

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-515282

(P2005-515282A)

(43) 公表日 平成17年5月26日(2005.5.26)

(51) Int.Cl.⁷

C08G 69/06

F I

C08G 69/06

テーマコード (参考)

4J001

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2003-562176 (P2003-562176)	(71) 出願人	503220392
(86) (22) 出願日	平成15年1月7日 (2003.1.7)		ディーエスエム アイビー アセツ ビー、ブイ、
(85) 翻訳文提出日	平成16年7月26日 (2004.7.26)		オランダ国, 6411 ティーイー ヘーレン, ヘット オーバールーン 1
(86) 国際出願番号	PCT/NL2003/000003		
(87) 国際公開番号	W02003/062302	(74) 代理人	100085545
(87) 国際公開日	平成15年7月31日 (2003.7.31)		弁理士 松井 光夫
(31) 優先権主張番号	02075325.7	(72) 発明者	クロムバッハ, ロベルト, コンラド, バーバラ
(32) 優先日	平成14年1月25日 (2002.1.25)		オランダ国, 6462 シーイー ケルクラデ, アンゲラストラート 17
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(72) 発明者	ルルケンス, ルーディ
			オランダ国, 6267 イージェイ カディアー エン キール, ケルクストラート 173
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミドの分子量を増加させるための固相後縮合法

(57) 【要約】

本発明は、ポリアミドプレポリマーを固体状態で、高められた温度で不活性ガス雰囲気
に曝すことによる固相後縮合によってポリアミドの分子量を増加させる方法において、該
方法が、ポリアミドが曝されるところのガス雰囲気が露点 $T_{\text{dew-1}}$ を有するところの工程
(a) およびそれに続く、ポリアミドが曝されるところのガス雰囲気が露点 $T_{\text{dew-2}}$ を有
するところの工程 (b) を含み、ここで $T_{\text{dew-1}}$ は $T_{\text{dew-2}}$ より高いところの方法に関する
。効果は、高分子量ポリアミドがより短い時間で得られ得ることである。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリアミドブレポリマーを固体状態で、高められた温度で不活性ガス雰囲気曝すことによる固相後縮合によってポリアミドの分子量を増加させる方法において、該方法が、ポリアミドが曝されるところのガス雰囲気が露点 $T_{\text{dew-1}}$ を有するところの工程 (a) およびそれに続く、ポリアミドが曝されるところのガス雰囲気が露点 $T_{\text{dew-2}}$ を有するところの工程 (b) を含むことを特徴とし、ここで $T_{\text{dew-1}}$ は $T_{\text{dew-2}}$ より高いところの方法。

【請求項 2】

ポリアミドがポリアミド - 6 またはポリアミド - 12 である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

ポリアミドが少なくとも 260 の融点を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

ポリアミドが、ポリアミド - 4, 6、そのコポリマー、ポリアミド - 6, 6 およびそのコポリマーから成る群から選択される、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

$T_{\text{dew-1}}$ が $T_{\text{dew-2}}$ より少なくとも 10 高い、請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

$T_{\text{dew-2}}$ が高々 20 である、請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

$T_{\text{dew-1}}$ が少なくとも 30 である、請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

工程 (a) および工程 (b) のガス雰囲気が、ポリアミドポリマーの融点より 20 ~ 100 下の温度を有する、請求項 1 ~ 7 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

工程 (a) のガス雰囲気が温度 $T_{\text{gas-1}}$ を有し、工程 (b) のガス雰囲気が温度 $T_{\text{gas-2}}$ を有し、ここで $T_{\text{gas-1}}$ は $T_{\text{gas-2}}$ より少なくとも 10 高い、請求項 1 ~ 8 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

ポリアミドが高々 100 ml / g の初期粘度数 VN_0 を有する、請求項 1 ~ 9 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

工程 (a) の終わりにポリアミドが粘度数 VN_{int} に対応する中間粘度を有し、かつ工程 (b) の終わりにポリアミドポリマーが粘度数 VN_{end} に対応する最終粘度を有する、ここで VN_{int} は VN_{end} の高々 90 % であり、これらの粘度数は ISO 307 に従って測定される、請求項 1 ~ 10 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

工程 (a) におけるポリアミドが、ISO 307 に従って測定される少なくとも 70 ml / g の粘度数 VN_{int} に対応する中間粘度を得た後に工程 (b) が開始される、請求項 1 ~ 11 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

ポリアミドが、フィラー、強化剤、難燃剤、着色剤および安定剤を含む群から選択される少なくとも 1 の添加剤を含む、請求項 1 ~ 12 の何れか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリアミドを固体状態で、高められた温度で不活性ガス雰囲気曝すことによる固相後縮合によってポリアミドの分子量を増加させる方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリアミドを固体状態で、高められた温度で不活性ガス雰囲気曝すことによるポリ

10

20

30

40

50

ミドの固相後縮合 (SSPC) は、ポリアミドの分子量を増加させるための周知の方法である。SSPC は、ポリアミドプレポリマーにしばしば適用され、そして高分子量ポリアミドを製造する産業において通常使用される。ポリアミドの SSPC は実際には常に、高められた温度で、減圧下でまたは不活性雰囲気下、たいていは窒素雰囲気下、で行われる。不活性ガス雰囲気は、酸素を本質的に含まないガス雰囲気であると理解される。SSPC 法は、水蒸気含量が 0 % (乾燥ガス) ~ 100 % (過熱水蒸気) である不活性ガス下で行われ得る。圧力および温度は、他のプロセス変数である。高い温度および低い水蒸気含量は、固相後縮合の反応速度の増加に寄与する。

【0003】

そのような SSPC 法は、M. Kulkarni および S.K. Gupta, Journal of Applied Polymer Science, (1994) Vol. 53, 85-103 から公知である。この論文では、ポリアミド - 6 型ポリアミドの SSPC の反応速度設計が研究された。第 95 および 96 頁に、高い水濃度が縮合動力学に負の影響を及ぼすことがグラフで示され、報告されている。上記影響は、6 時間より長い滞在時間のために明らかである。反応速度を高めるためには、ポリアミドを取り巻く蒸気相の水濃度が減少されなければならない。これは、あるレベルまでの低下でのみ有効である。第 95 頁で言及されているように、水濃度をそのレベルより下の値にさらに下げても改善はあまり得られない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、ポリアミドを固体状態で不活性ガス雰囲気に曝すことによってポリアミドの分子量を増加させるための固相後縮合法を提供することである。上記方法は後縮合反応の反応速度をさらに高め、それによって、同じ温度での公知方法と比較したとき、増加された分子量を有するポリアミドを得るためのより短い製造時間を可能にし、または一層高い分子量を有するポリアミドを同じ製造時間でもたす。

【課題を解決するための手段】

【0005】

この目的は、固相後縮合法が、ポリアミドが曝されるところのガス雰囲気が露点 T_{dew-1} を有するところの工程 (a) およびそれに続く、ポリアミドが曝されるところのガス雰囲気が露点 T_{dew-2} を有するところの工程 (b) を含む、ここで T_{dew-1} は T_{dew-2} より高い、ことによって達成される。

【発明の効果】

【0006】

本発明に従う上記 2 つの工程 (a) および (b) を含む固相後縮合法の効果は、増加された分子量を有するポリアミドが、短縮された製造時間で得られ得ることである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

2 つの後縮合工程を含む、ポリアミドの SSPC 法は、欧州特許出願公開第 0732351 号から公知である。欧州特許出願公開第 0732351 号に従う方法は、ポリアミドプレポリマーが第 1 の温度に加熱され、そしてその温度で所定の期間保持されるところの第 1 工程、およびプレポリマーが第 2 の温度にさらに加熱され、そしてその温度で保持されるところの第 2 工程を含む。この公開特許の中心はポリアミド - 6.6 および、オリゴマーの揮発の防止である。この公開特許には、不活性ガスの高い水分がポリアミドの低められた変色に関して有利であることが示されているが、不活性ガスの露点は 0 ~ 30 でなければならないことが開示されている。上記 2 工程におけるガス雰囲気の露点の変化については言及されていないし、所望の有利な効果を有する本発明に従う方策についても示されていない。

【0008】

2 工程 SSPC 法は米国特許第 3821171 号にも記載されている。この特許は、第 1 工程においてポリアミド - 6.6 プレポリマー顆粒を不活性ガス雰囲気中で 205 °C 以上

り下の温度に加熱し、そして第2工程で205より上の温度に加熱し、好ましくは不活性ガスが本質的に水分を含まない、ことによるSSPC法を記載している。不活性ガスがより熱くかつより乾燥しているほど、ポリマーの分子量はより迅速に増加されることが言及されている。米国特許第3821171号には、所望の有利な効果を有する本発明に従う方策については示されていない。

【0009】

ポリアミドを固体状態で不活性ガス雰囲気曝すことによる固相後縮合によるポリアミドの分子量を高めるための本発明に従う方法は、ポリアミドが曝されるところのガス雰囲気が露点 $T_{\text{dew}-1}$ を有するところの工程(a)およびそれに続く、ポリアミドが曝されるところのガス雰囲気が露点 $T_{\text{dew}-2}$ を有するところの工程(b)を含み、ここで $T_{\text{dew}-1}$ は $T_{\text{dew}-2}$ より高い。

10

【0010】

固体状態とは、ポリアミドがその融点よりも下の温度を有する状態を意味する。ポリアミドの融点は、本明細書では、10/分の加熱速度で開放式で示差走査熱量法(DSC)によって測定される溶融ピークのピーク温度であると理解される。加熱されると溶融するよりもむしろ分解するポリアミドの場合、融点は、本明細書では、10/分の加熱速度で開放式でDSCまたは熱重量分析(TGA)によって測定される、ポリアミドが分解し始めるときの温度であると理解される。

【0011】

不活性ガス雰囲気は、本明細書では、酸素を本質的に含まないガス雰囲気であると理解される。そのようなガス雰囲気は、例えば、窒素、アルゴン、二酸化炭素、水蒸気またはそれらの混合物を含み得る。ガス雰囲気のために使用される典型的な圧力は、プロセスまたは装置の型に依存して、0.01バールから10バールまで変わる。

20

【0012】

ガス雰囲気の露点は、ガス雰囲気を冷却したとき、ガスガス雰囲気中の水蒸気が凝縮し始めるときの温度であると理解される。ガス雰囲気の露点を制御するための適する方法は、例えば、乾燥ガスと100%水蒸気とを、要求される露点に対応する割合で混合すること；過剰の水蒸気を含むガス雰囲気を、例えば過剰の水を凝縮しそして除去するためにスクラバーに通すことによって、要求される露点に等しい温度に冷却すること；および分子ふるいなどの吸収剤または五酸化リンなどの乾燥剤にガスを通すことによって供給ガスを乾燥させることである。

30

【0013】

ポリアミドの後縮合の間、一般にポリアミドの分子量は増加する。分子量の増加は、例えば、ポリアミドを溶解するための適する溶媒中のポリアミドの溶液の粘度を測定することによって追跡され得る。ポリアミドの粘度は、通常、ギ酸または96%硫酸中で測定されている。粘度レベルは、例えば、粘度数(VN)として表され得る。粘度数による粘度の測定は、ISO307にしたがって、90重量%ギ酸中の0.005g/mlのポリアミド濃度を用いて行われる。ポリアミドがギ酸に溶解しない場合、粘度数は、96重量%硫酸中で測定される(国際標準化機構(International Organization for Standardization)「プラスチック-ポリアミド-粘度数の測定」ISO307、第2版、1984-05-15)。

40

【0014】

後縮合に必要な時間は、所定の時間であり得、またはある粘度を有するポリアミドが得られるときの時間によって決定され得る。

【0015】

本発明の方法は、ポリアミドの固相後縮合に適する任意の反応器中で行われ得る。適する反応器は、例えば、ナイロン プラスチック ハンドブック(Kohan, Hanser Verlag Publishers, Munich, 1995, 28-29頁)(引用することにより本明細書に組み入れられる)および「Kunstatof Handbuch, Band 3/4, Poliamiden」(Vieweg/Muller, Carl Hanser Verlag, Muncehn, 1998, 651-562頁)(引用することにより本明細書に組み入れられる)に

50

言及されている。適する反応器の例は、例えば、固定床反応器、移動床反応器、回転ドラム、タンブルドライヤー、流動床反応器などである。また、ポリアミドの固相後縮合に適する任意のプロセス型も、本発明の方法を行うために選択され得る。バッチ法および連続法の両方がこの目的のために実施され得る。連続法で行われる本発明の方法に関しては、単一のフロー - スルー反応器または1より多くのフロー - スルー反応器の組み合わせが使用され得る。

【0016】

単一のフロー - スルー反応器が使用されるとき、反応器は好ましくは、工程(a)におけるポリアミドが露点 $T_{\text{dew}-1}$ を有するガス雰囲気中に曝されるところの部分および工程(b)におけるポリアミドが露点 $T_{\text{dew}-2}$ を有するガス雰囲気中に曝されるところの別の部分を含む。上記部分は、必ずしも物理的に分離されていなくてもよい。上記した2つの部分を有するそのようなフロー - スルー反応器は、それによって工程(a)のための部分を作る、工程(a)のガス雰囲気のための少なくとも1のガス入口および1のガス出口、ならびにそれによって工程(b)のための他の部分を作る、工程(b)のガス雰囲気のための少なくとも1のガス入口および1のガス出口を含む得る。

10

【0017】

1より多くのフロー - スルー反応器の組み合わせが使用されるとき、工程(a)におけるポリアミドを露点 $T_{\text{dew}-1}$ を有するガス雰囲気中に曝するためおよび工程(b)におけるポリアミドを露点 $T_{\text{dew}-2}$ を有するガス雰囲気中に曝するために、好ましくは、別々のフロー - スルー反応器が使用される。

20

【0018】

本発明のSSPC法のために種々の型の反応器の組み合わせも使用され得る。本発明の好ましい実施態様では、ポリアミドが工程(a)および/または工程(b)のガス雰囲気中に曝されるところの、上記方法の少なくとも1の工程が、タンブルドライヤー中で行われる。この実施態様の利点は、ペレットが壁によって加熱され、大きいガス流が必要でないことである。本発明の別の好ましい実施態様では、ポリアミドがガス雰囲気中に曝されるところの上記方法の少なくとも1の工程が移動床反応器中で行われる。この実施態様の利点は、連続操作が可能であることである。

【0019】

本発明に従う方法では、ポリアミドが、その分子量がSSPCによって増加され得るところの任意のポリアミドであり得る。ポリアミドは、低分子量ポリアミド、例えばポリアミドプレポリマー、ならびに高分子量ポリアミドであり得る。ポリアミドはまた、何らかの種類の後縮合プロセスをすでに受けているが、分子量の更なる増加を得るために更なる後縮合を必要とするポリアミドでもあり得る。ポリアミドプレポリマーは、ポリアミドの製造に適するモノマーから得られ、かつプレ重合法として一般に公知の方法で製造された生成物である。公知のプレ重合法は、例えば欧州特許第0254367号に開示された、溶融重合および溶液重合を含む。高分子量ポリアミドは、1以上の選択された用途のために適する分子量を有するポリアミドポリマーであると理解される。分子量をさらに増加することによって、ポリアミドは、他の用途にも同様に適するものにされ得る。高分子量ポリアミド、中でも特にPA-6、PA-6.6、PA-4.6、PA-11、PA-12およびそれらのコポリマー、例えば、それらの半芳香族コポリマーは、多くの適用分野、例えば繊維、フィルムおよびエンジニアリングプラスチック、において広い用途がある。

30

40

【0020】

本発明方法におけるポリアミドは、好ましくは、ポリアミドプレポリマーである。これは、プレ重合法およびSSPC法のための条件がお互いに独立して最適化され得、各々の方法における最大の柔軟性を可能にするという利点を有する。

【0021】

本発明に従うSSPC法は、任意の脂肪族ポリアミド、半芳香族ポリアミドまたはそれらのコポリマーであり得るところの任意の型のポリアミドに適用され得る。脂肪族ポリアミドは、(シクロ)脂肪族ジアミンおよび/または(シクロ)脂肪族ジカルボン酸、脂肪

50

族 , - アミノ酸、環式ラクタム、またはこれらのモノマーの混合物から製造されるポリアミドである。半芳香族ポリアミドは、芳香族二酸と脂肪族ジアミンとの組み合わせまたは芳香族ジアミンと脂肪族ジカルボン酸との組み合わせまたはそれらの混合物から製造されるポリアミドである。ポリアミドコポリマーは、本明細書では、ポリアミド三元ポリマー、四元ポリマー、および五元以上のポリマーをも包含すると理解される。ポリアミドコポリマーは、少なくとも2のジアミンモノマーと少なくとも1のジカルボン酸との混合物、および/または少なくとも2のジカルボン酸と少なくとも1のジアミンとの混合物、および/または少なくとも2の脂肪族 , - アミノ酸および/または環式ラクタムジカルボン酸モノマーの混合物、および/または少なくとも1のジアミン、1のジカルボン酸および少なくとも1の脂肪族 , - アミノ酸または環式ラクタムの混合物から製造され得るポリアミドである。

10

【0022】

適する脂肪族ジアミンは、例えば、線状、分岐状および環式のC2 - C15ジアミンである。適する脂肪族ジアミンの例は、1,4-ブタンジアミン、1,6-ヘキサレンジアミン、2-メチル-1,5-ペンタメチレンジアミン(MPMA)、1,9-ノナンジアミン、1,11-ウンデカンジアミンおよび1,12-ドデカンジアミン、m-キシリレンジアミン(MXD)、1,3-ジアミノメチルシクロヘキサン(h-MXD)、p-キシリレンジアミン(PXD)、1,4-ジアミノメチルシクロヘキサン(h-PXD)、および1,4-ジアミノシクロヘキサン(hXD)である。

20

【0023】

適する脂肪族ジカルボン酸は、例えば、線状、分岐状、および環式のC4 ~ C15ジカルボン酸である。適する脂肪族ジカルボン酸の例は、例えば、アジピン酸、ドデカン酸およびp-シクロヘキサンジカルボン酸(CHDA)である。

【0024】

適する脂肪族 , - アミノ酸は、C4 ~ C12 , - アミノ酸を包含する。適する , - アミノ酸の例は、例えば、アミノカプロン酸、アミノウンデカン酸、4-アミノメチル安息香酸(AMB)である。

【0025】

適する環式ラクタムは、例えばカプロラクタム、カプリラクタム、およびドデカラクタムである。

30

【0026】

適する芳香族ジカルボン酸は、オルトフタル酸、イソフタル酸(I)、テレフタル酸(T)およびナフタレンジカルボン酸(N)を包含する。

【0027】

適するポリアミドの例は、例えば、PA-4.6、PA-6.6、PA-hXD.6、PA-PXD.6、PA-h-PXD.6、PA-MXD.6、PA-4.N、PA-6.T、PA-9.T、PA-12.T、PA-MXD.T、PA-h-MXD.T、PA-MPMA.T、PA-6、PA-hXD.12、PA-MXD.12およびPA-PXD.12である。適するコポリアミドの例は、例えば、PA-4.6/6、PA-4.6/6.6、PA-4.6/4.12、PA-4.6/4.16、PA-4.6/4.T、PA-4.6/4.CHDA、PA-6.6/6.T、PA-6/6.T、PA-11/6.T、PA-12/6.T、PA-4.T/6.T、PA-6.T/6.I、PA-6.T/6.CHDA、PA-6/AMBである。適する三元ポリアミドは例えば、PA-4.6/6.T、PA-4.6/4.T/4.I、PA-6.6/6.T/6.IおよびPA-T/6.6/6である。

40

【0028】

本発明の方法は、SSPC条件下での変色に対して限られた感受性を有するポリアミドに有利に適用される。これは、SSPC法が、ポリアミドの変色に関して臨界的であることなく、後縮合時間の短縮のために最適化され得るという利点を有する。適するポリアミドの例は、ポリアミド-6およびポリアミド-12である。

50

【0029】

上記方法は、低融点を有するポリアミドのためにも有利に適用される。上記SSPCは、分子量の同じ増加を同じ時間で達成するためにより低い温度で行われ得、一方、ポリアミド粒子が粘着する危険はあまりないことが分かった。低融点を有するポリアミドの例は、PA-6、PA12、PA11およびそれらのコポリアミドである。これらのポリアミドは一般に、約250より下、より好ましくは230より下の融点を有する。好ましくは、ポリアミドがPA-6である。なぜならば、本発明に従うSSPC法は、ポリアミドの脱重合によるカプロラクタムモノマーの低下された生成を生じ得、その効果は、SSPC法がより低い温度で行われるときに高められるからである。

【0030】

別の局面では、本発明は、特に、低い露点を伴うSSPC条件下で黄変する傾向にあるポリアミドに関する。そのようなポリアミドの例は、ポリアミド-4.6、ポリアミド-6.6、半芳香族ポリアミドおよびこれらのポリアミドのコポリマーである。特に、本発明は、高い融点、すなわち260より高い、より特には280より高い融点を有するポリアミドに関する。そのようなポリアミドの例は、ポリアミド-4.6およびそのコポリマー、ポリアミド-6.6および半芳香族ポリアミドのコポリマーであり、例えば、コポリマーPA-4.6/4.16、PA-4.6/4.T、PA-4.6/4.CHDA、PA-6.6/6.T、PA-6/6.T、PA-11/6.T、PA-12/6.T、PA-4.T/6.T、PA-6.T/6.I、およびPA-6.T/6.CHDAを包含する。

【0031】

上記ポリアミドと組み合わせた本発明に従う方法の利点は、高分子量ポリアミドが短い製造時間で得られるところの公知SSPC法との比較において、そのような高分子量ポリアミドが、同じ温度で行われる公知方法と比較して、さらに短い製造時間でかつ限られた変色を伴って得られ得ることである。

【0032】

ポリアミドの変色は、例えば、黄色度指数(YI)を測定することによって決定され得る。黄色度指数を測定する方法は、「プラスチックの黄色度指数(Yellowness-index of plastics)」ASTM D 1925 1977に記載されている。

【0033】

本発明は特に、ポリアミドがポリアミド-4.6およびそのコポリマーの群から選択されるところの方法に関する。特に、本発明は、1,4-ジアミノブタン、アジピン酸、および所望により0~50%の他のモノマーに基づくポリアミド、特に20%より多い他のモノマーを有するポリアミドに関する。ポリアミド-4.6は、約290の融点を有し、SSPC条件下で黄変に対して極めて感受性が高い。ポリアミド-4.6とテレフタル酸とのコポリマーは一般に、より高い融点を有し、そしてSSPC条件下で黄変する傾向がさらに一層強い。ポリアミドが1,4-ジアミノブタン、アジピン酸および所望により0~50%の他のモノマーに基づくところの本発明の方法の利点は、高分子量ポリアミドポリマーが、同じポリアミドのための公知方法と比較して、実質的に短縮された後縮合時間で得られ、一方、ポリマーの変色は許容され得る低いレベルに限られ得ることである。特定の環境下では、本質的に白色のポリアミドすら得られ、一方、後縮合時間は実質的に短縮される。本質的に白色のポリアミドは、10以下の黄色度指数を有するポリアミドであると考えられる。

【0034】

本発明に従う上記2つの工程(a)および(b)を含む固相後縮合法の効果は、増加された分子量を有するポリアミドが、短縮された製造時間で得られ得ることである。この効果は、 T_{dew-1} が T_{dew-2} より少なくとも10高いところの本発明に従う方法によって高められる。好ましくは、 T_{dew-1} が T_{dew-2} より少なくとも20高く、より好ましくは T_{dew-2} より少なくとも30高く、さらにより好ましくは T_{dew-1} が T_{dew-2} より少なくとも50高い。なぜならば、これは、さらに一層短い製造時間をもたらすからである。

【0035】

本発明の方法では、工程（b）におけるガス雰囲気が、好ましくは高々20の露点を有する。これは、粘度が増加する速度がさらに高められ、そして後縮合時間が短縮され得るという利点を有する。より好ましくは、 $T_{\text{dew}-2}$ が高々0である。なぜならば、そのような低い露点を有するガス雰囲気は、後縮合速度をさらに一層高めるからである。さらにより好ましくは、工程（b）におけるガス雰囲気が乾燥窒素から成る。このガス雰囲気は、窒素以外の不活性ガスを10%より少なく含み、かつ高々0の露点を有する。工程（b）におけるそのようなガス雰囲気は、ポリアミドの粘度の増加がさらにスピードアップされ、そして後縮合のためにより短い時間が必要とされるという利点を有する。窒素およびエネルギーコストを節約するために工程（b）のガス雰囲気を再循環することはさらに有利である。最も好ましくは、工程（b）におけるガス雰囲気が0～-30の $T_{\text{dew}-2}$ を有する。これは、後縮合速度における最適性がポリアミドの限られた変色と共に得られ、かつ露点が分子ふるいによって調節され得るという利点を有する。

10

【0036】

本発明の別の好ましい実施態様では、 $T_{\text{dew}-1}$ が少なくとも30である。これは、黄変があるならばそれが低下した高分子量ポリアミドが得られ得るという利点を有する。より好ましくは、 $T_{\text{dew}-1}$ が少なくとも50であり、これは、黄変があるならばそれがさらに一層少ない、分子量の高められたポリアミドを得ることを可能にする。

【0037】

さらにより好ましくは、 $T_{\text{dew}-1}$ が少なくとも70である。そのようなガス雰囲気の利点は、ポリアミドが工程（a）において変色を何ら示さないことである。そのようなガス雰囲気は、高い熱容量を有し、それによってガス流によるポリアミドの非常に有効な加熱が可能であり、そして窒素に基づくとき、窒素消費が少ない。例えば、乾燥した加熱水蒸気の使用され得る。 $T_{\text{dew}-1}$ は、工程（a）で使用されるガス雰囲気の温度および圧力によって制限される。

20

【0038】

本発明の方法は高められた温度で行われ、その温度は、ポリアミドの融点より下である。工程（a）および工程（b）のガス雰囲気がポリアミドポリマーの融点より20～100下の温度を有するところの方法は、ポリアミド粒子の粘着が生じない、ポリアミドの有意な分解が生じない、および後縮合が、許容され得る速度でなおも進行するという利点を有する

30

【0039】

本発明のさらに好ましい実施態様は、工程（a）のガス雰囲気が温度 $T_{\text{gas}-1}$ を有し、工程（b）のガス雰囲気が温度 $T_{\text{gas}-2}$ を有し、ここで、ガス温度 $T_{\text{gas}-1}$ はガス温度 $T_{\text{gas}-2}$ より少なくとも10高い。利点は、工程（b）における変色が、あるならば、減少されることである。更なる利点は、工程（a）のガス雰囲気がポリアミドの加熱のために使用され得、そしてエネルギーコストが削減され得ることである。

【0040】

本発明に従う方法では、3つの典型的な粘度が識別され得る。ポリアミドが本発明のSSPC法に曝される前のポリアミドの粘度（この粘度を初期粘度と言い、粘度数 VN_0 で表わす）；ポリアミドが工程（a）の終わりでの粘度（この粘度を中間粘度と言い、粘度数 VN_{int} で表わす）；およびSSPC法の工程（b）の終わりでのポリアミドの粘度（これを最終粘度と言い、粘度数 VN_{end} で表わす）である。

40

【0041】

本発明の方法におけるポリアミドは、好ましくは、高々100ml/gの初期粘度数 VN_0 を有する。なぜならば、これは、SSPC法に必要な時間のより大きい短縮を可能にするからである。より好ましくは、 VN_0 が高々50ml/gであり、さらにより好ましくは高々25ml/gである。なぜならば、これは、SSPC法時間のさらに一層大きい短縮を可能にするからである。

【0042】

50

本発明の方法は、工程（a）の終わりにポリアミドが粘度数 VN_{int} に対応する中間粘度を有し、かつ工程（b）の終わりにポリアミドポリマーが粘度数 VN_{end} に対応する最終粘度を有する、ここで VN_{int} は VN_{end} の高々 90% である（これらの粘度数は ISO 307 に従う方法で測定される）、ときに有利に行われる。そのような方法の利点は、所望の最終粘度に達するための全後縮合に必要な時間の更なる短縮があることである。より好ましくは、 VN_{int} が VN_{end} の高々 80% であり、さらにより好ましくは VN_{int} が VN_{end} の高々 70% であり、これは、全後縮合時間のさらに一層の短縮をもたらす。好ましくは、 VN_{int} が VN_{end} の少なくとも 30% であり、より好ましくは VN_{end} の少なくとも 50% である。

【0043】

10

本発明の方法は、好ましくは、工程（a）におけるポリアミドが、ISO 307 に従う方法によって測定される少なくとも 70 ml/g の粘度数 VN_{int} に対応する中間粘度を得た後に工程（b）が開始されるように行われる。ポリアミドが黄変に対して感受性である場合、そのポリアミドが少なくとも 70 ml/g の VN_{int} をいったん得ると、そのポリアミドは変色に対する感受性が小さくなることが分かった。より好ましくは、 VN_{int} が少なくとも 100 ml/g であり、さらにより好ましくは少なくとも 130 ml/g である。利点は、ポリアミドがさらなる変色に対する感受性に対してさらに一層小さくなることである。好ましくは、 VN_{int} が高々 180 ml/g であり、より好ましくは高々 150 ml/g である。

【0044】

20

本発明の方法は、純粋なポリアミドのために適用され得る。また、ポリアミドのブレンドのためにおよび、フィラー、強化剤、難燃剤、着色剤および安定剤を含む群から選択される少なくとも 1 の添加剤を含むポリアミドのためにも適用され得る。この目的のために、ポリアミドは最初に添加剤と混合され、次いで本発明の SSPC 法に付される。利点は、ポリアミドがまだ低粘度を有する間に混合が行われ得、その結果、SSPC 法の後でのポリアミドと添加剤との混合と比較して、混合がより温和な条件下で行われ得、そしてポリマーの分解があまり生じないことである。別の利点は、少なくとも 1 の添加剤を含むポリアミドの化合物が、より高い添加剤含量を伴って作られ得ることである。好ましくは、添加剤がフィラーまたは強化剤である。追加の利点は、磨耗感受性添加剤のために、分解があまり生じないことである。本発明はしたがって、添加剤が磨耗感受性添加剤であると

30

【0045】

本発明を下記実施例を参照してさらに説明する。

【0046】

方法

黄色度指数

約 25 g のポリアミドのサンプルを極低温で粉碎して 2 mm より小さい平均粒子サイズを有する粒子にし、平らな透明の底を有する円筒形のガラス容器（直径 4 cm）に充填する。黄色度指数は、「プラスチックの黄色度指数」ASTM D 1925 1977 に従って測定される。L、a および b の値を、ガラスの底を Minolta Chroma CR-210 比色計の検出器の前に置くことによって決定する。黄色度指数（YI）は次のように計算される。

40

【0047】

【数 1】

$$YI=100*(0.72*a+1.79*b)/L.$$

【0048】

粘度指数

50

ポリアミドのサンプルを極低温で粉砕して2 mmより小さい平均粒子サイズを有する粒子にする。粉砕後、ポリアミドを減圧下で105で16時間乾燥させる。粘度数を、100 mlの水性ギ酸(90.0 m/m%、粘度D20/4 1.2040 g/ml)中の粉砕されたポリアミド0.5 gの溶液に関して25でISO307に従って決定した。

【0049】

低い初期粘度、例えば50 ml/gより低いVN₀を有するポリアミドの場合、早期の後縮合を防止するために、より低い温度、例えば45で、減圧下で3時間乾燥が行われるであろう。

【0050】

融点

約3~5 mgのポリアミドのサンプルが、少なくとも約20 gのポリアミドの極低温で粉砕された代表的サンプルから採取される。融点が、第1加熱曲線上で10/分の加熱速度でDSCを用いてASTM D3417-97/D3418-97に従って測定される。DSCサンプルは、測定中、本質的に環境条件にあるであろう。すなわち、測定中以後縮合によって形成される水などの揮発性成分を蒸発させるであろう。

【0051】

実験I：ポリアミドプレポリマーIの調製

ポリアミド-4.6プレポリマーおよびその圧縮された粉末ペレットを欧州特許第0254367号の実施例Iに従って調製した。プレポリマーの特徴的特性は、参照された実施例に言及されていることと同じであった。プレポリマーは、約11 ml/gの粘度数VN、約290のピーク融点および2.4の黄色度指数を有した。水含量は6重量%であった。

【0052】

230でのSSPCプロセス

比較実験A

実験Iのポリアミド-4.6プレポリマー圧縮粉末ペレットを20の温度で長さ40 cmのチューブ反応器に、ペレットが25 cmの長さにならってチューブを満たすように充填した。チューブ反応器には、チューブの中央に位置する熱電対が備えられていた。ペレットを72の露点を有する窒素ガス雰囲気中に曝した。全ガス流が1バールの圧力で34.6 kmol/(m²・h)で維持された。ガスおよび反応器壁の温度は230で保持され、その結果、230の平衡ペレット温度に達した。SSPC時間の測定は、反応器中のペレットがガスおよび反応器壁の温度より30下の温度に達した時点から開始された。容器内部およびサンプル周囲の雰囲気を不活性に保持しながら、一定の時間間隔で、10 gの圧縮されたペレットを1リットルのガラス容器に移すことによって反応器の頂部からサンプルを採取した。プロセスの終わりに、ガラス容器を室温の窒素流でフラッシュした。すなわち、ポリアミドを50より下の温度へ5分以内で冷却することを確認した。SSPCプロセス中に一定の時間間隔で採取されたサンプルを用いて、サンプルの粘度数および黄色度指数を測定した。VNおよびYIは、20時間のSSPC後およびVN=160 ml/gに達するために必要な時間の後に測定された。結果を表Iに示す。

【0053】

比較実験B：乾燥窒素ガス

比較実験Aと同様に、実験Iのポリアミド-4.6プレポリマーの圧縮された粉末ペレットを、同様の充填高さでチューブ反応器に充填した。ペレットを-60の露点および230のガス温度を有する窒素ガス雰囲気の流れに曝した。流速は、34.6 kmol/(m²・h)で保持された。一定の時間間隔で採取されたサンプルの粘度数および黄色度指数を測定した。VNおよびYIは、20時間のSSPC後およびVN=160 ml/gに達するために必要な時間の後に測定された。結果を表Iに示す。

【0054】

比較実験C：熱水蒸気

比較実験Aと同様に、実験Iのポリアミド-4.6プレポリマーの圧縮された粉末ペレ

10

20

30

40

50

ットを、同様の充填高さでチューブ反応器に充填した。ペレットを230 のガス温度を有する水蒸気ガス雰囲気の大気流に曝した。流速は、 $28.4 \text{ kmol} / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$ で保持された。一定の時間間隔で採取されたサンプルの粘度数および黄色度指数を測定した。VNおよびYIは、20時間のSSPC後およびVN = $160 \text{ ml} / \text{g}$ に達するために必要な時間の後に測定された。結果を表Iに示す。

【実施例1】

【0055】

実験Iのポリアミド-4,6プレポリマー圧縮粉末を、比較実験Aと同様にチューブ反応器に充填し、そして72 の露点および230 のガス温度を有する窒素ガス雰囲気に10時間曝した。ここで、ガス雰囲気は、 $34.6 \text{ kmol} / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$ の流速で圧縮粉末上に導かれた。10時間経過後、ガス温度およびガス流速を同じレベルで保持したまま、ポリアミドが曝されるガス雰囲気が、-60 の露点を有する窒素ガス雰囲気に変えられた。

10

【0056】

ポリアミドの粘度数および黄色度指数が一定間隔で測定された。VNおよびYIは、20時間のSSPC後およびVN = $160 \text{ ml} / \text{g}$ に達するために必要な時間の後に測定された。結果を表Iに示す。

【実施例2】

【0057】

実験Iのポリアミド-4,6プレポリマー圧縮粉末を、比較実験Aと同様にチューブ反応器に充填し、そして230 のガス温度を有する水蒸気(H_2O)ガス雰囲気に10時間曝した。ここで、ガス雰囲気は、 $28.4 \text{ kmol} / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$ の流速で粉末上に導かれた。10時間経過後、ポリアミドが曝されるガス雰囲気が、 $34.6 \text{ kmol} / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$ の流速で、-60 の露点および230 のガス温度を有する窒素ガス雰囲気に変えられた。ポリアミドの粘度数および黄色度指数が、一定間隔で採取されたサンプルに関して測定された。VNおよびYIが、20時間のSSPCの後およびVN = $160 \text{ ml} / \text{g}$ に達するために必要な時間の後に測定された。結果を表Iに示す。

20

【0058】

【表 1】

表 1: 230°CでのSSPCプロセスの結果

SSPC による結果	比較実験 A	比較実験 B	比較実験 C	実施例 I	実施例 II
ガス雰囲気					
T _{dew-1} (°C)	72°C	-60°C	100°C	72°C	100°C
T _{dew-2} 開始時刻 (時間後)	n.a. ¹⁾	n.a. ¹⁾	n.a. ¹⁾	10	10
T _{dew-2} (°C)	n.a. ¹⁾	n.a. ¹⁾	n.a. ¹⁾	-60°C	-60°C
20 時間の SSPC 後の結果					
VN (ml/g)	153	153	145	170	170
YI	2	44	2	10	10
160 ml/g の VN に達するために 必要な SSPC 時間 (時間)	22	22	26	16	16
直上の時間後の YI	2	44	2	7	6

¹⁾ n.a. = 適用不可

10

20

【実施例 3】

【0059】

243 での SSPC プロセス

実施例 III および比較実験 D および E のために、夫々、実施例 I および比較実験 A および B の SSPC プロセスが繰り返された。ただし、SSPC プロセスが行われた温度は 243 であった。ガスおよび反応器壁の温度は 243 に保持された。プロセス中に一定時間間隔で採取されたサンプルの粘度数および黄色度指数を測定した。VN および YI が 15 時間の SSPC の後および VN = 185 ml/g に達するために必要な時間の後に測定された。結果を表 II に示す。

30

【0060】

【表 2】

表 II.: 243°C での SSPC プロセスの結果

SSPC による結果	比較実験 D	比較実験 E	実施例 III
ガス雰囲気			
T _{dew-1} (°C)	72°C	-60°C	72°C
T _{dew-2} 開始時刻 (時間後)	n.a. ¹⁾	n.a. ¹⁾	10
T _{dew-2} (°C)	n.a. ¹⁾	n.a. ¹⁾	-60°C
15 時間の SSPC 後の結果			
VN (ml/g)	185	201	209
YI	3	41	6
185 ml/g の VN に達するために必要な SSPC 時間 (時間)	15	13	12
直上の時間後の YI	3	40	4

¹⁾ n.a. = 適用不可

10

20

【実施例 4】

【0061】

217 での SSPC プロセス

実施例 IV および比較実験 F および G のために、夫々、実施例 I および比較実験 A および B の SSPC プロセスが繰り返された。ただし、SSPC プロセスが行われた温度は 217 であった。ガスおよび反応器壁の温度は 217 に保持された。プロセス中に一定時間間隔で採取されたサンプルの粘度数および黄色度指数を測定した。VN および YI が 24 時間の SSPC の後および VN = 133 ml/g に達するために必要な時間の後に測定された。結果を表 III に示す。

30

【0062】

【表 3】

表III.: 217°CでのSSPCプロセスの結果

SSPCによる結果	比較実験 F	比較実験 G	実施例 IV
ガス雰囲気			
T _{dew-1}	72°C	-60°C	72°C
T _{dew-2} 開始時刻 (時間後)	n.a. ¹⁾	n.a. ¹⁾	10
T _{dew-2}	n.a. ¹⁾	n.a. ¹⁾	-60°C
24時間のSSPC後の結果			
VN (ml/g)	119	121	139
YI	2.5	35	11
133 ml/g のVNに達するために必要なSSPC 時間 (時間)	31	32	24
直上の時間後のYI	2.6	37	9

¹⁾ n.a. = 適用不可

10

20

【0063】

表 I ~ III の結果は、SSPC プロセスが行われる温度が上昇すると、高分子量を有するポリアミドポリマーを得るためにより短いSSPC時間が必要とされることを示す。上記結果は、単一工程によるSSPCプロセスを代表する比較実験 A ~ G の場合ように、SSPC プロセスが単一のガス雰囲気を伴って行われる場合、ある温度でのあるSSPC時間後に1工程SSPCプロセスによって得られるポリマーの粘度に対するそのガス雰囲気の露点の影響はほんのわずかであることをも示す。しかし、これらのポリマーの黄色度指数に対する影響は大きい。

30

【0064】

比較実験 A ~ C と比較した実施例 1 ~ II、および同様に比較実験 D ~ E と比較した実施例 III および比較実験 F ~ G と比較した実施例 IV は、工程 1 の露点が工程 2 の露点より高いところの2工程を伴うSSPCプロセスが、同じ温度で行われた1工程SSPCプロセスと比較して、同じSSPC時間でより高い粘度を有するポリマーを生じ、または、同じ粘度レベルに達するためにより短いSSPC時間を必要とすることを示す。さらに、本発明に従う2工程プロセスによると、ほんの限られた黄変があるに過ぎない。実施例 I および II、III、および IV と、-60 の露点を有するガス雰囲気のみが使用された比較実験 B、E および G とを夫々比較すると、1工程プロセスよりも実質的に高い粘度レベルまで後縮合が進行したときですら、本発明に従う2工程プロセスは、はるかに低い黄色度指数を有するポリアミドを生じることが分かる。

40

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Intern: Application No PCT/IL 03/00003
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G69/04 C08G69/06 C08G69/28 C08G69/30		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 732 351 A (FISCHER KARL IND GMBH) 18 September 1996 (1996-09-18) cited in the application *claims*	1-13
A	US 3 821 171 A (BEATON D) 28 June 1974 (1974-06-28) cited in the application *claims*	1-13
A	US 5 955 569 A (DUJARI RAMDAS ET AL) 21 September 1999 (1999-09-21) *claims* column 5, line 37 -column 6, line 25	1-13
A	US 5 859 177 A (BERGER LUZIUS ET AL) 12 January 1999 (1999-01-12) *claims*	1-13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 1 April 2003		Date of mailing of the international search report 09/04/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Gerber, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern	Application No
PCT/INL 03/00003	

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0732351	A	18-09-1996	DE 19510698 A1	19-09-1996
			DE 59607024 D1	12-07-2001
			EP 0732351 A2	18-09-1996
			US 5773555 A	30-06-1998
US 3821171	A	28-06-1974	CH 570427 A5	15-12-1975
			DE 2232304 A1	18-01-1973
			FR 2143944 A1	09-02-1973
			GB 1401849 A	30-07-1975
			IT 965068 B	31-01-1974
			NL 7209242 A	03-01-1973
			CA 980495 A1	23-12-1975
US 5955569	A	21-09-1999	AU 727025 B2	30-11-2000
			AU 7401198 A	22-06-1998
			BR 9713092 A	28-03-2000
			CN 1238790 A	15-12-1999
			DE 69704568 D1	17-05-2001
			DE 69704568 T2	18-10-2001
			EP 0941271 A1	15-09-1999
			JP 2001507048 T	29-05-2001
			KR 2000057251 A	15-09-2000
			WO 9823666 A1	04-06-1998
US 5859177	A	12-01-1999	WO 9724389 A1	10-07-1997
			BR 9510385 A	02-06-1998
			EP 0812338 A1	17-12-1997
			JP 11509262 T	17-08-1999
			RU 2132340 C1	27-06-1999

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN, GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC, EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,M X,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

Fターム(参考) 4J001 DA01 DB01 DB02 DC12 DC13 DC14 DC15 GA15 GE16 JB02
JC01