

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3676980号
(P3676980)

(45) 発行日 平成17年7月27日(2005.7.27)

(24) 登録日 平成17年5月13日(2005.5.13)

(51) Int. Cl.⁷

C08G 69/28

F I

C O 8 G 69/28

請求項の数 7 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2000-619986 (P2000-619986)	(73) 特許権者	595123069
(86) (22) 出願日	平成12年5月23日 (2000.5.23)		ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャ フト
(65) 公表番号	特表2003-500499 (P2003-500499A)		ドイツ連邦共和国 デー-67056 ル ートビヒシャフェン (番地なし)
(43) 公表日	平成15年1月7日 (2003.1.7)	(74) 代理人	100100354
(86) 国際出願番号	PCT/EP2000/004698		弁理士 江藤 聡明
(87) 国際公開番号	W02000/071599	(72) 発明者	モールシュラット, ラルフ
(87) 国際公開日	平成12年11月30日 (2000.11.30)		ドイツ、D-68723、シュヴェツィン ゲン、シュテルンアレー、5
審査請求日	平成15年2月28日 (2003.2.28)	(72) 発明者	ヒルデブラント, フォルカー
(31) 優先権主張番号	199 23 894.4		ドイツ、D-68169、マンハイム、ア ム、ブルネンガルテン、23
(32) 優先日	平成11年5月25日 (1999.5.25)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミドの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(i) アジポニトリルを水素化して、モル比が 1 : 99 ~ 99 : 1 である 6 - アミノカプロニトリルとヘキサメチレンジアミンとの混合物を形成し、そして

(ii) 段階 (i) から直接得られた水素化混合物を、更なる精製工程に付することなく、水及びジカルボン酸と反応させる、

によるポリアミドの製造方法であって、

ジカルボン酸の量が混合物中のヘキサメチレンジアミン量に対して 50 ~ 150 モル%の量であることを特徴とする製造方法。

【請求項 2】

ジカルボン酸として、アジピン酸又はテレフタル酸を使用する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

水を、アミノカプロニトリルに対して 1 : 1 ~ 6 : 1 の範囲のモル比で使用する、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

以下の工程 (1) ~ (3) :

(1) ヘキサメチレンジアミン及びアミノカプロニトリルの水素化混合物と、水及びジカルボン酸とを混合して、反応混合物を形成し、次いで 90 ~ 300 の範囲の温度及び該混合物が単一の液相を構成する圧力下で転化する工程、

(2) 工程 (1) の転化混合物を、230 ~ 400 の範囲の温度及び液相と気相が得ら

れる圧力下で更に転化し、液相から気相を分離する工程、及び
(3) 生成混合物を、250～310 の範囲の温度及び工程(2)の圧力より低い圧力
下で後縮合する工程、
を含む、請求項1～3のいずれかに記載の方法。

【請求項5】

以下の工程(a)～(c)：

(a) ヘキサメチレンジアミン及びアミノカプロニトリルの水素化混合物と水とを混合し、
次いで90～400 の範囲の温度及び0.1～15×10⁶ Paの範囲の圧力下で転
化する工程、

(b) 工程(a)で得た転化混合物を、200～350 の範囲の温度及び工程(a)の
圧力より低く且つ液相及び気相が得られるように調節された圧力下で更に転化し、気相を
液相から分離する工程、及び

(c) これにより得られた転化混合物をジカルボン酸と混合して、反応混合物を形成し、
次いで反応混合物を、請求項4に記載の工程(1)、工程(2)及び工程(3)と同様に
転化する工程、

を含む、請求項1～4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】

転化を、金属酸化物の固定床触媒の存在下で一工程以上で行う、請求項1～5のいずれか
に記載の方法。

【請求項7】

触媒が、β-ゼオライト、シート状シリケート、酸化アルミニウム又は二酸化チタン触媒
から選択される、請求項6に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、ヘキサメチレンジアミン、アミノカプロニトリル及びジカルボン酸からポリ
アミドを製造する方法に関する。

【0002】

触媒の存在下でアジポニトリルを水素化するのは、広く開示されている。例えば、DE
- A 1 9 6 3 1 5 2 1では、一酸化炭素の存在下におけるペンテンニトリルの接触水素化
(接触還元)を開示している。これにより得られる、6-アミノカプロニトリルとヘキサ
メチレンジアミンとの混合物を、分離後、更に転化して、ナイロン6及びナイロン66を
製造することもある。例えば、DE - A 4 3 1 9 1 3 4では、アミノカプロン酸を不均一
系触媒の存在下で反応させて、カプロラクタムを形成し、これをモノマーとして使用して
、ナイロン6を製造可能な方法を開示している。ヘキサメチレンジアミン及び更にアジピ
ン酸も、ナイロン66のブロックを形成するモノマーである。

【0003】

別の可能性としては、アミノカプロニトリルの直接加水分解重合であり、この場合には
、アミノカプロニトリルを触媒の存在下で水と反応させても良い(DE - A 1 9 7 0 9 3
90、参照)。

【0004】

アミノカプロニトリル及びヘキサメチレンジアミンからナイロン6及びナイロン66を
製造する現在の方法の不都合は、水素化後に、2成分を、それぞれの重合で別個に使用す
る必要がある点にある。更に、モノマーは高濃度(高純度)である必要があり、これによ
り、エネルギーとコストの集約を分けることが一般的に余儀なくされる。

【0005】

従って、本発明の目的は、水素化後の分離工程を含まない、従来の重合でアジポニトリ
ルの水素化生成物を用いるポリアミドの製造方法を提供することにある。

【0006】

本発明者等は、上記目的が、アジポニトリルの水素化により得られるヘキサメチレンジ
アミン及びアミノカプロニトリルを含む混合物と、水及びジカルボン酸とを反応させる本

10

20

30

40

50

発明によるポリアミドの製造方法によって達成されるのを見出した。使用される水素化混合物は、水素化段階で直接得られるもので、更なる精製がなされていないのが好ましい。本発明の方法では、アミノニトリル、アジピン酸及びヘキサメチレンジアミンを基礎とするポリアミドを提供する。

【 0 0 0 7 】

6 - アミノカプロニトリルとヘキサメチレンジアミンの水素化混合物を、アジピン酸又はテレフタル酸等の二官能性酸の存在下に、所定の温度及び圧力で特徴付けられる複数の工程又は段階で反応させることにより、ポリアミド混合物に転化することができる。

【 0 0 0 8 】

多種多様な水素化混合物を用いることができる。本発明により、水素化混合物での 6 - アミノカプロニトリルとヘキサメチレンジアミンのモル比は、1 : 99 ~ 99 : 1 の範囲が好ましく、5 : 95 ~ 95 : 5 の範囲がさらに好ましく、10 : 90 ~ 90 : 10 の範囲が特に好ましい。アミノカプロニトリル - ヘキサメチレンジアミン混合物は、通常、例えば DE - A 836938、DE - A 848654 又は US 5151543 に開示されている公知方法によるアジポニトリルの水素化により得られる。各種アミノニトリルとジアミンとの混合物を用いることも可能である。

【 0 0 0 9 】

必要により、反応混合物を、本発明による方法のあらゆる反応段階で、当該技術者等に公知の連鎖延長物質、連鎖枝分かれ物質及び連鎖調節物質、例えば一官能性、二官能性及び三官能性化合物、UV 及び熱安定剤、顔料、加工助剤、難燃剤、染料又は耐衝撃性改良剤（例えば、DE - A 19709390 に開示）に添加しても良い。

【 0 0 1 0 】

連鎖延長物質、連鎖枝分かれ物質及び連鎖調節物質を、第一反応段階前、第一反応段階中又は第一反応段階後に反応混合物に添加するのが好ましい一方、顔料、加工助剤及び染料を、触媒固定床を含む段階後に混合物に添加するのが好ましい。

【 0 0 1 1 】

本発明により、水素化混合物を、水及び少なくとも 1 種の二官能性酸と共に本発明による方法の種々の形態で、ポリアミドに転化することができる。本発明に従い、以下に開示される工程は、バッチ式、すなわち単一反応器において連続して、又は連続式、すなわち連続反応器において進行する。工程の一部を連続式で、残りをバッチ式で行うことも可能である。

【 0 0 1 2 】

以下の工程 (1) ~ (3) を含む方法が好ましい：

(1) ヘキサメチレンジアミン及びアミノカプロニトリルの水素化混合物と、水及びジカルボン酸とを混合して反応混合物を形成し、次いで 90 ~ 300 の範囲の温度及び反応混合物が単一の液相を構成する圧力下で転化する工程、

(2) 工程 (1) の転化混合物を、230 ~ 400 の範囲の温度及び液相と気相が得られる圧力下で更に転化し、液相から気相を分離する工程、及び

(3) 生成混合物を、250 ~ 310 の範囲の温度及び工程 (2) の圧力より低い圧力下で後縮合する工程。

【 0 0 1 3 】

ここで、上記各工程を詳説する。

【 0 0 1 4 】

(1) 水素化混合物を、二官能性酸（好ましくは、アジピン酸）及び水と、例えば静的混合器 (static mixer) 又は給送容器としても機能することがあるタンク型反応器で完全に混合する。酸の含有率は、ヘキサメチレンジアミン濃度の関数として測定され、使用されるヘキサメチレンジアミンのモル量に対して、50 ~ 150 モル%であるのが好ましく、90 ~ 110 モル%が特に好ましい。本発明により、水を、アミノカプロニトリル：水 = 1 : 1 ~ 1 : 6 の範囲、特に好ましくは 1 : 1 ~ 1 : 4 の範囲、最も好ましくは 1 : 1 ~ 1 : 3 の範囲のモル量で用い、且つ水素化混合物に含まれるアミノカプロニトリルに対

10

20

30

40

50

して水を過剰に用いるのが好ましい。

【0015】

反応混合物を、90～300、好ましくは150～230の範囲の温度で転化する。この反応工程での圧力は、混合物が単一液相を構成するように選択されるのが好ましい。使用される反応器は、例えば、流動管であっても良い。この反応段階での滞留時間は、10時間までであり、0.1～3時間の範囲が好ましく、0.1～1時間の範囲が特に好ましい。

【0016】

(2)工程1の転化混合物を、230～400、好ましくは250～280の範囲の温度で、液相及び気相が得られ且つこの気相を液相から分離可能な圧力下にて更に転化

10

【0017】

気相の除去は、攪拌器付又は攪拌器付ではない分離タンク又はタンク群(tank battery)、及び蒸発装置、例えば循環型蒸発器、又はフィルム押出器(filmtruder)によるような薄膜蒸発器、又は相界面の増大を保証する管状円盤反応器(annular disk reactor)を用いて行うことができる。所定の状況下では、反応混合物の再循環又はループ式反応器の使用により、相界面を増大させることが必要な場合もある。更に、水蒸気又は不活性ガスを液相に添加することによって、気相の除去を促進することもある。

20

【0018】

重合度が十分である場合、得られる溶融ポリマーを、例えばギアポンプを用いることによって第二段階から排出し、水浴で冷却し、そして当該技術者等に公知の次処理工程、例えば押出、抽出、着色、焼き入れ(tempering)によって更に処理することができる。

【0019】

第2処理工程の考え得る形態において、圧力は、予め選択された温度で水の平衡蒸気圧に等しいため、例えば100分間という限られた時間で、反応混合物から水を除去することができる。しかしながら、重合度又は生成物の粘度が高いと、低圧にて反応混合物の効果的な縮合を可能にする別の第三段階が必要となる。

【0020】

30

(3)縮合により得られた水の除去は、第3工程において、攪拌器付又は攪拌器付ではない分離タンク又はタンク群、及び蒸発装置、例えば循環型蒸発器、又はフィルム押出器によるような薄膜蒸発器、又は相界面の増大を保証する管状円盤反応器を用いる第2工程と同様に行う。所定の状況下では、反応混合物の再循環又はループ式反応器の使用により、相界面を増大させることが必要な場合もある。更に、不活性ガスを液相及び気相に添加することによって、水の除去を促進することが可能である。反応温度は、250～310の範囲に設定されるのが好ましく、270～290の範囲に設定されるのが特に好ましく、反応圧力は、2バール(2.0×10^5 Pa)未満であるのが好ましい。

【0021】

上述した処理の前に、以下の工程(a)～(c)を先行させても良い：

40

(a)ヘキサメチレンジアミン及びアミノカプロニトリルの水素化混合物と水とを混合し、次いで90～400の範囲の温度及び0.1～ 1.5×10^6 Paの範囲の圧力下で転化する工程、

(b)工程(a)で得た転化混合物を、200～350の範囲の温度及び工程(a)の圧力より低く且つ液相及び気相が得られるように調節された圧力下で更に転化し、気相を液相から分離する工程、及び

(c)これにより得られた転化混合物をジカルボン酸と混合して、反応混合物を形成し、次いで反応混合物を、上述した工程(1)、工程(2)及び工程(3)と同様に転化する工程。

【0022】

50

この方法の別の好ましい形態において、アミノカプロニトリル - ヘキサメチレンジアミン水素化混合物を水と反応させるが、二官能性酸を添加しないで、一段階以上の処理予備段階 (process prestage) において反応させ、その後、これにより得られた生成混合物を所望の酸、例えば好ましくはアジピン酸と組み合わせ、そして上述した処理段階 (1) ~ (3) (処理工程 (1) ~ (3)) で重合する。

【0023】

1. 予備段階 (a)

第1予備段階において、水素化混合物を、 $90 \sim 400$ 、好ましくは $180 \sim 310$ 、特に $220 \sim 270$ の範囲の温度で水と加熱し、そして圧力を $0.1 \sim 1.5 \times 10^6$ Pa、好ましくは $1 \sim 10 \times 10^6$ Pa、特に $4 \sim 9 \times 10^6$ Paの範囲に設定する。 10

【0024】

本発明により、アミノカプロニトリルの水に対するモル比 $1:1 \sim 1:6$ 、特に好ましくは $1:1 \sim 1:4$ 、最も好ましくは $1:1 \sim 1:3$ で水を用い、且つ使用されるアミノカプロニトリルに対して水を過剰に用いるのが好ましい。

【0025】

圧力及び温度を相互に調節して、反応混合物が単一の液相を構成するのが好ましい。この単一相法で好ましい形態は、必要により以下に開示する触媒材料で充填されている流動管である。

【0026】

この段階の別の形態において、圧力及び温度を相互に調節して、液相及び気相を得ることも可能である。この形態において、液相は転化混合物に相応する一方、気相は除去される。主としてアンモニア及び水蒸気から構成される気相を、一般に、蒸留装置を用いて絶えず除去する。この蒸留中に共除去される蒸留液 (蒸留物) の有機組成分、すなわち主として未転化アミノニトリル及びヘキサメチレンジアミンを、完全に又は一部は、第1予備段階及び/又は次の予備段階に再循環させても良い。 20

【0027】

二相法による処理は、反応混合物の見かけ温度 (bulk temperature) と関連づけられる、純水及びヘキサメチレンジアミンの蒸気圧より高く且つアンモニアの平衡蒸気圧より低い圧力にて行われるのが好ましい。

【0028】

二相法による処理の特に好ましい形態では、流れが上流方向 (逆流) であり且つ必要により、気相除去用の別の開口を生成物出口の上側に備える縦型流動管を利用する。この管型反応器は、触媒材料、特に触媒ペレットで完全に又は部分的に充填されていても良い。好ましい形態において、二相法に使用される縦型反応器は、相境界まで触媒材料で最大限充填されている。 30

【0029】

本発明により、アミノニトリル - ヘキサメチレンジアミン - 水の混合物を、第1段階への導入前に、熱交換器によって加熱する。アミノニトリル - ヘキサメチレンジアミン水素化混合物及び水をそれぞれ別個に加熱し、そして第1段階で混合素子によって混合することも適当であろう。 40

【0030】

反応混合物の滞留時間は、一般に、 10 分 ~ 10 時間の範囲に設定され、 30 分 ~ 6 時間の範囲に設定されるのが好ましい。この滞留時間に対しては、限定がない。

【0031】

2. 予備段階 (b)

第1予備段階で反応混合物が単一の液相を構成する場合、第2の予備段階を用いるのが好ましい。本発明により、第1予備段階で得られた転化混合物を、予備段階2において、 $200 \sim 350$ の範囲、好ましくは $210 \sim 300$ の範囲、特に $230 \sim 270$ の範囲の温度及び段階1の圧力より低い圧力で更に転化する。第2段階での圧力は、段階1の圧力より低く、少なくとも 0.5×10^6 Paであり、一般的には $0.1 \sim 4.5 \times 10^6$ Pa 50

$0.5 \sim 1.5 \times 10^6$ Pa の範囲であり、 $0.5 \sim 1.5 \times 10^6$ Pa の範囲が好ましく、特に $2 \sim 6 \times 10^6$ Pa の範囲である。

【0032】

段階2での温度及び圧力は、気相及び液相が得られ且つ気相を液相から分離可能となるように選択される。

【0033】

気相の除去は、攪拌器付又は攪拌器付ではない分離タンク又はタンク群、及び蒸発装置、例えば循環型蒸発器、又はフィルム押出器によるような薄膜蒸発器、又は相界面の増大を保證する管状円盤反応器を用いることによって行っても良い。所定の状況下では、反応混合物の再循環又はループ式反応器の使用により、相界面を増大させることが必要な場合もある。更に、水蒸気又は不活性ガスを液相に添加することによって、気相の除去を促進する場合もある。

10

【0034】

圧力は、予め選択された温度下で調節されて、アンモニアの平衡蒸気圧未満であり且つ予め決定された温度で反応混合物における他の成分の平衡蒸気圧を超えるのが好ましい。このようにして、特にアンモニアの除去に有利となり得るため、酸アミド基の加水分解速度を上昇させることが可能となる。

【0035】

段階2での転化混合物に対する好ましい滞留時間は、10分～5時間の範囲であり、30分～3時間の範囲とするのが好ましい。滞留時間には、いかなる限定もない。

20

【0036】

第1予備段階と第2予備段階間の製造ラインは、ラシヒリング等の充填素子又はズルツァ(Sulzer)混合素子を具備して、転化混合物の気相への制御膨張を可能にしても良い。これは、第一段階の単一相法に特に利用する。

【0037】

更なる転化に使用される本発明によるアジピン酸又はテレフタル酸等の二官能性酸を、次の処理段階前に、この予備段階で得た転化混合物と混合する(上記を参照)。これは、例えばこの予備段階で得た生成物流とアジピン酸又はテレフタル酸の水溶液とを混合する静的又は動的混合器によって行うこともある。必要により、この酸を、混合素子又は攪拌素子を備えた第2予備段階に直接計量導入しても良い。

30

【0038】

転化を、金属酸化物の固定床触媒の存在下に一段階以上で行うことも可能である。

【0039】

固定床触媒は、第1予備段階及び段階(1)の反応器で使用されるのが好ましい。しかし、必要により他の処理段階で用いても良い。触媒充填反応器を、単一液相で運転させるのが好ましい。

【0040】

本発明の目的のために、 β -ゼオライト、シート状シリケート、酸化アルミニウム又は二酸化チタン触媒から選択されるブレンステッド酸触媒が好ましい。これらの触媒の混合物を用いることも可能である。二酸化チタン触媒は、70～100質量%のアナターゼ及び0～30質量%のルチルを含んでいるのが好ましく、二酸化チタンの40質量%までが酸化タングステンに置き換えられていても良い。極めて高濃度(高純度)のアミノニトリルを使用する場合には、二酸化チタン触媒中のアナターゼ留分を可能な限り高くする。純粋なアナターゼ触媒を用いるのが好ましい。使用されるアミノニトリルが不純物を含んでいる場合(例えば、1～3質量%の不純物)には、アナターゼとルチルの混合物を含む二酸化チタン触媒を用いるのが好ましい。アナターゼ留分は70～80質量%であり、ルチル留分は20～30質量%であるのが好ましい。約70質量%のアナターゼ及び約30質量%のルチルを含む二酸化チタン触媒の場合に特に好ましい。この触媒の細孔容積は0.1～5 ml/g の範囲であり、0.2～0.5 ml/g の範囲であるのが好ましい。平均孔径は、0.005～0.1 mm の範囲であるのが好ましく、0.01～0.06 mm の

40

50

範囲が特に好ましい。粘性の高い生成物を使用する場合、平均孔径は大きくする。切断硬度は20Nを超えるのが好ましく、25Nを超えるのが特に好ましい。BET表面積は40m²/gを超えるのが好ましく、100m²/gを超えるのが特に好ましい。BET表面積を小さくする場合、選択されるバルク体積（見かけ体積：bulk volume）を対応するように高くして、適当な触媒性能を保証することが可能となる。特に好ましい触媒は、以下の性質を有する：100質量%のアナターゼ、0.3ml/gの細孔容積、0.02mmの平均孔径、32Nの切断硬度、116m²/gのBET表面積；又は84質量%のアナターゼ、16質量%のルチル、0.3ml/gの細孔容積、0.03mmの平均孔径、26Nの切断硬度、46m²/gのBET表面積。この触媒を、例えばデグサ（Degussa）、フィンティ（Finnti）又はケミラ（Kemira）社から入手するような市販の粉末から得ても良い。酸化タングステンを使用する場合、40質量%まで、好ましくは30質量%まで、特に好ましくは15～25質量%の二酸化チタンが酸化タングステンで置換されていても良い。この触媒を、Ertl, Knoezinger, Weitkamp: "Handbook of heterogeneous catalysis", VHC Weinheim, 1997, 98頁以降に開示されているように調製しても良い。この触媒を、所望の有用な形態で用いても良い。

10

【0041】

二酸化チタンと同様に、別の好ましい触媒（例えば、VKR611）は、約9%のクレイ、0.8%の酸化アルミニウム及び約4%の酸化リンを含んでいる。4mmの押出物に付形され、そしてか焼される上記組成の触媒は、100%耐防水性であり、53Nを超える切断硬度を有する。

20

【0042】

触媒を、付形体、押出物又はペレットの形態で用い、特にペレットの形態で用いるのが好ましい。このペレットは、生成混合物との分離を容易にし、且つ転化の間に生成物の流動性を損なわないようにするため、十分に大きくするのが好ましい。この触媒がペレット状であることにより、第1段階の出口にて触媒の機械的除去が可能となる。これは、触媒を含む処理段階の出口に機械的なフィルター又は分子篩を設置することによって達成される場合がある。

【0043】

以下の実施例で、本発明を説明する。

【0044】

30

【実施例】

[分析]

相対粘度（RV）、構築された分子量の測定及び重合度を、抽出材料の場合は1質量%濃度、そして非抽出ポリマーの場合は1.1質量%濃度の、それぞれ96%濃度硫酸溶液中でウッペロー粘度計を用いて25℃にて測定した。非抽出ポリマーを、分析前に20時間減圧下にて乾燥した。

【0045】

抽出する場合、100質量部のポリカプロラクタムを、鉄を全く含まない水400質量部と還流下にて100℃で32時間攪拌し、そして水を除去後、100℃で減圧下に20時間徐々に乾燥、すなわち後縮合を避けて乾燥した。

40

【0046】

[処理の管理]

処理実施例を、攪拌器付1L（リットル）のオートクレーブで行った。実施例6～10において、水を、反応器の出口を介して、所定の間隔で反応混合物に絶えず給送した。

【0047】

各処理方法により製造される反応混合物の組成及び生成物の相対粘度を、表にまとめた。

【0048】

HMDはヘキサメチレンジアミンであり、ACNはアミノカプロニトリルであり、そしてADAはアジピン酸である。

50

【 0 0 4 9 】

[実施例 1]

反応材料をオートクレーブに導入し、そしてこのオートクレーブを密閉し、脱気し、そして窒素で繰り返しフラッシュした。その後、密閉反応器中の混合物を 215 の反応温度に 2 時間曝した。次いで、反応温度を 280 まで昇温させ、そして反応器を、内部圧を調節して 18 バール (1.8×10^6 Pa) とするように制御弁によって開放した。1 時間の反応時間後、オートクレーブ中の圧力を 30 分で約 5 バール (5.0×10^5 Pa) の環境圧 (周囲の圧力: ambient) に低下させた。その後、溶融ポリマーを 280 で 60 分間、後縮合し、そして水浴中で押出し、ペレット化し、乾燥した。

【 0 0 5 0 】

10

[実施例 2]

反応材料をオートクレーブに導入し、そしてこのオートクレーブを密閉し、脱気し、そして窒素で繰り返しフラッシュした。その後、密閉反応器中の混合物を 270 の反応温度に 2 時間曝した。次いで、反応温度を 280 まで昇温させ、そして反応器を、内部圧を調節して 18 バール (1.8×10^6 Pa) とするように制御弁によって開放した。1 時間の反応時間後、オートクレーブ中の圧力を 30 分で約 5 バール (5.0×10^5 Pa) に低下させ、次いで 1 時間で約 1 バール (1.0×10^5 Pa) に低下させた。溶融ポリマーを 280 で 45 分間、後縮合し、そして水浴中で押出し、ペレット化し、乾燥した。

【 0 0 5 1 】

20

[実施例 3]

反応材料をオートクレーブに導入し、そしてこのオートクレーブを密閉し、脱気し、そして窒素で繰り返しフラッシュした。その後、密閉反応器中の混合物を 215 の反応温度に 2 時間曝した。次いで、反応温度を 280 まで昇温させ、そして反応器を、内部圧を調節して 18 バール (1.8×10^6 Pa) とするように制御弁によって開放した。1 時間の反応時間後、オートクレーブ中の圧力を 30 分で約 5 バール (5.0×10^5 Pa) に低下させ、次いで 1 時間で約 1 バール (1.0×10^5 Pa) に低下させた。溶融ポリマーを 280 で 20 分間、後縮合し、そして水浴中で押出し、ペレット化し、乾燥した。

【 0 0 5 2 】

30

[実施例 4]

反応材料をオートクレーブに導入し、そしてこのオートクレーブを密閉し、脱気し、そして窒素で繰り返しフラッシュした。その後、密閉反応器中の混合物を 215 の反応温度に 2 時間曝した。次いで、反応温度を 280 まで昇温させ、そして反応器を、内部圧を調節して 18 バール (1.8×10^6 Pa) とするように制御弁によって開放した。1 時間の反応時間後、オートクレーブ中の圧力を 30 分で約 5 バール (5.0×10^5 Pa) に低下させ、次いで 1 時間で約 1 バール (1.0×10^5 Pa) に低下させた。溶融ポリマーを 280 で 50 分間、後縮合し、そして水浴中で押出し、ペレット化し、乾燥した。

【 0 0 5 3 】

40

[実施例 5]

反応材料をオートクレーブに導入し、そしてこのオートクレーブを密閉し、脱気し、そして窒素で繰り返しフラッシュし、その後加熱した。反応温度を 280 とした後、反応器を、内部圧を調節して 18 バール (1.8×10^6 Pa) とするように制御弁によって開放した。1 時間の反応時間後、オートクレーブ中の圧力を 30 分で約 5 バール (5.0×10^5 Pa) に低下させ、次いで 1 時間で約 1 バール (1.0×10^5 Pa) に低下させた。溶融ポリマーを 280 で 15 分間、後縮合し、そして水浴中で押出し、ペレット化し、乾燥した。

【 0 0 5 4 】

【 表 1 】

50

表 1

実施例	組成	相対粘度
1	150 g の水 84 g の ADA 66 g の HMD 150 g の ACN	2.47
2	150 g の水 84 g の ADA 66 g の HMD 150 g の ACN	2.15
3	150 g の水 134 g の ADA 106 g の HMD 60 g の ACN	2.42
4	150 g の水 33 g の ADA 27 g の HMD 240 g の ACN	1.88
5	150 g の水 84 g の ADA 66 g の HMD 150 g の ACN	1.88

【 0 0 5 5 】

[実施例 6]

反応材料をオートクレーブに導入し、そしてこのオートクレーブを密閉し、脱気し、そして窒素で繰り返しフラッシュした。その後、密閉反応器中の反応混合物を 270 の反応温度に 1 時間曝した。制御弁を開放して、反応器の内部圧を 30 分で 30 パール (3.0×10^6 Pa) に調節した。次いで、水を除去した。ピストンポンプにより、60 g / 時間の速度で水を反応混合物に計量導入した。2 時間後、水の除去を終了し、オートクレーブ中の圧力を 1 時間で 1 パール (1.0×10^5 Pa) に低下させた。溶融ポリマーを 270 で更に 2 時間、転化又は後縮合し、そして押出し、ペレット化し、乾燥した。

【 0 0 5 6 】

[実施例 7 ~ 9]

反応材料をオートクレーブに導入し、そしてこのオートクレーブを密閉し、脱気し、そして窒素で繰り返しフラッシュした。その後、密閉反応器中の反応混合物を 270 の反応温度に 1 時間曝した。制御弁を開放して、反応器の内部圧を 30 分で 30 パール (3.0×10^6 Pa) に調節した。次いで、水を除去した。ピストンポンプにより、60 g / 時間の速度で水を反応混合物に計量導入した。2 時間後、水の除去を終了し、オートクレーブ中の圧力を 1 時間で 1 パール (1.0×10^5 Pa) に低下させた。溶融ポリマーを

270 で更に1時間、転化又は後縮合し、そして押出し、ペレット化し、乾燥した。

【0057】

[実施例10]

反応材料をオートクレーブに導入し、そしてこのオートクレーブを密閉し、脱気し、そして窒素で繰り返しフラッシュした。その後、反応混合物を密閉反応器中で加熱した。270の生成物温度に達した直後、制御弁を開放して、反応器の内部圧を30分で30バール(3.0×10^6 Pa)に調節した。次いで、水を除去した。ピストンポンプにより、60g/時間の速度で水を反応混合物に計量導入した。2時間後、水の除去を終了し、オートクレーブ中の圧力を1時間で1バール(1.0×10^5 Pa)に低下させた。溶融ポリマーを270で更に1時間、転化又は後縮合し、そして押出し、ペレット化し、乾燥した。

10

【0058】

【表2】

表2

実施例	組成	相対粘度
6	150 g の水 33 g の ADA 27 g の HMD 240 g の ACN	2.61
7	150 g の水 134 g の ADA 106 g の HMD 60 g の ACN	3.60
8	150 g の水 117 g の ADA 93 g の HMD 90 g の ACN	2.98
9	150 g の水 150 g の ADA 120 g の HMD 30 g の ACN	3.73
10	150 g の水 134 g の ADA 106 g の HMD 60 g の ACN	3.52

20

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 クラウス、ディーター

ドイツ、D - 6 7 2 6 9、グリーンシュタット、ランガセ、3 8

(72)発明者 レーマン、マルティン

ドイツ、D - 6 9 1 2 4、ハイデルベルク、リークニッツァーシュトラッセ、3 3

審査官 宮本 純

(56)参考文献 特開昭62 - 158721 (JP, A)

国際公開第98 / 008889 (WO, A1)

国際公開第93 / 004107 (WO, A1)

国際公開第98 / 011060 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C08G 69/00- 69/50