판되는 분말로부터 제조될 수 있다. 산화텅스텐을 사용할 경우, 40 중량% 이하, 바람직하게 30 중량% 이하, 특히 바람직하게 15 중량% 내지 25 중량%의 이산화티타늄이 산화텅스텐으로 대체된다. 촉매는 문헌 [Ertl, Knoezinger, Weitkamp: "Handbook of heterogeneous catalysis", VCH Weinheim, 1997, 98 쪽 이하]에 기재된 바와 같이 제조될 수 있다.

사용된 반응 용기는 반응 용액의 모든 부피 요소의 이용가능한 촉매 표면적을 극대화하는 방법에 의해 촉매 물질로 충전된다. 바람직한 경우, 반응 혼합물을 펌핑에 의해 재순환시켜 촉매 표면에서 반응물의 교환을 개선할 수 있다.

반응 혼합물을 고정층 촉매의 존재하에서 반응시킬 경우, 혼합물의 온도는 바람직하게 175 °C 내지 350 °C 범위내, 바람직하게 200 °C 내지 300 °C 범위내, 특히 바람직하게 230 °C 내지 270 °C 범위내이다. 액체-고체상 전이를 방지해야 하기 때문에 온도의 하한은 또한 중합 정도 및 용융물의 물함량에 좌우된다. 고정층 촉매가 없는 경우, 반응 혼합물의 온도는 200 °C 내지 350 °C 범위내, 바람직하게 220 °C 내지 300 °C 범위내, 특히 바람직하게 240 °C 내지 280 °C 범위내이다.

본 발명의 방법에서는, 언급된 화합물 또는 혼합물을 금속 산화물 촉매의 존재하에서 임의로 물과 반응시켜 폴리아미드를 형성한다.

본 방법의 실시태양은 사용된 반응물 및 촉매에 따르는 온도-시간 및 압력-시간 프로파일을 특징으로 한다. 압력 및 온도의 시간 의존성은 반응의 진행, 바람직한 분자량 분포, 또는 최종 생성물의 점도, 및 반응 혼합물로부터 제거되는 물의 양에 직접적으로 좌우된다.

공정 단계의 수 및 반응 혼합물의 물함량은 반응 혼합물의 조성 및 특히 아미드 및 니트릴기 함량에 좌우된다. 반응물이 아미드 및 니트릴기를 포함하지 않거나 반응 혼합물의 아미드 및 니트릴기의 함량이 적고, 출발 단량체를 기준으로 바람직하게 30 몰% 미만, 더욱 바람직하게 5 몰% 미만일 경우에는 1 단계 및 2 단계 실시태양이 바람직하다. 1 단계 실시태양은 아미노카프로산을 단독으로 반응시키고자 하는 경우에 특히 바람직하다. 아미노니트릴 및(또는) 아미드기 함유 혼합물을 반응시킬 경우, 3 단계 및 4 단계 실시태양이 특히 바람직하다.

1 단계 방법

1 단계 실시태양에서, 압력 및 온도는 바람직하게 반응 혼합물을 포함하는 액체상 및 분리될 수 있는 기체상을 얻는 방법으로 조절된다.

이어서, 바람직하게는 아미노카프로산 함량이 높은 혼합물의 축중합은 더 낮은 반응 온도를 사용할 수 있는 것을 제외하고는, 예를 들어 카프로락탐 중합반응에 사용되고 DE-A 제44 13 177호, 동 제14 95 198호, 동 제25 58 480호, EP-A 제0 020 946호 및 문헌 [Polymerization Processes, 424 내지 467 쪽, Interscience, New York, 1977 및 Handbuch der Technischen Polymerchemie, 546 내지 554 쪽, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1993]에 기재되어 있는, 공지된 연속적 또는 뱃치식 방법과 유사하게 수행될 수 있다. 반응 혼합물의 물함량은 특히 혼합물의 아미드 함량에 좌우된다.

아미노알칸산 및 특히 아미노카프로산을 배타적으로 사용할 경우, 반응물의 반응은 바람직하게 물 없이 수행한다.

다단계 방법

아미노카르복실산 화합물 및 아미노니트릴의 혼합물을 반응시키기 위해서, 본 발명 방법의 실시태양은 바람직하게 2, 3, 또는 4 단계인 것이다. 중합반응은 3 단계 이상에서 수행될 수 있고, 제1 단계는 불균일 촉매를 제외한 반응 혼합물이 단일 액체상으로 존재하는 승압하에서 수행되고 마지막 단계는 $0.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 내지 $10 \times 10^5 \text{ Pa}$ 범위의 압력하에서 후응축으로서 수행되고, 불균일 촉매가 어느 한 단계 또는 모든 단계에 존재하는 것이 가능하다. 아미드 및(또는) 니트릴기가 반응 혼합물에 존재할 경우에는 4 단계의 실시태양이 특히 바람직하다.

본 발명은

(1) 혼합물일 수 있는 아미노카르복실산 화합물을 베타 제올라이트 촉매, 시트상 규산염 촉매 또는 70 중량% 내지 100 중량%의 아나타제 및 0 중량% 내지 30 중량%의 금홍석을 포함하는 이산화티타늄 촉매(여기서, 40 중량% 이하의 이산화티타늄은 산화텅스텐으로 대체될 수 있음)로부터 선택되는 브뢴스테드 산 촉매로 충전될 수 있는 유동 파이프중 온도 175 °C 내지 300 °C 및 압력 0.1 내지 35×10^6 Pa에서 반응시켜 반응 혼합물을 얻는 단계,

(2) 제1 기체상 및 제1 액체 또는 제1 고체상 또는 제1 액체상과 제1 고체상의 혼합물(여기서, 제1 기체상은 제1 액체 또는 제1 고체상 또는 제1 액체상과 제1 고체상의 혼합물로부터 분리됨)을 얻도록 선택된, 온도 150 °C 내지 350 °C 및 1 단계의 압력보다 작은 압력에서 베타 제올라이트 촉매, 시트상 규산염 촉매 또는 70 중량% 내지 100 중량%의 아나타제 및 0 중량% 내지 30 중량%의 금홍석을 포함하는 이산화티타늄 촉매(여기서, 40 중량% 이하의 이산화티타늄은 산화텅스텐으로 대체될 수 있음)로부터 선택되는 브뢴스테드 산 촉매의 존재하에서 수행될 수 있는 반응으로서 반응 혼합물을 더 반응 시키는 단계, 및

(3) 온도 150 °C 내지 370 °C 및 압력 0.1 내지 30×10^6 Pa에서 제1 액체상 또는 제1 고체상 또는 제1 액체상과 제1 고체상의 혼합물을 물을 포함하는 기체 또는 액체상과 혼합하여 생성물 혼합물을 얻는 단계

를 포함하는, 혼합물일 수 있는 1종 이상의 아미노카르복실산 화합물을 반응시킴으로써 폴리아미드를 바람직하게 연속적으로 제조하는 방법을 제공한다.

상기 방법은 바람직하게

(4) (각각) 폴리아미드를 포함하는 제2 물-포함 및 가능하게는 암모니아-포함 기체상 및 제2 액체 또는 제2 고체상 또는 제2 액체상과 제2 고체상의 혼합물을 얻도록 선택된 온도 200 °C 내지 350 °C 및 3 단계 압력 미만의 압력에서 생성물 혼합물을 후응축하는 단계를 더 포함한다.

공정 단계들은 상기의 단계 (1), (2), (3) 및 (4), 단계 (1) 및 (4)를 합한 공정의 2 단계 실시태양, 단계 (1), (2) 및 (4)를 합한 공정의 3 단계 실시태양, 및 단계 (1) 내지 (4)를 합한 공정의 4 단계 실시태양에 상응한다.

상기 기재된 방법, 즉 단계 (1) 및 (4), 또는 (1), (2) 및 (4), 또는 (1) 내지 (4)의 발명에 따른 방법은 뱃치식, 즉 단일 반응 용기에서 순차적으로 또는 연속적으로 즉, 연속 반응 용기에서 동시에 진행될 수 있다. 물론 단계 (1) 및 (2)의 일부를 연속적으로 수행하고, 나머지를 뱃치식으로 수행할 수도 있다.

또한 폴리아미드 제조 방법의 다른 실시태양에서는, 아미노니트릴을 선행 단계에서 물과 완전하게 또는 불완전하게 반응시키고, 얻어진 생성물 혼합물을 상기한 단계 (1) 내지 (4)에서 더 반응시킨다.

아미노니트릴과 물을 반응시켜 아미노카프로산 화합물을 형성하는 본 발명의 반응은 임의의 바람직한 뱃치식 또는 연속적인 단계로 수행될 수 있다. 니트릴을 중합하거나 중합하지 않으면서 부분적인 가수분해를 달성하는 것이 목적이다. 적합한 실시태양에서, 반응 혼합물을 압력 용기에서 물과 혼합시켜 가열할 수 있다. 아미노니트릴 대 물의 몰비는 1:0.1 내지 1:10 범위내, 바람직하게 1:0.5 내지 1:6 범위내, 특히 바람직하게 1:1 내지 1:4 범위내여야 한다. 반응 동안의 온도는 150 °C 내지 300 °C 범위내, 바람직하게 200 °C 내지 280 °C 범위내, 특히 바람직하게 220 °C 내지 270 °C 범위내여야 한다. 반응 동안 온도를 일정하게 유지할 필요는 없지만, 예를 들어 단계적으로 변화되도록 할 수는 있다.

또 다른 가능한 실시태양에서, 아미노니트릴 및 비교적 적은 양의 물의 반응 혼합물을 반응 속도로 추가의 물과 더 혼합시킬 수 있다. 이러한 반연속적 방법은 자생적인 계 압력을 비교적 낮게 한다.

또한, 본 발명의 반응을 초대기압하의 연속 교반 탱크에서 수행할 수 있다. 상기 목적을 위해서, 반응 혼합물을 압력 제어 밸브를 통해 방출하면서 동시에 반응 혼합물을 교반 탱크에 연속적으로 계량첨가한다.

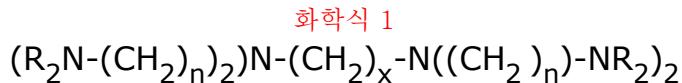
상기 모든 방법들은 촉매와 함께 및 촉매없이 수행될 수 있다. 촉매를 사용할 경우, 상기 기재된 브뢴스테드산 금속 산화물 촉매가 바람직하다.

얻어진 반응 생성물은 비율이 종종 방법 및 반응 조건 (물함량, 압력, 온도)의 함수로서 변화하는 폴리아미드 형성 단량체 및 올리고머의 혼합물이다. 니트릴기의 가수분해는 일반적으로 반응 온도가 높고, 반응 시간 또는 체류 시간이 길면 더욱 만족스럽게 진행된다는 것을 알게 되었다.

이어서 선행 단계에서 형성된 아미노니트릴, 아미노카르복스아미드, 아미노카르복실산 및 다른 화합물의 반응 혼합물을 상기 기재된 다단계 방법에서 폴리아미드로 변환시킬 수 있다. 이러한 반응에서, 아미노카프로산 화합물 또는 이들의 혼합물을 제1 단계에서 물과 반응시키고, 부분적으로 가수분해적으로 중합시키고, 다음 반응 단계에서 더 처리한다. 전체 방법은 3 또는 4 단계를 포함하고, 반응 혼합물은 제1 및 제3 단계에서 단일 액체상을 형성하며, 물을 포함하는 액체상을 제3 단계에 첨가하는 것이 바람직하다.

또한, 본 발명의 방법에 있어서 쇄연장 및 분지쇄화 또는 이들의 배합을 또한 수행할 수 있다. 이 목적을 위해서, 당업자에게 공지된 중합체 분지쇄화 또는 쇄연장 물질을 반응 혼합물에 첨가한다. 물질을 출발 혼합물 뿐만 아니라 후응축되는 반응 혼합물에 첨가할 수 있다. (혼합물로서도 사용될 수 있는) 유용한 물질은 분지제 또는 가교제로서의 삼관능가 아민 또는 카르복실산이다. 삼관능가 이상의 아민 또는 카르복실산의 적합한 예는 EP-A 제0 345 648호에 기재되어 있다. 삼관능가 이상의 아민은 카르복실산 기와 반응할 수 있는 3 개 이상의 아미노기를 갖는다. 이들은 바람직하게 어떠한 카르복실산 기도 갖지 않는다. 삼관능가 이상의 카르복실산은 아민과 반응할 수 있고 또한, 예를 들어 에스테르와 같은 유도체 형태로도 존재할 수 있는 3 개 이상의 카르복실산기를 갖는다. 카르복실산은 바람직하게 카르복실산기와 반응할 수 있는 어떠한 아미노기도 포함하지 않는다. 적합한 카르복실산의 예로는 트리메스산, 예를 들어 올레산으로부터 제조되며 탄소 원자수가 50 내지 60인 삼량체화된 지방산, 나프탈렌폴리카르복실산, 예를 들어 나프탈렌-1,3,5,7-테트라카르복실산이 있다. 카르복실산은 바람직하게 중합체 화합물이 아닌 유기 화합물로 한정된다.

3 개 이상의 아미노기를 갖는 아민의 예로는 니트릴로트리알킬아민, 특히 니트릴로트리에탄아민, 디알킬렌트리아민, 특히 디에틸렌트리아민, 알킬렌 잔기가 바람직하게 에틸렌 잔기인 트리알킬렌테트라아민 및 테트라알킬렌펜트아민이 있다. 또한 덴드리머 (dendrimer)를 아민으로 사용할 수 있다. 덴드리머는 바람직하게 하기 화학식 1로 표시된다.



상기 식에서,

R 은 H 또는 $-(CH_2)_n-NR^1$ 이고,

R^1 은 H 또는 $-(CH_2)_n-NR^2$ 이고,

R^2 은 H 또는 $-(CH_2)_n-NR^3$ 이고,

R^3 은 H 또는 $-(CH_2)_n-NH_2$ 이고,

n 은 2 내지 6의 정수이고,

x 는 2 내지 14의 정수이다.

바람직하게, n 은 3 또는 4, 특히 3이고, x 는 2 내지 6, 바람직하게 2 내지 4, 특히 2인 정수이다. 라디칼 R 은 또한 서로 독립적으로 상기 의미를 가질 수 있다. 바람직하게, R 은 수소 원자 또는 $-(CH_2)_n-NH_2$ 라디칼이다.

적합한 카르복실산은 3 개 내지 10 개, 바람직하게 3 개 또는 4 개의 카르복실산기를 갖는 것이다. 바람직한 카르복실산은 방향족 및(또는) 헤테로고리 핵을 갖는 것이다. 예로서는 벤질, 나프틸, 안트라센, 비페닐, 트리페닐 라디칼 또는 헤테로고리, 예를 들어 피리딘, 비피리딘, 피롤, 인돌, 푸란, 티오펜, 푸린, 퀴놀린, 페난트렌, 포르피린, 프탈로시아닌, 나프탈로시아닌이 있다. 바람직한 것은 3,5,3',5'-비페닐테트라카르복실산, 프탈로시아닌, 나프탈로시아닌, 3,5,3',5'-비페닐테트라카르복실산, 1,3,5,7-나프탈렌테트라카르복실산, 2,4,6-피리딘트리카르복실산, 3,5,3',5'-비피리딜테트라카르복실산,

3,5,3',5'-벤조페놀테트라카르복실산, 1,3,6,8-아크리딘테트라카르복실산, 특히 바람직하게 1,3,5-벤젠티리카르복실산(트리메스산) 및 1,2,4,5-벤젠티트라카르복실산이 있다. 이러한 화합물은 시판되는 것이거나 DE-A 제43 12 182호에 기재된 방법에 의해 제조될 수 있다. 오르토-치환 방향족 화합물을 사용할 경우, 적합한 반응 온도를 선택하여 이미드의 형성을 방지하는 것이 바람직하다.

이러한 물질은 삼관능가 이상, 바람직하게 사관능가 이상이다. 관능기의 수는 3 내지 16, 바람직하게 4 내지 10, 특히 바람직하게 4 내지 8일 수 있다. 본 발명의 방법은 삼관능가 이상의 아민 또는 삼관능가 이상의 카르복실산을 사용하여 수행되지만, 이러한 아민 또는 카르복실산의 혼합물을 사용하지는 않는다. 그러나, 적은 양의 삼관능가 이상의 아민은 삼관능가 카르복실산 중에 존재할 수 있고, 그 역도 성립한다.

이러한 물질은 폴리아미드의 g당 1 내지 50 μmol , 바람직하게 1 내지 35 μmol , 특히 바람직하게 1 내지 20 μmol 의 양으로 존재한다. 이 물질은 바람직하게 폴리아미드의 g당 3 내지 150 μmol 당량, 특히 바람직하게 5 내지 100 μmol 당량, 특히 10 내지 70 μmol 당량의 양으로 존재한다. 당량은 관능 아미노기 또는 카르복실산기의 수를 기준으로 한다.

이관능가 카르복실산 또는 이관능가 아민은 쇄연장제로서 사용된다. 이들은 아미노기와 반응할 수 있는 2 개의 카르복실산기, 또는 카르복실산과 반응할 수 있는 2 개의 아미노기를 갖는다. 이관능가 카르복실산 또는 아민은 카르복실산 기 또는 아미노기 외에 아미노기 또는 카르복실산기와 반응할 수 있는 어떤 또다른 관능기도 포함하지 않는다. 바람직하게, 이들은 어떤 또다른 관능기도 포함하지 않는다. 적합한 이관능가 아민의 예로는 이관능가 카르복실산과 염을 형성하는 것들이 있다. 이들은 선형 지방족 화합물, 예를 들어 C_{1-14} -알킬렌디아민, 바람직하게 C_{2-6} -알킬렌디아민, 예를 들어 헥실렌디아민이다. 이들은 또한 시클로지방족일 수 있다. 예로는 이소포론디아민, 디시시칸, 라로민이 있다. 분지형 지방족 디아민도 마찬가지로 사용가능하고, 그 예는 베스타민(Vestamine) TMD(훨스 아게(Huels AG)의 트리메틸헥사메틸렌-디아민)이다. 이들은 또한 디아민일 수 있다. 전체 아민은 각각 탄소골격이 C_{1-12} -알킬, 바람직하게 C_{1-14} -알킬인 라디칼로 치환될 수 있다.

이관능가 카르복실산은 예를 들어 이관능가 디아민과 염을 형성하는 것이다. 이들은 바람직하게 C_{4-20} -디카르복실산인 선형 지방족 디카르복실산일 수 있다. 예로는 아디프산, 아젤라산, 세바크산, 수베르산이 있다. 이들은 방향족일 수 있다. 예로는 이소프탈산, 테레프탈산, 나프탈렌디카르복실산은 물론 이합체화된 지방산이 있다.

이관능가 염기 구성 블록은 바람직하게 폴리아미드의 g당 1 내지 55 μmol , 특히 바람직하게 1 내지 30 μmol , 특히 1 내지 15 μmol 의 양으로 사용된다.

모든 단계에서 출발 혼합물 및 반응 혼합물은 사용된 폴리아미드-형성 단량체 및 아미노니트릴의 양을 기준으로 0.01 중량% 내지 5 중량%, 바람직하게 0.2 중량% 내지 3 중량% 범위의 지방족 및 방향족 카르복실 및 디카르복실산과 같은 쇄조절제 및 산소-함유 인화합물과 같은 촉매와 혼합될 수 있다. 적합한 쇄조절제는 예를 들어 프로파온산, 아세트산, 벤조산, 테레프탈산 및 트리아세톤디아민을 포함한다.

안료, 염료 및 안정제와 같은 첨가제 및 충전제는 일반적으로 펠릿화 전에, 바람직하게 제2, 제3 및 제4 단계에서 반응 혼합물에 첨가한다. 반응 또는 중합체 혼합물이 나머지 공정에서 고정층 촉매와 접촉하지 않을 경우에는 반드시 충전제 및 첨가제를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 하나 이상의 강화성 고무는 전체 조성물을 기준으로 0 중량% 내지 40 중량%, 바람직하게 1 중량% 내지 30 중량%의 양의 첨가제로서 조성물중에 존재할 수 있다.

예를 들어 폴리아미드 및(또는) 폴리아릴렌 에테르에 적합한 통상적인 강화제를 사용할 수 있다.

폴리아미드의 인성을 강화하는 고무는 일반적으로 두가지 본질적인 특징이 있다: 이들은 유리 전이 온도가 -10°C 미만, 바람직하게 -30°C 미만인 엘라스토머성 부분이 있고, 폴리아미드와 상호작용할 수 있는 하나 이상의 관능기를 포함한다. 적합한 관능기는 예를 들어 카르복실산, 카르복실산 무수물, 카르복실산 에스테르, 카르복실산 아미드, 카르복실산 이미드, 아미노, 히드록실, 에폭시드, 우레탄 및 옥사졸린기를 포함한다.

블렌드의 인성을 강화하는 고무의 예로는 상기 관능기가 그라프트된 EP 및 EPDM 고무가 있다. 적합한 그라프트제에는 예를 들어 말레산 무수물, 이타콘산, 아크릴산, 글리시딜 아크릴레이트 및 글리시딜 메타크릴레이트가 있다.

이러한 단량체는 쿠멘 히드로퍼옥시드와 같은 자유-라디칼 개시제가 존재하거나 존재하지 않는 용융물 또는 용액중에서 중합체에 그라프트될 수 있다.

특히 에틸렌 공중합체를 비롯하여 중합체 A로 기재된 α -올레핀의 공중합체는 중합체 A 대신 고무로서 사용될 수 있고, 본 발명의 조성물에 그 자체로 혼합될 수 있다.

적합한 또 다른 군의 엘라스토머는 코어-쉘 그라프트 고무이다. 이들은 에멀션에서 제조되고 1종 이상의 경성분 및 1종의 연성분을 갖는 그라프트 고무이다. 경성분은 통상적으로 유리 전이 온도가 25 °C 이상인 중합체인 반면, 연성분은 유리 전이 온도가 0 °C 이하인 중합체이다. 이러한 생성물은 하나의 코어 및 하나 이상의 쉘로 구성된 구조를 갖고, 이 구조는 단량체를 첨가한 순서의 결과이다. 연성분은 일반적으로 부타디엔, 이소프렌, 알킬 아크릴레이트, 알킬 메타크릴레이트 또는 실록산 및 임의로 또 다른 공단량체로부터 유도된다. 적합한 실록산 코어는 예를 들어 시클릭 올리고머성 옥타메틸테트라실록산 또는 테트라비닐테트라메틸테트라실록산으로부터 출발하여 제조될 수 있다. 이들은 예를 들어, 바람직하게 술폰산의 존재하 개환 양이온성 중합반응에서 γ -메르캅토프로필메틸디메톡시실란과 반응하여 연질 실록산 코어를 형성할 수 있다. 실록산은 예를 들어 할로겐 또는 알콕시기와 같은 가수분해가능한 기를 갖는 실란, 예를 들어 테트라에톡시실란, 메틸 트리메톡시실란 또는 페닐트리메톡시실란의 존재하에서 중합 반응을 수행함으로써 가교될 수 있다. 여기서 적합한 공단량체는 예를 들어 스티렌, 아크릴로니트릴 및 디알릴 프탈레이트, 디비닐벤젠, 부탄디올 디아크릴레이트 또는 트리알릴 (이소)시아누레이트와 같은 중합가능한 이중 결합을 1 개 이상 갖는 가교 또는 그라프트 단량체를 포함한다. 경성분은 일반적으로 스티렌, α -메틸스티렌 및 이들의 공중합체로부터 유도되며, 바람직한 공단량체는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 및 메틸 메타크릴레이트이다.

바람직한 코어-쉘 그라프트 고무는 하나의 연질 코어 및 하나의 경질 쉘 또는 하나의 경질 코어, 제1 연질 쉘 및 하나 이상의 추가 경질 쉘을 갖는다. 카르보닐, 카르복실산, 산 무수물, 산 아미드, 산 이미드, 카르복실산 에테르, 아미노, 히드록실, 에폭시, 옥사졸린, 우레탄, 요소, 락탐 또는 할로벤질기와 같은 관능기의 혼입은 마지막 쉘의 중합반응 동안에 적합하게 관능화된 단량체를 첨가함으로써 본원에서 바람직하게 수행된다. 적합한 관능화된 단량체는 예를 들어 말레산, 말레산 무수물, 모노 또는 디에스테르 또는 말레산, tert-부틸 (메트)아크릴레이트, 아크릴산, 글리시딜 (메트)아크릴레이트 및 비닐옥사졸린을 포함한다. 관능기를 갖는 단량체의 비율은 일반적으로 코어-쉘 그라프트 고무의 총 중량을 기준으로 하여 0.1 중량% 내지 25 중량%, 바람직하게 0.25 중량% 내지 15 중량%의 범위이다. 연성분 대 경성분의 중량비는 일반적으로 1:9 내지 9:1, 바람직하게 3:7 내지 8:2의 범위이다.

폴리아미드의 인성을 강화하는 이러한 고무는 그 자체로 공지되어 있고, 예를 들어 EP-A 제0 208 187호에 기재되어 있다.

적합한 강화제의 또 다른 군은 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머이다. 폴리에스테르 엘라스토머는 일반적으로 폴리(알킬렌) 에테르 글리콜로부터 유도되는 장쇄 분절, 및 저분자량 디올 및 디카르복실산으로부터 유도되는 단쇄 분절을 포함하는 분절된 코폴리에테르에스테르이다. 이러한 생성물은 그 자체로 공지되어 있고 문헌 예를 들어 US 제3,651,014호에 기재되어 있다. 상응하는 생성물은 또한 상품명 히트렐^(R)(Hytrel)(듀폰 (Du Pont)), 아르니텔^(R) (Arnitel)(아크조 (Akzo)) 및 펠프렌^(R)(Pelprene)(토요보 코. 엘티디. (Toyobo Co. Ltd.)으로 시판된다.

또한 상이한 고무의 혼합물도 사용할 수 있다는 것이 이해될 것이다. 또 다른 첨가제로서는, 예를 들어 가공 조제, 안정제 및 산화 자연제, 열 분해 및 자외선 분해 방지제, 윤활제 및 이형제 (demoulding agent), 내연제, 염료 및 안료 및 가소제가 있다. 이들의 비율은 일반적으로 조성물의 총 중량을 기준으로 40 중량% 이하, 바람직하게 15 중량% 이하이다.

안료 및 염료는 일반적으로 4 중량% 이하, 바람직하게 0.5 중량% 내지 3.5 중량%, 특히 0.5 중량% 내지 3 중량%의 양으로 존재한다.

열가소성 물질 채색용 안료는 일반적으로 공지되어 있는데, 예를 들어 문헌 [R.Gaechter and H. Mueller, Taschenbuch der Kunststoffadditive, Carl Hanser Verlag, 1983, 494 내지 510 쪽]을 참조한다. 안료의 제1 바람직한 군으로 기재된 것은 산화아연, 황화아연, 연백 ($2\text{PbCO}_3\text{ Pb(OH)}_2$), 리토폰, 백색 안티몬 및 이산화티타늄과 같은 백색 안료이다. 이산화티타늄의 두개의 가장 통상적인 결정 다형상 (금홍석 및 아나타제) 중, 금홍석 형태는 본 발명의 성형 조성물을 위한 백색 안료로서 사용하는데 바람직하다.

본 발명에 따라 사용될 수 있는 흑색 안료는 산화 철 블랙 (Fe_3O_4), 첨정석 블랙 ($Cu(Cr,Fe)_2O_4$), 망간 블랙 (이산화 망간, 이산화 규소 및 산화 철의 혼합물), 코발트 블랙 및 안티몬 블랙, 및 또한 특히 바람직하게 퍼니스 또는 가스 블랙의 형태로 일반적으로 사용되는 카본 블랙이 있다 (문헌 [G. Benzing, Pigment fuer Anstrichmittel, Expert-Verlag (1988), 78쪽 이하] 참조).

산화 크롬 그린과 같은 무기 색채 안료, 또는 아조 안료 및 프탈로시아닌과 같은 유기 색채 안료를 본 발명에 따라 사용하여 특정 색조를 얻는 것은 이해될 것이다. 이러한 안료는 일반적으로 시판된다.

또한 열가소성 물질중의 색채 분산을 촉진하기 때문에 상기 기재된 안료 또는 염료를 혼합물, 예를 들어 카본 블랙과 구리 프탈로시아닌의 혼합물로 사용하는 것이 유리할 수 있다.

본 발명의 열가소성 물질에 첨가될 수 있는 산화 지연제 및 열 안정제는 예를 들어 주기율표의 I족 금속의 할로겐화물, 예를 들어 할로겐화나트륨, 할로겐화칼륨, 할로겐화리튬이며, 임의로 구리(I) 할로겐화물, 예를 들어 염화물, 브롬화물 또는 요오드화물과의 혼합물이다. 할로겐화물, 특히 할로겐화구리는 또한 전자가 풍부한 p-리간드를 포함할 수 있다. 이러한 구리 착물의 예는 트리페닐포스핀과의 할로겐화구리 착물이 있다. 또한 플루오르화아연 및 염화아연을 사용할 수 있다. 혼합물의 중량을 기준으로 바람직하게 1 중량% 이하의 농도의 입체적으로 차폐된 폐놀, 히드로퀴논, 이러한 군의 치환된 대표물, 이차 방향족 아민을 임의로 인-함유 산 및 이들의 염, 및 이러한 화합물의 혼합물과 함께 사용할 수도 있다.

UV 안정제의 예로는 일반적으로 2 중량% 이하의 양으로 사용되는 다양한 치환된 레조르시놀, 살리실산염, 벤조티리아졸 및 벤조페논이 있다.

일반적으로 열가소성 물질중 1 중량% 이하의 양으로 포함되는 윤활제 및 이형제는 스테아르산, 스테아릴 알코올, 알킬 스테아르산염 및 N-알킬스테아르아미드 등, 또한 펜타에리트리톨과 장쇄 지방산과의 에스테르가 있다. 스테아르산의 칼슘, 아연 또는 알루미늄의 염 및 또한 디알킬 케톤, 예를 들어 디스테아릴 케톤을 또한 사용할 수 있다.

반응 혼합물에 균일하게 용해되지 않는 물질, 예를 들어 안료 및 충전제는 고정층 촉매의 존재하의 제조 단계 후에 바람직하게 반응 혼합물에 첨가한다.

본 발명의 폴리아미드, 특히 나일론-6 및 그의 공중합체는 섬유, 필름 및 성형물을 제조하는데 사용될 수 있다.

본 발명에 따라서, 단계 3에서 얻은 생성물 혼합물, 또는 폴리아미드, 바람직하게 중합체 용융물을 포함하는 제2 액체 또는 제2 고체상 또는 제2 액체와 제2 고체상의 (단계 4로부터의) 혼합물을 통상적인 방법, 예를 들어 펌프에 의해 반응 용기로부터 배출한다. 이어서, 얻어진 폴리아미드를 예를 들어 DE-A 제43 21 683호 (3쪽 54줄 내지 4쪽 3줄)에 자세히 기재되어 있는 바와 같은 통상적인 방법으로 마무리처리할 수 있다.

바람직한 실시태양에서, 본 발명에 따라 얻은 나일론-6 중의 환형 2량체의 수준은 폴리아미드를 먼저 카프로락탐의 수용액에 이어 물로 추출하고(하거나) 기체상 추출함으로써 더 감소시킬 수 있다 (예를 들어, EP-A 제0 284 968호에 기재되어 있음). 카프로락탐과 같은 저분자량 성분 및 이러한 후처리 동안에 얻은 그의 선형 및 또한 환형 올리고머는 제1 및(또는) 제2 및(또는) 제3 단계로 회귀될 수 있다.

하기 실시예들은 본 발명을 설명한다.

실시예

시료 제조 및 분석

추출된 물질의 경우에 1 중량% 농도의 용액에서, 추출되지 않은 중합체인 경우에 1.1 중량% 농도의 용액에서, 96 % 농도 황산중 25 °C에서 우벨로오드 점도계를 사용하여 분자량 증가 및 중합 반응의 척도인 소위 상대 점도 (RV)를 측정하였다. 추출되지 않은 중합체를 감압하에서 20 시간동안 건조하여 분석하였다.

아미노 및 카르복실 말단기 함량을 추출된 생성물에서 산 적정에 의해 측정하였다. 아미노기를 용매로서 70:30 (중량부) 페놀/메탄올 중에서 과염소산으로 적정하였다. 카르복실 말단기를 용매로서 벤질 알코올 중에서 수산화칼륨 용액으로 적정하였다.

추출을 위해서, 100 중량부의 중합체 혼합물을 400 중량부의 탈염수와 함께 100 °C에서 32 시간 동안 환류하에서 교반하고, 물을 제거한 후 서서히, 즉 후응축하지 않도록 감압하 100 °C에서 20 시간 동안 건조하였다.

고압 액체 크로마토그래피 (HPLC)에 의해 반응 혼합물을 각 물질 및 질량 분획물의 분석물로 분리하였다. 그 방법은 문헌 [Anal. Chem. 43, 880 (1971)]에 기재되어 있다. 생성물을 우선 물, 봉산 나트륨 완충 용액 및 아세토니트릴의 혼합물에 용해하고, OPA로 유도한 후, RP18 HPLC 컬럼으로 분리하였다. 농도는 일련의 캘리브레이션에 의해 나타내었다.

방법

촉매 입자는 아나타제 형태의 100 % TiO₂인 펀터로부터의 유형 S150이었고, 압출물 길이가 2 mm 내지 14 mm 범위, 두께 약 4mm 및 비표면적 100 m²/g 이상이었다.

사용한 아미노카프로니트릴의 순도는 99.5 %이었다.

아미노카르복실산 화합물의 뱃지식 반응

<실시예 I-1>

완전히 반응 혼합물을 덮는 촉매층이 있거나 없는 (비교를 위해) 오토클레이브에서 작업을 수행하였다. 아미노카프로산을 촉매와 함께 및 촉매 없이 도입한 후, 오토클레이브를 밀봉하고 배기시키고 질소로 반복적으로 펴징하였다. 밸브에 의해 수동으로 제어되는 18 바아 이하의 압력에서 바람직한 반응 온도 230 °C 이하로 1.25 시간 동안 가열한 후, 오토클레이브 내 압력을 1 시간에 걸쳐 주위 압력 (약 1 바아)로 저하시켜, 형성된 예비중합체 용융물을 후응축 할 수 있었다. 이어서 생성물을 수조로 가닥 형태로 압출하였다.

실시예 I-2

중합체 특성*	상대 정도	카르복실 말단기 [meq/kg]	아미노 말단기 [meq/kg]
촉매 있음	2.09	112	70
촉매 없음	1.80	99	126

* 추출되지 않은 생성물에서 측정함

실시예 I-1을 반응 온도 250 °C에서 반복하였다.

결과 I-2

중합체 특성*	상대 정도	카르복실 말단기 [meq/kg]	아미노 말단기 [meq/kg]
촉매 있음	1.91	105	89
촉매 없음	1.69	122	150

* 추출되지 않은 생성물에서 측정함

아미노니트릴을 아미노카르복실산 혼합물로 전환하기 위한 예비 단계

<실시예 II-1>

가열 샤크 및 고정 교반기가 장착된 2 리터 압력 용기에서, 물비 1:4의 아미노카프로니트릴 및 물로 구성된 반응 혼합물 1400 g을 250 °C의 밀봉된 반응기에서 교반하였다. 자발 압력은 48 바아였다. 2 시간 후, 아미노카프로니트릴은 96.6 %가 전환되었고, 반응 혼합물의 분석을 하기 표 II에 기재하였다.

<실시예 II-2>

가열 샤크 및 고정 교반기가 장착된 2 리터 압력 용기에서, 물비 1:1의 아미노카프로니트릴 및 물로 구성된 반응 혼합물 1400 g을 250 °C의 밀봉된 반응기에서 교반하였다. 자발 압력은 30 바아였다. 200 분 후, 아미노카프로니트릴은 36 %가 전환되었고, 반응 혼합물의 분석을 하기 표 II에 기재하였다.

<실시예 II-3>

가열 샤크 및 고정 교반기가 장착된 2 리터 압력 용기에서, 물비 1:4의 아미노카프로니트릴 및 물로 구성된 반응 혼합물 1400 g을 230 °C의 밀봉된 반응기에서 교반하였다. 자발 압력은 39 바아였다. 3 시간 후, 아미노카프로니트릴은 96 %가 전환되었고, 반응 혼합물의 분석을 하기 표 II에 기재하였다.

<실시예 II-4>

가열 샤크 및 고정 교반기가 장착된 2 리터 압력 용기에서, 물비 1:4의 아미노카프로니트릴 및 물로 구성된 반응 혼합물 1400 g을 250 °C에서 교반하였다. 자발 압력은 43 바아였다. 3 시간의 반응시간 동안에 반응기로 100 g/h의 유속으로 연속적으로 도입하였다. 물/암모니아 혼합물을 마찬가지로 과잉유동 벨브를 통해 기체상으로부터 연속적으로 제거하였다. 3 시간 후, 아미노카프로니트릴은 99 %이상이 전환되었고, 반응 혼합물의 분석을 하기 표 II에 기재하였다.

<실시예 II-5>

아미노카프로니트릴 2.7 g, 물 1.8 g 및 이산화티타늄 촉매 (데구싸의 유형 P25, 거친 분말) 0.5 g을 포함하는 반응 혼합물 4.5 g을 5.5 ml 용량의 오토클레이브에 첨가하였다. 오토클레이브를 밀봉하고 250 °C의 오일조에 2 시간 동안 방치하였다. 반응 후에, 오토클레이브를 신속히 냉각하고 반응 혼합물을 제거하였다. 아미노카프로니트릴은 약 98 %가 전환되었고, 반응 혼합물의 분석을 하기 표 II에 기재하였다.

[표 II]

예비 단계에서 아미노니트릴의 반응 결과

실시 예	반응 시간 [min]	ACN: H ₂ O	T [°C]	ACN	디-헥사 ACN	ASC	디 ACS	트리 ACS	ACSA	디 ACSA	트리 ACSA	CL	디 CL	트리 CL	고차 oligo
II-1	120	1:4	250	2.2	9.3	0.8	0.8	0.8	2.1	2.0	1.8	16.0	0.6	0.1	27.5
II-2	120	1:1	250	30.9	25.5	0.1	0.1	0.1	0.9	0.6	0.2	9.1	<0.1	<0.1	0
II-3	180	1:4	230	2.5	10.5	0.9	0.9	0.1	1.7	1.6	1.4	23.6	0.5	0.1	20.1
II-4	180	1:4	250	0.1	-	0.8	1.0	1.1	0.5	0.6	0.5	17.0	1.0	0.2	41.2
II-5	120	1:4	250	0.9	2.0	0.9	1.3	0.1	2.7	2.4	2.4	14.9	0.7	0.2	32.5

ACN :아미노카프로니트릴

ACS :아미노카프로산

ACSA :아미노카프로아미드

CL : 카프로락탐

디-헥사 : 2량체 대 6량체

디 : 2량체

트리 : 3량체

oligo : 3 단위 초과의 올리고머

기재된 성분은 총 뱃치를 기준으로 한 중량%이다.

예비단계에서 제조한 아미노카르복실산 화합물을 혼합물을 4 단 미니플랜트 (Miniplant)에서 반응시켰다. 제1 단에서 물함량 50 중량%인 출발 혼합물을 유속 600 g/h으로 펌핑하였다. 공부피 1 리터 및 내장물 길이 1000 mm인 제1 단을 촉매로 완전히 충전하고 온도 240 °C 및 압력 55 바아에서 수행하였다. 사용한 제2 단은 반응 혼합물을 온도 250 °C 및 압력 30 바아에서 반응시키는 2 리터 분리 용기였다. 제3 단은 부피 1 리터 및 길이 1000 mm이고, 직경 6 mm 및 길이 6 mm의 라쉬히 (Raschig) 고리가 충전되어 있는 유동 파이프 (반응 온도 250 °C, 압력 35 바아)였고, 여기에 유속 60 g/h에서 또 다른 가열 라인을 통해 물을 펌핑하였다. 또한 분리 용기 (부피 2 리터, 반응 혼합물 온도 250 °C, 압력 1.2 바아)로 구성된 제4 단으로부터 생성된 중합체 용융물을 기어 펌프에 의해 가닥 형태로 압출하였다.

비교를 위해 중합체를 촉매 없이 제조하였다.

[표 III]

결과: 실시예 II-1 내지 II-5를 따라서 예비 단계에서 제조한 아미노카르복실산 화합물 혼합물의 연속적인 전환

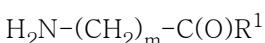
실시예	촉매	상대 점도
II-1	있음	2.08
CII-1	없음	1.40
II-2	있음	1.97
CII-2	없음	1.30
II-3	있음	2.00
CII-3	없음	1.39
II-4	있음	2.13
CII-4	없음	1.62

(57) 청구의 범위

청구항 1.

출발 혼합물 중 아미노카르복실산 화합물(들)의 비율이 75 중량% 이상인, 아미노니트릴 및 그들의 가수분해 생성물과의 혼합물일 수 있는 하기 화학식 I의 아미노카르복실산 화합물을 임의로 물의 존재하에서, 반응 혼합물로부터 기계적인 제거를 허용하며 중합반응 중이나 후에 반응 혼합물로부터 제거되는 형태로 사용되는 불균일 촉매로서의 금속 산화물 존재하에 압력 0.1 내지 35×10^6 Pa 및 온도 175 °C 내지 350 °C로 액체상에서 반응시키는 것을 포함하는 폴리아미드의 제조 방법.

<화학식 I>



상기 식에서, R^1 은 OH, $O-C_{1-12}-$ 알킬 또는 NR^2R^3 이고, R^2 및 R^3 는 독립적으로 수소, $C_{1-12}-$ 알킬 또는 $C_{5-8}-$ 시클로알킬이며, m 은 3 내지 12의 정수이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 아미노카르복실산이 6-아미노카프로산, 메틸 6-아미노카프로에이트, 에틸 6-아미노카프로에이트, 6-아미노(N-메틸)카프로아미드, 6-아미노(N,N-디메틸)카프로아미드, 6-아미노(N-에틸)카프로아미드, 6-아미노카프로아미드로부터 선택되는 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 금속 산화물 촉매가 입자체, 압출물, 고정층 또는 코팅된 충전물 또는 내장물의 형태로 사용되는 방법.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 산화물 촉매가 산화지르코늄, 산화알루미늄, 산화마그네슘, 산화세륨, 산화란탄, 이산화티타늄, 베타-제올라이트 및 시트상 규산염으로부터 선택되는 방법.

청구항 5.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 산화물 촉매가 반응 혼합물에 균일하게 용해된 산성 촉매와 함께 사용되는 방법.

청구항 6.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 중합 반응을 2 단계 이상으로 수행하는데, 제1 단계는 불균일 촉매를 제외한 반응 혼합물이 단일 액체상으로 존재하는 0.1 내지 35×10^5 Pa의 압력하에서 수행하고 마지막 단계는 0.01×10^5 내지 10×10^5 Pa 범위의 압력하에서 후응축으로서 바람직하게 수행하고, 불균일 촉매는 어느 한 단계 또는 두 단계 모두에 존재할 수 있는 방법.

청구항 7.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

(1) 출발 혼합물 중 아미노카르복실산 화합물(들)의 비율이 75 중량% 이상인, 아미노니트릴 및 그들의 가수분해 생성물과의 혼합물일 수 있는 아미노카르복실산 화합물을 임의로 물의 존재하에서, 베타 제올라이트 촉매, 시트상 규산염 촉매 또는 70 중량% 내지 100 중량%의 아나타제 및 0 중량% 내지 30 중량%의 금홍석을 포함하는 이산화티타늄 촉매 (여기서, 40 중량% 이하의 이산화티타늄은 산화텅스텐으로 대체될 수 있음)로부터 선택되는 브뢴스테드 산 촉매로 충전될 수 있는 유동 파이프중 온도 175 °C 내지 350 °C 및 압력 0.1 내지 35×10^6 Pa에서 반응시켜 반응 혼합물을 얻는 단계,

(2) 기체상 및 액체 또는 고체상 또는 고체상과 액체상의 혼합물 (여기서, 기체상은 액체 또는 고체상 또는 액체상과 고체상의 혼합물로부터 분리됨)을 얻도록 선택된, 온도 150 °C 내지 350 °C 및 1 단계의 압력보다 작은 압력에서 베타 제올라

이트 촉매, 시트상 규산염 촉매 또는 70 중량% 내지 100 중량%의 아나타제 및 0 중량% 내지 30 중량%의 금홍석을 포함하는 이산화티타늄 촉매 (여기서, 40 중량% 이하의 이산화티타늄은 산화텅스텐으로 대체될 수 있음)로부터 선택되는 브론스테드 산 촉매의 존재하에서 수행될 수 있는 반응으로서 반응 혼합물을 더 반응시키는 단계, 및

(3) 온도 150 °C 내지 370 °C 및 압력 0.1 내지 30×10^6 Pa에서 액체상 또는 고체상 또는 액체상과 고체상의 혼합물을 물을 포함하는 기체 또는 액체상과 혼합하여 생성물 혼합물을 얻는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 8.

제7항에 있어서,

(4) (각각) 폴리아미드를 포함하는 물-포함 및 가능하게는 암모니아-포함 기체상 및 액체 또는 고체상 또는 액체 및 고체상의 혼합물을 얻기위해 선택된, 온도 200 °C 내지 350 °C 및 3 단계의 압력보다 작은 압력에서 생성 혼합물을 후응축하는 단계

를 더 포함하는 방법.

청구항 9.

삭제

청구항 10.

삭제

청구항 11.

삭제

청구항 12.

삭제

청구항 13.

삭제