



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년07월22일

(11) 등록번호 10-1538813

(24) 등록일자 2015년07월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 69/26 (2006.01) C08G 69/28 (2006.01)
C08L 77/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7026454

(22) 출원일자(국제) 2008년06월12일

심사청구일자 2013년06월12일

(85) 번역문제출일자 2009년12월18일

(65) 공개번호 10-2010-0033970

(43) 공개일자 2010년03월31일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2008/057360

(87) 국제공개번호 WO 2008/155281

국제공개일자 2008년12월24일

(30) 우선권주장

07110656.1 2007년06월20일
유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

JP07252357 A*

US05079307 A*

KR1020070037619 A

WO2010063691 A2

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

바스프 에스이

독일 데-67056 루트비히스라펜

(72) 발명자

드보아, 필리프

독일 68535 에딩겐-네카르샤우젠 에디스트라쎄 22

스토비츠키, 하겐

독일 76137 카를스루헤 에틀링거 스트라쎄 17

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 이귀동, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 폴리아미드의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 1) 디카르복실산 및 디아민의 수성 단량체 혼합물을 제조하며, 디카르복실산 대 디아민의 몰 비율은 단계 3)의 말미에서 디카르복실산 또는 디아민의 몰 결핍도가 다른 성분에 대해 1 mol% 내지 10 mol%로 존재하도록 조정되는 단계; 2) 단계 1)로부터의 수성 혼합물을 연속 가동 증발 반응기로 이송하여, 여기서 디아민 및 디카르복실산을 100℃ 내지 370℃ 범위의 온도 및 1 bar 내지 50 bar 범위의 압력에서 전환시키는 단계, 3) 단계 2)로부터의 혼합물을 기체 성분의 분리 하에 100℃ 내지 370℃ 범위의 온도에서 가동되는 침전기로 이송하는 단계, 및 4) 단계 3)으로부터의 혼합물을 물 결핍도를 보상하기에 적합한 양의 디아민 또는 디카르복실산과 함께 150℃ 내지 400℃ 범위의 온도에서 10초 내지 30분 범위의 체류 시간 동안 가동하며 탈기 개구부를 통해 기체 성분을 제거하는 압출기로 이송하는 단계를 포함하는, 디카르복실산 및 디아민을 기재로 하는 폴리아미드의 제조 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

노이하우스, 랄프

독일 69124 하이델베르크 스테파니-켈리시어-스트라쎄 1

바이스, 한스-요아힘

독일 67069 루트빅샤펜 오슬뢰르 베크 38

바이흐만, 위르겐

독일 67098 바트 뒤르크하임 실바너 베크 7

페르난데스 로딜스, 라쿠엘

독일 68161 만하임 베를리너 스트라쎄 5

포겔, 군터

독일 67346 스파이어 오테스타터 베크 38

명세서

청구범위

청구항 1

1) 테레프탈산 60 중량% 내지 88 중량% 및 이소프탈산 12 중량% 내지 40 중량%의 디카르복실산 혼합물; 및 20 중량%까지 다른 C_{2-30} -디아민으로 대체될 수 있는 헥사메틸렌디아민으로 이루어진 수성 단량체 혼합물을 제공하며, 여기서 디카르복실산 혼합물의 20 중량% 이하는 다른 디카르복실산으로 대체될 수 있고, 디카르복실산 대 디아민의 몰 비율은 단계 3)의 출구에서 디아민의 몰 결핍도가 각각의 경우 다른 성분을 기준으로 1 mol% 내지 10 mol%로 존재하도록 조정되는 단계,

2) 단계 1)로부터의 수성 혼합물을 위에서 아래로 흐르는 수직 관 반응기인 연속 증발 반응기로 이송하여, 여기서 디아민 및 디카르복실산을 100℃ 내지 370℃ 범위의 온도 및 1 bar 내지 50 bar 범위의 압력에서 반응시키는 단계,

3) 단계 2)로부터의 혼합물을 기체 성분이 제거되면서 100℃ 내지 370℃ 범위의 온도에서 가동되는 분리기로 이송하며, 이로써 상기 기체 성분은 물 및 휘발성 단량체를 포함하고, 이로써 상기 기체 혼합물이 단계 2)로 재순환되는 것인 단계, 및

4) 단계 3)으로부터의 혼합물을, 몰 결핍도의 균형을 이루고 아미노 말단기 함량을 20 mmol/kg 이상 증가시키기에 적합한 양의 디아민과 함께, 150℃ 내지 400℃ 범위의 온도에서 10초 내지 30분 범위의 체류 시간 동안 가동되어 탈휘발화 오리피스를 통해 기체 성분을 제거하는 압출기로 이송하며, 이로써 단계 4) 이후에 수득되는 폴리아미드는 20 내지 200의 범위의 점도 수치를 갖는 것인 단계

를 포함하는, 디카르복실산 및 디아민을 기재로 하는 폴리아미드의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 압출에 이어서 고상 후축합 및 과립화 단계가 수행되는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 스팀 및 휘발성 디카르복실산 또는 디아민이 단계 3)에서 제거된 후 증류로 분리되고, 디카르복실산 또는 디아민이 농후한 수성 응축물이 단계 1) 및 2) 중 하나 또는 이들 둘 모두로 재순환되는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 단량체 혼합물 중에 등몰량의 디카르복실산 및 디아민이 존재하고, 단계 1)에서 최초 사용된 디아민 중 0.5 중량% 내지 15 중량%가 단계 3)의 분리기에서 기체 형태로 제거되고, 압출기의 말단에서 생성된 폴리아미드 중 아미노 말단기의 함량이 70 mmol/kg 내지 220 mmol/kg이 되기에 충분한 헥사메틸렌디아민이 단계 4)에서 첨가되는 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 섬유, 충전제, 염료, 보조제 또는 이들의 혼합물이 컴파운딩(compounding)을 위한 압출기로 직접 공급되는 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 디카르복실산 및 디아민을 기재로 하는 폴리아미드의 제조 방법에 관한 것이다. 더욱 특히, 본 발명은 부분 방향족 부분 결정질 폴리아미드의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리아미드, 특히 점도 수치가 높은 폴리아미드의 제조에서는 전형적으로 높은 반응 온도의 사용을 수반한다. 또한, 이는 부반응의 발생을 증가시킨다. 높은 점도는 추가로 반응기 내의 퇴적물 형성을 증가시키며, 최악의 경우에는 반응기가 막히게 된다. 그 결과, 조업정지 시간 및 복잡한 반응기 세척이 유발된다.

[0003] 유럽 특허 제EP-A-0 129 105호는 상승된 압력 하에서 증발기 대역에서 디아민과 디카르복실산의 염의 수용액을 가열하여 물을 증발시키면서 동시에 예비중합체를 형성하는, 폴리아미드를 연속적으로 제조하는 방법에 관한 것이다. 예비중합체 및 증기는 연속적으로 분리되고, 증기는 정류되고, 연행된 디아민은 반환된다. 예비중합체는 중축합 대역 내로 통과된다.

[0004] 분자량을 증가시키기 위해, 유럽 특허 제DE-A-1 720 349호에 따라, 나일론-6,6은 탈휘발화 오리피스(orifice)가 있는 자가세척 고치합형 축 반응기(self-cleaning, high-intermeshing, screw reactor)에서 추가로 축합될 수 있다.

[0005] 독일 특허 제DE-A-195 14 145호에 따르면, 디카르복실산 및 디아민을 기재로 하는 중합체의 제조는 추가로 반응기에서의 중축합에 의해 가능하다. 이러한 제조에서는, 먼저 역회전(contrarotatory) 2축 압출기에서 이어서 공회전(corotatory) 2축 압출기에서 단량체들의 고체 혼합물을 전환시킨다.

[0006] 부분 방향족 부분 결정질 열가소성 폴리아미드는 전형적으로 회분식 공정으로 제조된다. 이러한 공정은, 예를 들면 유럽 특허 제EP-A-0 667 367호에 기재되어 있다.

[0007] 상기 방법들의 일부는, 예를 들면 2개의 압출기를 사용하는 경우, 매우 복잡하거나, 또는 부분 방향족 부분 결정질 폴리아미드를 제조하는 경우, 온도 증가 및 부반응, 및 또한 퇴적물 형성이 방지될 수 있도록 점도 수치가 적합하게 제어되지 않는다.

[0008] 전형적으로, 중축합시의 압력 증가는 점도 수치를 감소시킨다. 그러나, 고점도 폴리아미드에 대해, 폴리아미드의 점도 수치가 목적하는 만큼 감소될 수 있는 높은 정도로 압력을 종종 증가시킬 수 없다.

[0009] 이에 따라, 본 발명의 목적은 공지된 방법들의 단점을 회피하고, 더욱 특히 반응기 내의 퇴적물이 상당히 형성되지 않거나 부반응이 일어나지 않으면서 점도 수치가 높은 부분 방향족 부분 결정질 폴리아미드가 제조되게 하는, 디카르복실산 및 디아민을 기재로 하는 폴리아미드의 제조 방법을 제공하는 것이다.

발명의 상세한 설명

[0010] 상기 목적은 본 발명에 따라,

[0011] 1) 디카르복실산 및 디아민의 수성 단량체 혼합물을 제공하며, 디카르복실산 대 디아민의 몰 비율은 단계 3)의 출구에서 디카르복실산 또는 디아민의 몰 결핍도가 각각의 경우 다른 성분을 기준으로 1 mol% 내지 10 mol%로 존재하도록 조정되는 단계,

[0012] 2) 단계 1)로부터의 수성 혼합물을 연속 증발 반응기로 이송하여, 여기서 디아민 및 디카르복실산을 100℃ 내지 370℃ 범위의 온도 및 1 bar 내지 50 bar 범위의 압력에서 반응시키는 단계,

[0013] 3) 단계 2)로부터의 혼합물을 기체 성분이 제거되면서 100℃ 내지 370℃ 범위의 온도에서 가동되는 분리기로 이송하는 단계, 및

[0014] 4) 단계 3)으로부터의 혼합물을 몰 결핍도의 균형을 이루기에 적합한 양의 디아민 또는 디카르복실산과 함께, 150℃ 내지 400℃ 범위의 온도에서 10초 내지 30분 범위의 체류 시간 동안 가동되어 탈휘발화 오리피스를 통해 기체 성분을 제거하는 압출기로 이송하는 단계

[0015] 를 포함하는, 디카르복실산 및 디아민을 기재로 하는 폴리아미드의 제조 방법에 의해 달성된다.

- [0016] 본 발명에 따른 방법은 고상 중축합 전에 폴리아미드의 점도가 감소되게 하고, 높은 온도에서의 체류 시간이 감소되게 하여, 그 결과 트리아민 형성과 같은 부반응이 더 적게 일어나고, 이에 따라 생성물의 품질이 개선된다. 본 발명자들은 본 발명에 따라, 디카르복실산 또는 디아민이 처음에는 결핍되어 있고 이러한 결핍이 후축합(postcondensation)을 위한 압출기 내로 도입될 때까지 균형을 이루지 않는 절차가 폴리아미드, 특히 점도 수치가 높은 부분 방향족 부분 결정질 폴리아미드가 제조되게 함을 발견하였다. 상기 방법은 모든 고분자량 폴리아미드의 제조에 유리하지만, 특히 단계 1)의 단량체 혼합물이 테레프탈산 60 중량% 내지 88 중량% 및 이소프탈산 12 중량% 내지 40 중량%로 이루어지고 20 중량% 이하가 다른 디카르복실산으로 대체될 수 있는 디카르복실산 혼합물; 및 20 중량%까지 다른 C₂₋₃₀-디아민으로 대체될 수 있는 헥사메틸렌디아민으로 이루어진 경우에 유리하다.
- [0017] 본 발명에 따른 방법은 증발 반응기-분리기-압출기의 순서를 포함하며, 디카르복실산 및 디아민의 수성 단량체 혼합물은 증발 반응기 내로 전달된다. 디카르복실산 대 디아민의 물 비율은, 하류 분리기 단계의 출구에서 디카르복실산 또는 디아민의 물 결핍도가 각각의 경우 다른 성분을 기준으로 1 mol% 내지 10 mol%로 존재하도록 조정된다. 이는, 예를 들면 실제 수성 단량체 혼합물의 제공시 디카르복실산 또는 디아민의 물 결핍도를 제공함으로써 달성될 수 있다. 그러나, 디카르복실산 또는 디아민의 일부가 증발 반응기의 하류에서 반응 혼합물로부터 증발로 제거되는 경우에는, 이러한 분리기 하류에서 디카르복실산 또는 디아민의 결핍되어 있기 때문에 증발 반응기에서 등몰량의 디카르복실산 및 디아민으로 시작하는 것이 또한 가능하다. 단계 1)에서의 단량체 비율은, 단계 3)의 출구에서 디카르복실산 또는 디아민의 물 결핍도가 각각의 경우 다른 성분을 기준으로 1 mol% 내지 10 mol%로 존재하도록 선택된다. 예를 들면, 디카르복실산 100 mol%의 경우, 디아민 90 mol% 내지 99 mol%가 단계 3)의 말미에서 상응하게 존재할 수 있다. 수성 단량체 혼합물에서 설정되는 정확한 화학양론은 단량체의 종류에 따라 좌우되며, 단계 3)의 분리기로부터 수득되는 혼합물을 단순 분석하여 결정될 수 있다. 이를 위해, 예를 들면 단계 3)의 말미에서 수득되는 폴리아미드 또는 폴리아미드 올리고머를 카르복실 말단기 및 아미노 말단기에 대해 분석할 수 있다.
- [0018] 상기 언급된 바람직한 단량체 혼합물이 사용되는 경우, 전형적으로 헥사메틸렌디아민은 증발 반응기의 하류에서 기체 형태로 일부 배출된다. 이 때, 예를 들어 등몰량의 헥사메틸렌디아민 및 디카르복실산으로 시작하여, 헥사메틸렌디아민이 분리기 말미에서 (예비)중합체 중에 결핍되어 있는 것이 가능하다. 그러나, 단계 1)에서의 테레프탈산 및 이소프탈산에 비해 물 과잉의 헥사메틸렌디아민으로 시작하여, 단계 3)의 말미에서 테레프탈산/이소프탈산이 결핍되어 있는 것이 또한 가능하다. 이러한 경우, 테레프탈산/이소프탈산은 단계 4)의 압출기 내로 계량 투입된다.
- [0019] 전형적으로, 단계 1)에서는, 디아민 및 디카르복실산이 염을 형성하기 때문에 출발 단량체의 염 수용액이 사용된다.
- [0020] 단량체 혼합물은 바람직하게는 디카르복실산 혼합물 50 mol% 및 디아민 또는 디아민 혼합물 50 mol%로 이루어진다. 디카르복실산 혼합물은 테레프탈산 60 중량% 내지 88 중량% 및 이소프탈산 12 중량% 내지 40 중량%로 이루어진다. 바람직하게는 64 중량% 내지 80 중량%, 특히 64 중량% 내지 76 중량%의 테레프탈산이 존재하며, 이는 바람직하게는 20 중량% 내지 36 중량%, 특히 24 중량% 내지 36 중량%의 이소프탈산에 상응한다. 또한, 디카르복실산 혼합물의 20 중량% 이하가 다른 디카르복실산으로 대체될 수 있다. 이는 바람직하게는 0 중량% 내지 10 중량%, 특히 0 중량% 내지 5 중량%이다. 디카르복실산 혼합물의 일부가 다른 디카르복실산으로 대체되는 경우, 다른 성분의 하한은 바람직하게는 0.5 중량%, 특히 1 중량%이다. 다른 적합한 디카르복실산은 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산 및 세바크산, 및 또한 7-술폰이소프탈산이다.
- [0021] 사용되는 디아민 성분은 20 중량%까지 다른 C₂₋₃₀-디아민으로 대체될 수 있는 헥사메틸렌디아민이다. 헥사메틸렌디아민의 바람직하게는 0 중량% 내지 10 중량%, 특히 0 중량% 내지 5 중량%가 다른 C₂₋₃₀-디아민으로 대체된다. 다른 C₂₋₃₀-디아민이 존재하는 경우, 이의 최소량은 바람직하게는 0.5 중량%, 특히 적어도 1 중량%이다. 적합한 추가의 디아민은, 예를 들면 테트라메틸렌디아민, 옥타메틸렌디아민, 데카메틸렌디아민 및 도데카메틸렌디아민, 및 또한 m-크실릴렌디아민, 비스(4-아미노페닐)메탄, 비스(4-아미노페닐)-2,2-프로판 및 비스(4-아미노시클로헥실)메탄, 또는 이들의 혼합물이다.
- [0022] 추가의 디아민으로서, 바스프 아게(BASF AG)에서 상품명 디시칸(Dicycan) 하에 입수가 가능한 비스(4-아미노시클로헥실)메탄을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0023] 테레프탈산, 이소프탈산 및 헥사메틸렌디아민 이외에, 다른 디카르복실산 또는 디아민을 사용하지 않는 것이 바

람직하다.

- [0024] 단계 2)에서, 단계 1)로부터의 수성 혼합물은 연속 증발 반응기로 이송되어, 여기서 디아민 및 디카르복실산이 100℃ 내지 370℃, 바람직하게는 200℃ 내지 340℃ 범위의 온도 및 1 bar 내지 50 bar, 바람직하게는 5 bar 내지 30 bar 범위의 압력에서 전환된다. 증발 반응기는 임의의 적합한 디자인일 수 있다. 이는, 예를 들면 유럽 특허 제EP-A-0 129 195호에 기재되어 있는 관다발 반응기일 수 있다. 이는 바람직하게는 위에서 아래로 흐르는 수직 관 반응기이다.
- [0025] 단계 2)에서의 체류 시간은 바람직하게는 0.2분 내지 10분, 더 바람직하게는 1분 내지 5분이다.
- [0026] 증발 반응기는 하류에서 100℃ 내지 370℃, 바람직하게는 200℃ 내지 340℃의 온도에서 가동되는 분리기로 이어진다. 분리기의 압력은 바람직하게는 1 bar 내지 50 bar, 더 바람직하게는 5 bar 내지 30 bar이다. 단계 3)에서의 체류 시간은 바람직하게는 1분 내지 45분, 더 바람직하게는 2분 내지 15분이다. 분리기에서, 기체 성분, 특히 물 및 휘발성 단량체가 제거된다. 예를 들면, 상기한 바람직한 단량체 혼합물이 사용되는 경우, 헥사메틸렌디아민인 최초 사용된 디아민의 약 0.5 중량% 내지 15 중량%가 스팀과 함께 제거된다. 이어서, 상기 기체 혼합물은 증류 또는 정류 처리될 수 있으며, 이러한 경우 스팀은 상부를 통해 제거되고, 디아민/물 혼합물은 저부에서 수득된다. 상기 혼합물은 단계 1) 또는 2) 또는 이들 두 단계 모두로 재순환될 수 있다. 일반적으로, 단계 3)에서, 스팀 및 휘발성 디카르복실산 또는 디아민은 제거된 후 증류로 분리되고, 디카르복실산 또는 디아민이 농후한 수성 응축물은 단계 1) 및 2) 중 하나 또는 이들 둘 모두로 재순환된다.
- [0027] 증발로 배출되어 공정으로 재순환되는 디아민의 비율을 통해 과잉의 디아민을 설정하는 것이 마찬가지로 가능하다.
- [0028] 단계 3)의 분리는 하류에서 단계 4)의 압출기로 이어지며, 여기에 단계 3)로부터의 혼합물이 물 결핍도의 균형을 이루기에 적합한 양의 디아민 또는 디카르복실산과 함께 전달된다. 압출기는 150℃ 내지 400℃, 바람직하게는 200℃ 내지 370℃ 범위의 온도에서 가동되며, 10초 내지 30분, 바람직하게는 2초 내지 2분 범위의 체류 시간으로 설정된다. 압출기에서, 기체 성분은 마찬가지로 탈휘발화 오리피스를 통해 제거된다.
- [0029] 탈휘발화 단계를 포함하는 적합한 압출기는 당업자에게 공지되어 있다. 본 발명에 따라, 바람직하게는 공회전 또는 역회전 2축 압출기일 수 있는 2축 압출기를 사용하는 것이 가능하다. 압출기의 설명에 대해서는, 유럽 특허 제EP-A-0 129 195호 및 독일 특허 제DE-A-195 14 145호를 참조할 수 있다.
- [0030] 단계 4)에서, 디아민 또는 디카르복실산은 단계 3) 이후 디아민 또는 디카르복실산의 결핍 여부에 따라 계량 투입된다. 물 결핍도의 균형을 이루기에 적합한 양은 단순한 예비 실험에 의해 결정될 수 있으며, 이러한 경우 카르복실 말단기 함량 및 아미노 말단기 함량은 압출기의 하류에서 수득되는 폴리아미드에서 결정될 수 있다. 최초에 디아민이 결핍되어 있는 경우, 충분한 디아민은 바람직하게는 단계 4)에서 아미노 말단기 함량이 20 mmol/kg 이상 증가하도록 계량 투입된다. 단계 4)의 말미에서 아미노 말단기 함량은 바람직하게는 30 mmol/kg 내지 250 mmol/kg, 더 바람직하게는 50 mmol/kg 내지 100 mmol/kg, 또는 70 mmol/kg 내지 220 mmol/kg이다. 본 발명에 따른 방법의 다른 단계에서의 첨가가 또한 가능하다.
- [0031] 압출에 이어서 추가로 고상 후축합 및 과립화 단계가 수행될 수 있다.
- [0032] 특히 상기한 바람직한 단량체 혼합물이 사용되는 경우, 단계 4) 이후에 수득되는 폴리아미드는 바람직하게는 점도 수치가 20 내지 200, 더 바람직하게는 40 내지 80의 범위이다. 헥사메틸렌디아민이 사용되는 경우에는, 단계 4)에서 상이한 디아민, 예를 들면 디시칸을 계량 투입하는 것이 또한 가능하다. 또한, 본 발명에 따라, 공정의 상이한 지점에서 옥사졸린, 아미노기 또는 카르복실기가 있는 초분지형 중합체 및 다른 첨가제와 같은 추가의 첨가제를 첨가하는 것이 가능하다. 첨가제는, 예를 들면 증발 반응기 이후 배출 펌프의 상류 또는 하류에서 분리기의 저온 공급물 또는 고온 공급물로서 공급될 수 있다.
- [0033] 본 발명에 따라 수득가능한 바람직한 폴리아미드는 유리 전이 온도가 110℃ 내지 150℃의 범위이고, 용점이 280℃ 내지 320℃의 범위이다. 상기는 바람직하게는 결정화도가 20% 초과이어서, 투명하지 않다.
- [0034] 본 발명은 하기 실시예에 의해 상세하게 예시된다.

실시예

- [0035] 디아민 (헥사메틸렌디아민, HMD) 및 디카르복실산으로부터의 연속 제조 및 고내온성 폴리아미드를 위한 시스템은 다음 작업 군으로 이루어진다.

- [0036] 혼합물 제조
- [0037] 계량 첨가 및 가열
- [0038] 예비 축합
- [0039] 후축합
- [0040] HMD 정류
- [0041] 탈휘발화 및 과립화
- [0042] 공정 설명:
- [0043] 디아민, 디카르복실산, 조절제 및 물로부터의 혼합물 제조시에 교반 탱크에서 반응 용액을 제조하고, 저장소 용기(reservoir vessel)로 이송하였다. 저장소로부터 공급 펌프에 의해 반응 용액을 가열기를 통해 수직 증발 반응기의 상부로 계량 투입하였다. 랜덤 패킹으로 충전된 오일 가열 장치에서, 단량체를 물을 제거하면서 일정 압력 및 온도 하에 반응 (중축합)시켜, 저분자량 전구체를 수득하였다. 전구체, 용액 및 반응물 중의 증기상의 물, 및 미전환된 일부 HMD의 유출 혼합물을 하류의 분리기로 통과시켰다. 거기에서, 중합체 용융물을 증기상 분획물로부터 분리하였다. 제거된 증기 스트림을 정류 컬럼으로 전달하고, 저온수로 관개하였다. 그 결과, 증발된 단량체 및 연행된 중합체 입자가 스팀으로부터 분리되었다. 저부에서 수용액의 형태로 수득된 HMD를 순환 펌핑하고, 고체화된 중합체 입자를 제거한 후 여과기를 통해 증발 반응기의 상류의 반응 용액으로 역 펌핑하였다. 분리기로부터의 중합체 용융물은 추후 기어 펌프의 상류에서 아민이 농후해졌다. 펌프를 사용하여, 용융물을 압출기로 계량 투입하고, 남아 있는 물을 탈기시켰다. 스트랜드(strand)로 배출되는 중합체를 물로 냉각시키고, 과립화하였다.
- [0044] 혼합물 제조
- [0045] 혼합물의 모든 성분들 (대략 360 kg)을 교반 탱크에서 95℃에서 용해시켰다. 60분의 용해 시간 후, 샘플을 취하여, pH를 측정하였다. 혼합물의 화학양론을 설정하기 위해, HMD 또는 테레프탈산/이소프탈산 혼합물을 첨가하여, pH를 6.95 내지 7.05의 값으로 조정하였다. 그 후, 필요한 양의 조절제를 첨가하였다.
- [0046] 혼합물이 기재한 바와 같이 제조된 경우, 이를 증기 회수 라인을 통해 저장소 용기로 이송할 수 있었다.
- [0047] 계량 첨가 및 가열
- [0048] 예비 축합
- [0049] 혼합물 용액을 저장소 용기로부터 공급 펌프에 의해 증발 반응기로 펌핑하고, 95℃로 온도 조절하였다. 동시에, 재순환 펌프에 의해 올리고머를 함유하는 물을 충전하였다.
- [0050] 오일 가열기 (라우다 써모스테트(Lauda thermostat) W 3151)로 가열되는 상기 반응기에서, 물을 제거하면서 단량체를 반응시켜, 저분자량 (즉, 단쇄) 폴리아미드를 수득하였다. 동시에, 실질적으로 모든 용액 및 반응물 중의 물을 증발시켰다.
- [0051] 증발 반응기는 교호로 배열된 직경이 33.6 mm이고 길이가 1000 mm인 2개의 관 및 직경이 53 mm이고 길이가 1000 mm인 2개의 관으로 이루어졌다. 충전물은 중앙 부재를 포함하는 6 mm 라쉬크(Raschig) 고리로 이루어졌다. 이는 용량이 1.1 l인 6.3 l의 층 부피를 생성하였다.
- [0052] 관 반응기를 입구 측의 보호 밸브로 보호하였다.
- [0053] 후축합
- [0054] 하류에 연결된 분리기는, 입구 관을 통해 장치로 흐르는 예비중합체 및 스팀의 혼합물의 상 분리를 위한 기능을 하였다. 분리기는 디자인 길이가 1200 mm이고 내부 직경이 102 mm이며, 마지막 5 cm는 원추형으로 점점 가늘어졌다. 입구 관은 측면으로 편심으로 배열되었다. 저부가 개방된 상기 8 mm 관의 보조하에, 상 혼합물을 벽에 가깝게 분리기의 절반부로 도입하였다.
- [0055] 예비중합체를 용융된 상태로 유지하기 위해, 분리기를 재킷을 통해 가열 오일을 사용하여 온도 제어하였다. 증기는 증기 라인을 통해 HMD 정류를 위한 컬럼을 향한 방향으로 뚜껑에서 장치로부터 배출되었다.
- [0056] 이러한 시스템은 가압 (16 bar)하에 있기 때문에, 낮은 함량의 물이 여전히 폴리아미드 용융물 중에 용해되어

있었다.

[0057] 이러한 물 함량은 분자량 증가(buildup)를 제한하며, 용점을 저하시켰다.

[0058] 폴리아미드 용융물을 배출 펌프를 통해 탈휘발화 압출기로 공급하였다.

[0059] HMD 재순환

[0060] 증기를 비가열 정류 컬럼에 도입하였다. 거기에서, 물을 사용하여 역류로 세척하였다. 이는 세척수를 사용하여 컬럼으로부터 수용성 올리고머가 세척되게 한다. 컬럼의 압력은 컬럼 상부의 스팀 가열 조절 밸브에 의해 제어하였다. 이는 내부 직경이 81 mm인 길이 1200 mm의 관, 및 상부 및 저부로 이루어졌다. 관의 하부에는, 10 mm 팔(Pa11) 고리 187 l가 존재하였다. 상기 층 말단에서, 순환된 저부물의 공급부로서 관은 180° 굽혀졌다 (지팡이형). 관의 나머지는 중앙 부재가 없는 10 mm 라쉬크 고리 4.85 l로 충전하였다. 랜덤 패킹은 플랜지들 사이에서 2 메시로 고정되었다. 컬럼을 상부 후드를 통해 관개하였다. 컬럼 아래에 압력 차이에 의한 수위 측정기(level meter)를 배치하였다. 컬럼에서, 유기 분획물을 관개에 의해 증기로부터 세척하였다. 컬럼 저부의 순환 시스템 (대략 150 l/h)에서, 침전된 분획물을 증발 반응기의 상류에서 생성물 스트림으로 재순환시켰다. 재순환 속도는 약 1 l/h였다. 컬럼의 상부 스트림을 제거하였다. 이러한 상부 스트림 (대략 15 kg/h)은 물 및 소량 (0.3% 내지 0.5%)의 HMD를 둘 다 함유하였다. HMD는 반응물로부터 제거되기 때문에 손실로서 간주되었다.

[0061] 탈휘발화 및 과립화

[0062] 배출 펌프 (기어 펌프)는 압출기로의 일정한 생성물 스트림을 조절하였다. 압출기는 ZDSK 30이었다. 축을 과립 0.2 kg이 계량 첨가된 저온 공급물에 의해 후방 방향에서 밀봉하였다. 압출기에서, 중합체 용융물 중에 존재하는 물을 전방 탈휘발화 및 후방 탈휘발화에 의해 제거하였다. 중합체 용융물을 3 mm의 다이 판을 사용하여 스트랜드로 배출시키고, 수조에서 냉각시키고, 이어서 흡입 과립화(intake granulation)로 과립화하였다. 수득된 과립을 건조되지 않은 채로 수집하였다.

[0063] 과라미터:

[0064] 출발 용기에서 물 170.8 kg을 헥사메틸렌디아민 용액 (물 중 69.47%, 바스프 제조) 91.5 kg, 디시칸 (바스프 제조) 또는 메타크실렌디아민 (MXD) X4 kg, 테레프탈산 X5 kg, 및 이소프탈산 (론짜(Lonza) 제조) X6 kg과 90 °C에서 혼합하였다.

[0065] 염 용액 22.2 kg/h를 외부 온도 (증발기) X8°C 및 외부 온도 (분리기) X9°C, 및 17 bar로 시스템 39 내로 펌핑하였다. 컬럼을 관개 1 kg/h 및 순환 X12 kg/h로 가동시키고, HMD/초기 HMD X13 mol%로 재순환시켰다. 커플링제 X14 중량%/단량체를 첨가하였다 (위치 1-2-3-4). HMD 손실은 X15 mol%/초기 HMD였다.

[0066] 중합체 용융물을 압출시키고, 310°C에서 과립화시키고, 이어서 200°C에서 X17 시간 동안 가열 처리하였다.

[0067] X18: 가열 처리 전의 VN, X19: 가열 처리 전의 AEG

[0068] X20: 열처리 이후 20시간 후의 VN

[0069] X21: 열처리 이후 20시간 후의 AEG

[0070] 결과는 하기 표에 수집하였다.

	X4	X5	X6	X8	X9	X12	X13	X14	X15	X17	X18	X19	X20	X21
	디시엔/MXD kg	TPS kg	IPS kg	IT 중합기 °C	AT 분리기 °C	순환 kg/h	제순환 % mol	카폴링제 kg/h	HMD 순회 % mol	카폴링제 제량 투입 격점	VZ	AEG mmol/kg	VZ 20시간	AEG mmol/kg
질시에 1	D 4.54	61	33.49	316	316	146	0.38	없음	0.68	-	63	81	90	33
질시에 2	D 4.54	61	33.49	316	316	152	0.38	HMD 0.1	1.72	1	63	-	107	-
질시에 3	D 4.54	61	33.49	316	316	149	0.38	HMD 0.2	0.47	1	57	191	125	103
질시에 4	D 4.54	61	33.49	315	315	142	0.38	HMD 0.1	0.68	2	53	170	114	104
질시에 5	D 4.54	61	33.49	316	316	149	0.38	D 0.18	0.63	1	56	172	111	83
질시에 6	D 4.54	61	33.49	316	316	149	0.38	D 0.18	0.6	1	58	74	102	100
질시에 7	D 4.54	61	33.49	315	315	150	0.38	D 0.18	0.76	4	51	214	105	108
질시에 8	MXD 3.66	64.73	30.61	318	318	157	0.38	MXD 0.12	0.67	1	65	141	160	65
질시에 9	MXD 3.66	64.73	30.61	318	318	138	0.38	HMD 0.1	0.56	1	64	115	127	60
질시에 10	MXD 3.66	66.66	28.7	319	319	0	0.38	MXD 0.12	0.72	1	64	143	149	66

[0071]