



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년11월02일

(11) 등록번호 10-1672066

(24) 등록일자 2016년10월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)	(73) 특허권자 바스프 에스이 독일 데-67056 루드비히펜
C08G 69/36 (2006.01) B01D 1/02 (2006.01) C08G 69/14 (2006.01) C08L 77/10 (2006.01)	
(21) 출원번호 10-2011-7015984	(72) 발명자 플라체타, 크리스토프 독일 67117 립부르거호프 단지거 스트라쎄 1 제르스트라우어, 아힘 독일 67117 립부르거호프 만하이머 스트라쎄 39 (뒷면에 계속)
(22) 출원일자(국제) 2009년12월09일 심사청구일자 2014년12월04일	
(85) 번역문제출일자 2011년07월11일	
(65) 공개번호 10-2011-0110164	
(43) 공개일자 2011년10월06일	
(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/066692	(74) 대리인 양영준, 이귀동, 위혜숙
(87) 국제공개번호 WO 2010/066769 국제공개일자 2010년06월17일	
(30) 우선권주장 08171542.7 2008년12월12일 유럽특허청(EPO)(EP)	
(56) 선행기술조사문현 JP평성02296827 A JP소화60217238 A WO2008125429 A1 JP2010522786 A	

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 조호정

(54) 발명의 명칭 락탐 및 디아민과 디카르복실산의 염으로부터 코폴리아미드의 연속 제조 방법

(57) 요 약

- a) 80 내지 300 °C의 온도에서 혼합 장치에서 발생하는 혼합물의 증기압보다 높은 승압하에 락탐의 수용액을 디아민과 디카르복실산의 염과 긴밀하게 혼합하고;
 - b) 수득된 혼합물을 140 내지 300 °C의 온도에서 액체 상과 증기 상이 형성되는 가열된 나선형 관 증발기에 공급하고, 수증기 및/또는 불활성 기체의 흐름을 적절하다면 나선형 관의 상류에서 혼합물에 도입하고,
 - c) 단계 b)에서 형성된 증기 상을 액체 상으로부터 제거하고 이것을 컬럼에서 수증기, 및 디아민, 디카르복실산 및 락탐을 포함하는 유기 성분으로 분리하고, 유기 성분을 중합으로 재순환시키고,
 - d) 폴리아미드-형성 온도에서 단계 c)의 유기 성분과 혼합된 단계 b)의 나선형 관으로부터의 액체 상을 수직 중합 관을 통해 상단부로부터 하향으로 통과시켜 코폴리아미드를 수득하는
- 것을 포함하는, 락탐을 디아민과 디카르복실산의 염과 함께 폴리아미드-형성 온도에서 수직 중합 관을 통해 상단부로부터 하향으로 통과시키는 락탐 및 디아민과 디카르복실산의 염으로부터 코폴리아미드의 연속 제조 방법.

(72) 발명자

랑, 라인하르트

독일 67434 노이스타트 실바네르베크 13

사우어, 토마스

독일 67246 디름스타인 레브가르텐베크 22

벡커, 엔스

독일 67304 에이젠베르크 레싱스트라쎄 20

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 80 내지 300 °C의 온도에서 혼합 장치에서 발생하는 혼합물의 증기압보다 높은 승압하에 락탐의 수용액을 디아민과 디카르복실산의 염과 긴밀하게 혼합하고;
- b) 수득된 혼합물을 140 내지 300 °C의 온도에서 액체 상과 증기 상이 형성되는 가열된 나선형 관 증발기에 공급하고, 나선형 관을 통한 통과에 의하여 0.5 내지 2 바아의 압력으로 압축해제하고,
- c) 단계 b)에서 형성된 증기 상을 액체 상으로부터 제거하고 이것을 컬럼에서 수증기, 및 디아민, 디카르복실산 및 락탐을 포함하는 유기 성분으로 분리하고, 유기 성분을 단계 d)에서 중합으로 재순환시키고,
- d) 폴리아미드-형성 온도에서 단계 c)의 유기 성분과 혼합된 단계 b)의 나선형 관으로부터의 액체 상을 수직 중합 관을 통해 상단부로부터 하향으로 통과시켜 코폴리아미드를 수득하는

것을 포함하며, 여기서 나선형 관을 통해 유동될 때 혼합물로부터 형성되는 증기 상을 수직 중합 관의 상단부에서 액체 상으로부터 분리하고, 중합 관의 상단부로부터의 증기 상을 컬럼에서 수증기, 및 디아민, 디카르복실산 및 락탐을 포함하는 유기 상으로 분리하고, 유기 상을 수직 중합 관의 상단부로 재순환시키는,

락탐을 디아민과 디카르복실산의 염과 함께 폴리아미드-형성 온도에서 수직 중합 관을 통해 상단부로부터 하향으로 통과시키는 락탐 및 디아민과 디카르복실산의 염으로부터 코폴리아미드의 연속 제조 방법.

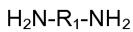
청구항 2

제1항에 있어서, 단계 b)에서, 수득된 혼합물을 140 내지 300 °C의 온도에서 액체 상과 증기 상이 형성되는 가열된 나선형 관 증발기에 공급하고, 수증기 및/또는 불활성 기체의 흐름을 나선형 관의 상류에서 혼합물에 도입하고, 나선형 관을 통한 통과에 의하여 0.5 내지 2 바아의 압력으로 압축해제하는 것인 방법.

청구항 3

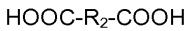
제1항에 있어서, 등몰량의 하기 화학식 I의 디아민 및 하기 화학식 II의 디카르복실산의 수용액이 사용되는 방법.

<화학식 I>



[상기 식에서, R₁은 시클로알킬렌 라디칼을 가질 수 있는, 4 내지 16개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 라디칼, 또는 1,3- 또는 1,4-페닐렌 라디칼을 나타낸다.]

<화학식 II>



[상기 식에서, R₂은 4 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 라디칼, 또는 1,3- 또는 1,4-페닐렌 라디칼을 나타낸다.]

청구항 4

제1항에 있어서, 사용된 락탐이 6 내지 12개의 고리 요소를 가진 것인 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 사용된 락탐이 카프로락탐인 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 코폴리아미드를 물로 추출하고 이어서 수성 추출물을 새로운 락탐의

첨가에 의해 농축함으로써 수득되는 락탐을 단계 a)에서 추가로 사용하는 방법.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 130 내지 200 °C의 온도가 단계 (a)에서 유지되는 방법.

청구항 8

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 5 내지 20 바아의 압력이 단계 (a)에서 유지되는 방법.

청구항 9

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 나선형 관 증발기에서의 온도가 160 내지 300 °C인 방법.

청구항 10

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 디아민과 디카르복실산의 염의 양이 단량체의 총량을 기준으로 0.2 내지 40 몰%인 방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

발명의 설명

배경기술

[0001] DD 특허 110 507은, 카프로락탐, AH 염 및 물을 상단부로부터 VK 관 (수직 축합 관)에 공급하고 상응하는 코폴리아미드를 하부에서 회수하는, 카프로락탐 및 디아민과 디카르복실산의 염, 예를 들어 AH 염으로부터 코폴리아미드의 제조 방법을 개시하고 있다. 이 방법은 디아민이 VK 관의 상단부에서 밖으로 나오는 증기로 방출되어 소실된다는 단점을 갖고 있다. 방법은 또한, 공급된 AH 염 용액과 함께 방출되는 물이 VK 관의 상단부에서 정확한 온도 관리 체계를 손상시킨다는 단점을 갖고 있다.

[0002] 이러한 단점을 피하기 위하여, EP-A-0 393 546은, 카프로락탐을 디카르복실산 및 디아민으로부터 형성된 폴리아미드-형성 화합물과 함께 승압하에 폴리아미드-형성 온도에서 수직 중합관을 통해 상단부로부터 하향으로 통과시키고 동시에 관형 예비 축합 대역에 의하여 물을 증발시키는, 카프로락탐 및 디아민과 디카르복실산의 염으로부터 코폴리아미드를 제조하는 연속 방법을 기재하고 있다. 이것은 예비중합체의 용점보다 높은 온도에서 증기상 및 예비중합체를 형성한다. 증기 상을 예비중합체 용융물로부터 분리하고 컬럼으로 보내고 이곳에서 수증기 및 디아민 수용액을 분리하고 디아민을 포함한 수용액을 중합으로 재순환시킨다. 이어서, 예비중합체 용융물을 용융된 카프로락탐과 혼합하고, 예비중합체 및 카프로락탐의 혼합물을 수직 중합관을 통해 상단부로부터 하향으로 통과시키고, 이에 의해 코폴리아미드를 수득한다.

[0003] 이러한 방법의 단점은 예비 축합 대역으로부터의 예비중합체가 저 분자량 축합된 디아민 및 디카르복실산의 블록으로 이미 구성되고, 이것이 여전히 카프로락탐과의 이후의 중합에서 블록으로 유지된다는 것이다. 성분들의 더욱 양호한 무작위 분포가 일어나지 않는다. 따라서, 원하는 공중합체 용점에 도달하기 위해서는 디아민 및 디카르복실산으로부터 형성된 더 많은 염이 요구된다. 추가로, 이렇게 제조된 공중합체는 탈색되는 경향이 더욱 크다.

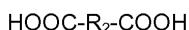
발명의 내용

[0004] 따라서, 본 발명의 목적은, 단량체 단위의 무작위 분포가 개선되는, 락탐 (특히 카프로락탐) 및 디아민과 디카르복실산의 염으로부터 코폴리아미드의 연속 제조 방법을 제공하는 데 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0005] 이 목적은,
- [0006] a) 80 내지 300 °C의 온도에서 혼합 장치에서 발생하는 혼합물의 증기압보다 높은 승압하에 락탐의 수용액을 디아민과 디카르복실산의 염과 긴밀하게 혼합하고;
- [0007] b) 이렇게 수득된 혼합물을 140 내지 300 °C의 온도에서 액체 상과 증기 상이 형성되는 가열된 나선형 관 증발기에 공급하고, 수증기 및/또는 불활성 기체의 흐름을 적절하다면 나선형 관의 상류에서 혼합물에 도입하고,
- [0008] c) 단계 b)에서 형성된 증기 상을 액체 상으로부터 제거하고 이것을 컬럼에서 수증기, 및 디아민, 디카르복실산 및 락탐을 포함하는 유기 성분으로 분리하고, 유기 성분을 중합으로 재순환시키고,
- [0009] d) 폴리아미드-형성 온도에서 단계 c)의 유기 성분과 혼합된 단계 b)의 나선형 관으로부터의 액체 상을 수직 중합 관을 통해 상단부로부터 하향으로 통과시켜 코폴리아미드를 수득하는
- [0010] 것을 포함하며, 여기서 락탐을 디아민과 디카르복실산의 염과 함께 폴리아미드-형성 온도에서 수직 중합 관을 통해 상단부로부터 하향으로 통과시키는 락탐 및 디아민과 디카르복실산의 염으로부터 코폴리아미드의 연속 제조 방법에 의해 달성된다.
- [0011] 본 발명에 따른 방법은 공단량체 단위가 공지된 방법에 의해 가능한 것보다 중합체 사슬에 더욱 무작위로 분포되어 있는 코폴리아미드를 제공한다는 장점을 갖고 있다. 이것은 디아민과 디카르복실산의 염의 비율을 통상적인 방법에 비해 감소시킬 수 있다. 추가로, 신규의 방법은 제조되는 코폴리아미드가 생성물 특성에서 현저히 개선된다는 장점을 갖고 있다 (예를 들어, 낮은 고유 색).
- [0012] 중합체의 제조 및 처리에서 나선형 관 증발기의 사용이 그 자체로 공지되어 있다. WO 2008/049786은 폴리아미드의 제조에서 나선형 관 증발기의 사용을 기재하고 있다. 나일론-6 기재의 폴리아미드의 추출로부터 수성 추출물 용액을 농축하기 위하여 나선형 관 증발기가 사용된다.
- [0013] EP-B-1 113 848은 열가소성 중합체의 중합체 용액을 농축하는 방법에 관한 것이다. 이 방법에서, 5 내지 20 중량%의 중합체 함량을 가진 중합체 용액을 하류 분리기와 하류 관 다발 열 교환기를 가진 연쇄적인 코일형 관 증발기에서 농축한다.
- [0014] EP-B-1 173 264는 열가소성 중합체의 중합체 용액을 농축하기 위한 방법 및 장치에 관한 것이다. 유사하게, 하류 분리기를 가진 코일형 관 증발기와 그에 연속하여 하류 분리기를 가진 관 다발 열 교환기의 연쇄에서 5 내지 20 중량%의 중합체 함량을 가진 중합체 용액을 농축시킨다.
- [0015] EP-B-1 007 582는 유동 증기 상의 존재 하에서 예비중합을 수행하는 폴리아미드 예비중합체의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0016] 본 발명에 따르면, 사용된 락탐 성분은 바람직하게는 6 내지 12개의 고리 요소를 가진 것, 예를 들어 발레로락탐, 카프로락탐, 에난톨락탐, 카프릴락탐 또는 라우릴락탐, 바람직하게는 카프로락탐 및 이들의 혼합물이다.
- [0017] 본 발명에 따르면, 사용된 코폴리아미드 성분은 수용액 중에서 등몰량의 디아민과 디카르복실산의 염이다. 바람직한 디아민은 하기 화학식 I을 갖는다.
- [0018] <화학식 I>
- [0019] $\text{H}_2\text{N}-\text{R}_1-\text{NH}_2$
- [0020] [상기 식에서, R_1 은 시클로알킬렌 라디칼을 가질 수 있는, 4 내지 16개의 탄소 원자, 특히 4 내지 8개의 탄소 원자를 가진 알킬렌 라디칼 또는 1,3- 또는 1,4-페닐렌 라디칼을 나타낸다.] 적절한 화합물은 예를 들어 1,4-디아미노부탄, 헥사메틸렌디아민, 옥타메틸렌디아민, 데카메틸렌디아민 또는 1,3-페닐렌디아민 또는 1,4-페닐렌디아민이다. R_1 이 4 내지 8개의 탄소 원자를 가진 직쇄 알킬렌 라디칼을 나타내는 화학식 I의 디아민에 의하여 특별한 산업적 중요성이 얻어진다. 헥사메틸렌디아민에 의하여 특별한 산업적 중요성이 얻어진다.
- [0021] 바람직한 디카르복실산은 하기 화학식 II를 갖는다.

[0022] <화학식 II>



[0023]

[상기 식에서, R_2 은 시클로알킬렌 라디칼을 가질 수 있는 4 내지 12개의 탄소 원자, 특히 4 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 라디칼을 나타내거나, 또는 1,3- 또는 1,4-페닐렌 라디칼이다.] 적절한 디카르복실산은 예를 들어 아디프산, 아젤라산, 세바신산, 수베르산, 도데칸디온산, 또는 테레프탈산 또는 이소프탈산이다. 아디프산, 도데칸디온산, 테레프탈산 및 이소프탈산이 특히 바람직하다. 아디프산/헥사메틸렌디아민의 염, 테레프탈산/헥사메틸렌디아민의 염 및 이소프탈산/헥사메틸렌디아민의 염, 세바신산/헥사메틸렌디아민의 염 및 도데칸디온산/헥사메틸렌디아민의 염 또는 이러한 염의 2종 이상의 혼합물에 의하여 특별한 산업적 중요성이 얻어진다.

[0024]

본 발명에 따른 방법에서, 등몰량의 디아민 및 디카르복실산을 사용할 수 있다. 원한다면, 과량의 디아민 또는 디카르복실산으로 작업하는 것이 또한 가능하다. 종종, 디아민이 디카르복실산에 비해 더욱 휘발성이고 디아민의 손실이 공정 과정에서 발생할 수 있기 때문에 작은 과량의 디아민이 사용된다. 본 발명에 따르면, 나선형 관의 하류의 증기 상의 분리 및 중합으로 유기 성분의 재순환은 단량체 손실을 실질적으로 막을 수 있다. 이것은 적절한 화학양론적 범위의 디아민 및 디카르복실산으로 작업을 하는 것이 선호되는 이유이다. 본 발명에 따르면 화학양론비로부터 약 5%, 바람직하게는 약 2.5%, 특히 약 1%의 편차가 가능하다.

[0025]

디아민 및 디카르복실산을 등몰량으로 사용하는 것이 바람직하다. 일반적으로 사용되는 수용액은 언급된 염의 30 내지 70 중량%, 특히 50 내지 65 중량%의 함량을 갖는다. 수용액은 일반적으로 20 °C에서 pH 7.7을 갖는다. 유리하게는, 출발 물질은 80 내지 100 °C의 온도를 가진 수용액이다.

[0026]

유리하게는, 디아민과 디카르복실산의 염에 추가로, 락탐, 특히 카프로락탐이 사용된다. 또한, 예를 들어 60 내지 90 중량%의 (카프로)락탐을 포함하고, 물과 함께 수득된 코폴리아미드를 추출하고 바람직하게는 추출물 락탐을 기준으로 하여 새로운 락탐의 양의 0.5 내지 2배를 첨가하여 수성 추출물을 농축함으로써 수득되는 (카프로)락탐의 수용액을 사용하는 것이 가능하다. 예를 들어 DE-A 25 01 348에 기재된 방법에 의하여 적절한 용액이 수득된다. 디아민과 디카르복실산의 염의 양은 단량체의 총량을 기준으로 바람직하게는 0.2 내지 40 몰%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 20 몰%이다.

[0027]

본 발명에 따르면, 단계 a)에서, 80 내지 300 °C, 바람직하게는 130 내지 200 °C의 온도에서 혼합 장치에서 발생하는 혼합물의 증기압보다 더 높은 승압하에 락탐의 수용액을 디아민과 디카르복실산의 염과 긴밀하게 혼합한다. 등몰량의 디아민 및 디카르복실산을 사용하는 것이 바람직하다. "승압"은 표준 압력보다 높고 발생하는 혼합물의 증기압보다 높은 압력을 의미하는 것으로 이해된다. 2.5 내지 50 바아, 바람직하게는 5 내지 20 바아의 압력 범위에서 작업하는 것이 바람직하다. 특히 액체를 위해, 적절한 혼합 장치로부터 혼합 장치가 선택될 수 있다. 이러한 장치는 바람직하게는 연속 혼합기, 특히 정적 혼합기이다. 혼합기 내부는 단량체 용액의 점도 범위에서 단 시간 내에 매우 실질적으로 균일한 혼합이 발생하도록 혼합기 내부를 선택할 수 있다.

[0028]

"긴밀한" 혼합은 수성 출발 단량체 혼합물을 실질적이거나 완벽하게 균질화하는 혼합을 의미하는 것으로 이해된다.

[0029]

본 발명에 따르면, 바람직하게는 등몰량의 디아민과 디카르복실산의 염 및 락탐(들)의 수용액을, 증기 상 및 액체 상을 형성하기 위해 나선형 관 증발기를 통해 물을 동시에 증발시키면서, 단계 (b)에서 승압 하에 통과시킨다. 등몰량의 디아민과 디카르복실산의 염 및 락탐의 수용액을, 이것을 나선형 관 증발기에 도입하기 전에, 적절하다면 정적 혼합기에서 원하는 공중합체 조성에 따라서 예비혼합한다. 바람직한 정적 혼합기에서의 온도는 80 °C 내지 300 °C, 바람직하게는 130 °C 내지 200 °C이어야 한다.

[0030]

적절하다면, 증기 및/또는 불활성 기체를 나선형 관의 상류의 혼합물에 도입할 수 있다. 불활성 기체는 예를 들어 질소, 이산화탄소 또는 아르곤이다.

[0031]

나선형 관 증발기는 바람직하게는 가열 매체가 가열 외피 내에 존재하고 온도 조절 작용을 하는 피복된 관이다. 본 발명에 따라 바람직하게 사용되는, 산업용의 피복된 관은 20 내지 100 mm, 더욱 바람직하게는 40 내지 80 mm 범위의 길이를 갖는 반면, 내부 직경은 바람직하게는 10 내지 150 mm, 특히 15 내지 60 mm이다. 나선형 관 증발기는 등몰량의 디아민과 디카르복실산의 염 및 락탐의 본 발명의 수용액에서 물을 증발시키고, 그 결과 부피가 팽창한다. 전형적으로, 나선형 관 증발기의 하류 영역에서, 기체의 코어 유동 (수증기)이 존재하는 반면, 액체 상으로서 벽의 막이 존재한다. 원한다면, 입구 또는 나선형 관의 "상단부"에서, 코어 흐름을 발생시키거나 증진시키기 위하여, 예를 들어 증기, N₂, Ar, CO₂ 또는 그들을 포함하는 기체 혼합물, 예를 들어 16 바아 증

기에서 불활성 기체를 계량할 수 있다. 이것은 예를 들어 98% 초과의 유기 성분의 총 농도에서 디아민 및 등몰량의 디카르복실산의 염 및 카프로락탐의 수용액에 불충분한 물이 존재할 때 요구될 수도 있다. 첨가된 기체는 운반체 기체로서 작용한다. 나선형 관 반응기의 단부에서, 전형적으로 증기 상과 액체 상 사이에 상 분리가 존재한다. 기체의 코어 흐름은 예를 들어 나선형 관의 단면적을 기초로 하여 15 내지 35%, 특히 약 25%의 면적 비를 형성할 수도 있는 반면, 벽의 막, 즉 액체 상은 단면적의 65 내지 85%, 특히 약 75%를 형성할 수도 있다. 본 발명에 따른 방법에서, 고압, 예를 들어 5 내지 20 바아가 증발기 입구에 존재하는 반면, 반응기의 출구에서 압력이 대략 대기압이기 때문에 나선형 관 증발기가 밸브로서 작용할 수도 있다. 따라서, 나선형 관의 길이에 걸쳐 압력이 연속적으로 감소된다. 나선형 관 증발기는 WO 2008/049786에 기재된 바와 같이 구성될 수도 있다.

[0033] 반응 혼합물이 나선형 관 증발기를 통과할 때, 140 내지 300 °C, 바람직하게는 160 내지 200 °C, 유리하게는 175 내지 195 °C의 온도가 설정된다. 동시에, 바람직하게는 약 대기압 (1 바아)으로의 압력 감소 및 액체 상을 수득하기 위한 기체 상 제거가 발생한다. 따라서, 나선형 관을 통한 통과에 의해 반응 혼합물을 대략 대기압으로 압축해제한다. 기체상은 주로 증기를 포함하고, 이것은 나선형 관 증발기로부터 통과된 후에 유기 구성물로부터 분리된다. 증기상은 예를 들어 컬럼에 의해 제거될 수 있고, 이러한 경우에 컬럼이 물과 함께 펴징될 수 있다.

[0034] 표현 "약 대기압"은 -0.5 내지 +1 바아, 특히 ±0.5 바아의 편차를 가진 대기압 (1 바아)을 설명한다.

[0035] 나선형 관의 유리한 작동 방식을 위하여, 체류 시간은 바람직하게는 40 내지 120 초의 범위이다. 3 내지 10분의 더욱 장 시간의 체류 시간이 사용될 때, 더욱 큰 표면적을 달성하기 위하여, 나선형 관 증발기에 랜덤 패킹, 라쉬그(Raschig) 고리 또는 팔(Pall) 고리, 특히 와이어 메쉬 고리와 같은 내부가 유리하게 제공된다.

[0036] 바람직하게는, 나선형 관 증발기에서 화학 반응, 예를 들어 중합이 발생하지 않지만, 오히려 증기/기체 상 및 액체 상으로의 분리 만이 발생한다. 증기 형태의 혼합물로부터 물을 제거하는 것이 바람직하다.

[0037] 이어서, 등몰량의 디아민과 디카르복실산의 염 및 락탐으로 구성되거나 이들을 포함하는, 나선형 관으로부터 나오는 증기 상 및 액체 상의 2상 혼합물을 분리한다. 분리는 일반적으로 용기에서 물리적 차이점을 기초로 하여 그와 조화되어 진행된다. 유리하게는, 증기 상과 액체 상의 2상 혼합물을 수직 중합 관(VK 관)의 관형 중합 대역의 상단부에서 증기 공간에 통과시킨 다음 그곳에서 분리를 수행한다.

[0038] 수득된 증기 상을 유리하게는 컬럼에서 증기, 디아민, 디카르복실산 및 카프로락탐으로 분리하고, 모든 유기 성분을 중합, 바람직하게는 단계 d)로 재순환시킨다. 증기 상을 정류를 가진 컬럼에서 유리하게 분리시킨다. 적절한 컬럼은 예를 들어 랜덤 패킹을 가진 컬럼, 조직화 패킹을 가진 컬럼, 또는 버블-캡 트레이, 밸브 트레이 또는 5 내지 15개 이론단을 가진 체 트레이 컬럼이다. 컬럼을 증기 상 및 액체 상의 분리에서의 조건과 동일한 조건 하에서 예를 들어 0.5 내지 2.5 바아 절대압력, 또는 중합 대역의 압력 하에서 적절히 작동시킨다. 유리하게는, 증기 kg 당 0.1 내지 0.5 리터의 물을 분리 효과를 개선하기 위하여 컬럼의 상단부에 도입한다. 수득된 컬럼 유출물은 디아민, 디카르복실산 및 락탐을 포함하거나 그것으로 구성된 액체 상이다. 컬럼의 상단부에서 증기가 수득된다.

[0039] 바람직한 작동 방식에서, VK 관의 상단부에서 분리를 수행한다면, 디아민, 디카르복실산 및 락탐을 포함하거나 그것으로 구성된 액체 상을 VK 관의 상단부로 되돌려보낸다.

[0040] 디아민 및 (대략) 동등한 양의 디카르복실산의 염 및 락탐을 포함하거나 이것으로 구성된, 나선형 관으로부터의 유기 상 및 분리 컬럼으로부터의 환류물을, 바람직하게는 수직 중합 관(VK 관)의 상단부에서 교반함으로써 혼합한다.

[0041] 이어서, VK 관의 상단부로부터의 혼합물을 폴리아미드-형성 온도에서 수직 중합 관(VK 관)을 통해 상단부로부터 하향으로 통과시키고, 코폴리아미드를 수득한다. 중합 관의 윗쪽 세 번째에서, 바람직하게는 250 내지 285 °C, 특히 255 내지 275 °C의 온도가 일반적으로 유지된다. 중합 관을 통과하는 동안에, 바람직하게는 240 내지 260 °C의 용융물이 하부 단부에서 수득되도록 용융물의 온도를 조절한다. 중합 관에서의 체류 시간은 바람직하게는 8 내지 24시간이다. 이렇게 수득된 코폴리아미드는 바람직하게는 2.0 내지 3.0의 상대 점도 및 3.5 내지 12 중량%, 특히 5 내지 11 중량%의 물 추출물의 함량을 갖는다. 이렇게 수득된 코폴리아미드 용융물을 일반적으로 압출물로 주조하고, 고형화하고 입상화하거나, 또는 유동하는 물 흐름에서의 수중 입상화에 의하여 직접 입상화 한다. 적절한 방법은 당업자에게 공지되어 있다.

[0042] 이렇게 수득된 과립을 바람직하게는 80 내지 120 °C의 온도에서 물과의 역류로 연속하여 추출할 수 있다. 이렇게 수득된 수성 추출물을 추출물 카프로락탐을 기준으로 하여 0.5 내지 2배의 새로운 카프로락탐의 양을 첨가한

후에 유리하게 농축한다. 적절한 방법의 예는 DE-A 25 01 348에 기재되어 있다.

[0043] 일반적으로, 추출된 코폴리아미드를 연속하여 건조시킨다. 유리하게는, 이것은 예를 들어 150 내지 185 °C의 온도에서, 역류에서 가열 운반체로서 질소 또는 과열된 증기와 같은 불활성 기체를 사용하여 원하는 점도까지 이것을 가열하는 것을 포함한다.

[0044] 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 코폴리아미드는 60 내지 99 중량%, 특히 70 내지 98 중량%의 나일론-6 단위를 갖고, 사출 성형 또는 압출에 의해 성형물을 제조하기 위해, 그리고 실, 섬유 및 필름을 제조하기 위해 적절하다.

[0045] 본 발명은 하기 실시예를 참조하여 이하에서 상세히 예증된다.

실시예

실시예 1

[0048] 나일론-6 및 나일론-6,6 단위로 구성된 코폴리아미드를 62 중량% 수성 AH 염 용액 및 카프로락탐으로부터 진행되는 공정 순서에서 제조하였다. AH 염 용액을 95 °C로 가열하고 별도로 200 °C로 가열된 카프로락탐과 정적 혼합기에서 혼합하였다. 혼합물을 압력 조절 밸브를 통하여 약 9 바아의 압력 및 약 180 °C의 온도에서 나선형 관 증발기 내로 보내었다. 동시에, 증기를 나선형 관 증발기의 입구에 계량해 넣었다. 나선형 관 증발기의 입구의 압력은 약 5 바아였다. 단량체 혼합물 내로 에너지를 공급하고 하류 나선형 관을 통해 혼합물을 넣기 위해 증기를 도입하였다. 나선형 관 증발기는 가열 외피에서 가열 매체가 작용하고 온도 조절을 위해 사용되는 피복된 관이다. 길이는 20 내지 100 m의 범위이고, 내부 직경은 바람직하게는 15 내지 60 mm이다. 증발기 관을 나사 또는 나선의 형태로 배열하였다. 나선형 관 증발기는 수성 혼합물에서 물을 증발시키고 그 결과 부피가 팽창하였다. 동시에, 압력을 나선형 관 증발기 위에서 연속적으로 감소시켰다. 다량의 증기가 형성되기 때문에 나선형 관 증발기에서 높은 유동 속도가 존재하였다. 다량의 증기의 형성은 체류 시간을 매우 짧게 하고 나선형 관을 자기-세정한다. 195 °C의 온도에서 대략 대기압에서 나선형 관 증발기를 나오는 혼합물을 VK 관의 상단부에 넣었다. VK 관의 상단부에서, 온도는 약 258 °C이다. 증기 상을 컬럼에 의하여 VK 관의 상단부에서 제거하고 축합을 위해 방출하였다. 남아있는 단량체 혼합물을 부분으로 가열되는 VK 관을 통해 통과시키고, 이 때 온도는 VK 관의 출구로부터 265 °C 및 약 270 °C의 온도를 거쳐 약 250 °C까지 단계적으로 감소된다. VK 관을 확립된 유체정역학적 시스템 압력에서 작동시켰다. VK 관의 출구에서, 나일론-6/6,6 용융물을 수득하고, 이것을 방출 펌프에 의하여 압출물 입상화 또는 수중 입상화에 직접 보내고 이어서 추출 단계를 수행하고 다시 건조시켰다. 건조에 이어서 후축합시켰다.

[0049] 나선형 관 증발기에서 체류 시간은 수 분의 범위인 반면, VK 관에서 체류 시간은 약 12시간이다.

[0050] 정적 혼합기 및 나선형 관에서의 반응이 존재하지 않는다. VK 관내에 이르기까지는 폴리아미드를 제공하는 반응이 일어나지 않는다.

[0051] 관 다발 증발기와 같은 통상적인 증발기에 비하여, 나선형 관 증발기가 낮은 온도에서 더욱 부드러운 혼합 및 물 증발을 가능하게 하고 그 결과 단량체 혼합물에서의 열 응력이 감소된다.

[0052] 총 단량체를 기준으로 하여 20 중량% 이하의 AH 염이 사용되었다. 방법의 하나의 장점은, 작은 비율의 나일론-6,6으로도, 예를 들어 EP-A-0 393 546에 기재된 바와 같이 통상적인 방법에 의해 제조된 코폴리아미드를 위해서와 동일한 용점이 얻어지고 추가로 황변이 덜 일어난다는 것이다. 동일한 나일론-6,6 함량에서 용점 저하 및 황변 감소는 코폴리아미드에서 나일론-6,6 단위의 양호한 무작위 분포에 기인한다.

실시예 2

[0054] 다양한 제조 및 시험 라인에서, 상이한 상태 점도를 가진 나일론-6/6,6 공중합체를 제조하였다. 나선형 관에서의 압력은 5 바아이고 온도는 195 °C였다. 체류 시간은 약 1분이었다. VK 관에서의 중합을 240 내지 290 °C의 온도, 300 mbar의 압력 및 12시간의 체류 시간에서 수행하였다. 비교를 위하여, EP-A-0 393 546에 기재된 작동 매개변수를 사용하였다. 아미노 말단 기 및 카르복실 말단 기 (AEG 및 CEG)를 WO 95/01389, 제6면 35행 내지 제7면 40행에 기재된 방법에 의해 결정하였다. 상태 점도(RV)를 25 °C의 온도 및 96 중량% 황산 중 100 ml 당 1 g 중합체의 농도에서 결정하였다.

[0055] 하기 표 1은 생성물의 조성 및 특성을 나타낸다. 비교 실시예는 본 발명의 기술 및 공지된 기술(EP 393 546 참조)에 의해 제조된 RV=3.3 및 RV=4.0의 상태 점도를 갖는 나일론-6/6,6 공중합체이다. RV=3.3의 상태 점도를

위하여, 양쪽 기술을 위하여 196 °C의 융점을 유발하기 위하여 나일론-6,6 함량을 조절하였다. RV=4.0의 상대 점도를 위하여, 공지된 기술의 경우에 나일론-6,6 함량을 조절하였으며 그 결과 192 °C의 융점이 얻어졌다. 본 발명의 기술을 위하여, 189 °C의 융점이 얻어지도록 나일론-6,6 함량을 조절하였다. 공지된 기술을 위하여, 이것은 20 중량% 초과의 매우 높은 나일론-6,6 함량에 의해서만 달성될 수 있다.

표 1

제조된 나일론-6/6,6 공중합체의 특성 요약

나일론 -6/6,6 공중합체	상대 점도 [-]	융점 [°C]	나일론-6,6 함량 [중량%]	AEG [mmol/kg]	알파 십 [-]	T _{k,max} [°C]
본 발명	3.3	196	13.5 - 14.5	45.0 - 47.0	4 - 7	121 - 122
비교 실시 예	3.3	196	17.0 - 18.0	≈ 48	7 - 10	122
본 발명	4.0	189	17.5 - 18.5	36.5 - 38.5	6 - 8	118
비교 실시 예	4.0	192	18.5 - 19.5	≈ 40	8 - 10	118 - 128

[0056]

[0057] 표 1은, RV=3.3의 상대 점도를 가진 본 발명의 기술에 의해 제조된 나일론-6/6,6 공중합체가 나일론-6의 융점 하락 내에서 196 °C의 융점을 달성하기 위하여 유의적으로 낮은 나일론-6,6 함량을 필요로 함을 나타낸다.

[0058]

RV=4.0의 점도를 위하여, 본 발명의 기술에 의해 제조된 나일론-6/6,6 공중합체는 필적하는 나일론-6,6 함량에서 192 °C에 비해 유의적으로 낮은 189 °C의 융점을 갖는다는 것이 명백해졌다.

[0059]

양쪽 점도를 위한 고유 색 (알파 십)은 낮은 십을 나타내고 따라서 본 발명의 기술을 위해 추가의 장점이다. 공중합체의 나머지 생성물 특성, 예를 들어 아미노 말단 기 또는 결정화 피크의 최대 온도 (DSC 분석으로부터) 가 필적하다. 나일론-6/6,6 공중합체의 이러한 개선된 생성물 특성은 추가의 가공 과정에서 개선되고, 예를 들어 필름 제조에서 더욱 투명한 필름이 얻어진다.

[0060]

본 발명의 기술에 의해 제조된 나일론-6/6,6 공중합체의 개선된 특성을 더욱 이해하기 위하여, 이하 표 2에 나타낸 ¹³C NMR 분석을 수행하였다.

표 2

제조된 나일론-6/6,6 공중합체의 ¹³C NMR 분석

나일론 -6/6,6 공중합체	CPL	나일론-6,6 함량 [중량%]	CPL-CPL 결합 [몰%]	CPL-HMD 결합 [몰%]	ADA-CPL 결합 [몰%]	ADA-HMD 결합 [몰%]
본 발명	3.3	13.5 - 14.5	80.0	9.6	9.6	0.8
비교 실시 예	3.3	17.0 - 18.0	76.5	10.1	10.2	3.2
본 발명	4.0	17.5 - 18.5	68.8	14.0	14.0	3.2
비교 실시 예	4.0	18.5 - 19.5	70.4	12.3	12.3	5.0

[0061]

[0062] 명명법: CPL = 카프로락탐

[0063] HMD = 헥사메틸렌디아민

[0064] ADA = 아디프산

[0065] ¹³C NMR 분석은 중합체 사슬에서 개별적인 화학 결합의 비율을 나타낸다. 아디프산(ADA)과 헥사메틸렌디아민(HMD) 간의 직접적인 화학 결합의 발생이 특히 중요하고, 이것은 중합체 사슬에서 나일론-6,6 블록 구조의 존재를 나타낸다.

[0066]

표 2는 RV=3.3의 상대 점도를 가진 본 발명의 기술에 의해 제조되는 나일론-6/6,6 공중합체가 나일론-6,6 블록 구조의 훨씬 낮은 함량을 갖는다는 것을 나타낸다 (3.2 몰%에 비해 0.8 몰%). 이것은 EP 393 546에 기재된 방

법에 비하여 신규의 방법의 상기 기재된 장점을 나타낸다.

[0067] $RV = 4.0$ 의 점도를 위하여, 본 발명의 기술에 의해 제조된 나일론-6/6,6 공중합체가 5 몰%에 비해 3.2 몰%에서 나일론-6,6 블록 구조의 훨씬 낮은 함량을 갖는다는 것이 명백해졌다. 따라서, 본 발명에 따른 방법의 장점은 말단 중합체의 점도와는 무관하다.