

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3832595号
(P3832595)

(45) 発行日 平成18年10月11日(2006.10.11)

(24) 登録日 平成18年7月28日(2006.7.28)

(51) Int. Cl. F I
C O 8 G 69/48 (2006.01) C O 8 G 69/48

請求項の数 7 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平5-505166	(73) 特許権者	390023674
(86) (22) 出願日	平成4年7月28日(1992.7.28)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(65) 公表番号	特表平6-510324		アンド・カンパニー
(43) 公表日	平成6年11月17日(1994.11.17)		E. I. DU PONT DE NEMO
(86) 国際出願番号	PCT/US1992/006111		URS AND COMPANY
(87) 国際公開番号	W01993/005086		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(87) 国際公開日	平成5年3月18日(1993.3.18)		ントン、マーケット・ストリート 100
審査請求日	平成11年7月28日(1999.7.28)	(74) 代理人	100060782
審査番号	不服2002-15759(P2002-15759/J1)		弁理士 小田島 平吉
審査請求日	平成14年8月19日(2002.8.19)	(72) 発明者	ウエラント、ロバート・クレイトン
(31) 優先権主張番号	751,024		アメリカ合衆国デラウェア州19807ウ
(32) 優先日	平成3年8月28日(1991.8.28)		イルミントン・トワドルミルロード510
(33) 優先権主張国	米国(US)		

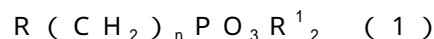
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルミナ含有二酸化チタニウムの存在下に有機ホスホン酸またはエステル触媒を用いてポリアミドの分子量を増加させる方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

末端カルボキシ基および末端アミノ基を含有するポリアミドとアルミナ含有二酸化チタニウムとを、触媒として有効な量の



式中：

Rは2-メトキシフェニルであり；

各R¹は独立にHまたはC₁₋₁₀アルキルから選択されたものであり；

nは0である

から選択した少なくとも1種のホスホン酸触媒および/またはそのエステルの存在下に加熱する工程を含む、アルミナ含有二酸化チタニウムの存在下にポリアミドの分子量を増加させる方法。

【請求項2】

各R¹がHまたはC₁₋₄アルキルであることを特徴とする請求の範囲1記載の方法。

【請求項3】

各R¹がC₁₋₄アルキルであることを特徴とする請求の範囲2記載の方法。

【請求項4】

各R¹がエチルであることを特徴とする請求の範囲3記載の方法。

【請求項5】

上記のアルミナ含有二酸化チタニウムがポリアミドの重量を基準にして5重量パーセント

10

20

以内の濃度で存在することを特徴とする請求の範囲 1 記載の方法。

【請求項 6】

上記のアルミナ含有二酸化チタニウムが 8 重量パーセント以内のアルミナを含有するものであることを特徴とする請求の範囲 5 記載の方法。

【請求項 7】

上記のアルミナ含有二酸化チタニウムが 2 重量パーセント以内のアルミナを含有するものであることを特徴とする請求の範囲 6 記載の方法。

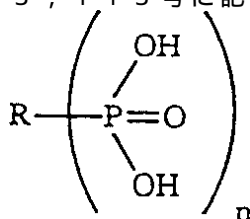
【発明の詳細な説明】

発明の分野

本発明はポリアミド、特にナイロンに、より特定的にはアルミナ含有二酸化チタニウムの存在下にポリアミドの分子量を増加させる方法に関するものである。 10

発明の背景

ポリアミドの分子量を増加させるためにポリアミドを触媒での処理にかけることは、ポリアミド、特にナイロンの製造においては通常のことであり、この方法は“アミド化”と呼ばれる。ナイロンのアミド化に含まれる一般的な反応は、重合体の末端カルボキシル基と末端アミノ基との反応によるアミド結合の形成であり、この工程は一般には高温、特に重合体の融点の近傍で、触媒の存在下に実行される。この種の工程は、米国特許第 3, 7 6 3, 1 1 3 号に記載されており、ここでの触媒は式：



20

式中：

n は 1、2 または 3 であり、

R は n の値に応じて一価、二価または三価の有機基である
のホスホン酸である。

この特許は、その基の炭素原子を通じてリン原子と結合している R により表される有機基が、好ましくは一価、二価または三価の脂肪族基、環状脂肪族基、アリール基、アラールキル基またはアラールケニル基、またはその炭素原子がヘテロ原子、特に窒素原子により置き換えられている基であると言明している。この有機基が低級アルキル基、シクロヘキシル基、単環状アリール低級アルキル基または単環状アリール基であることが最も好ましい。この特許の全ての実施例の中で、R がヘテロ原子を含有する有機基の唯一の実施例は 1-ピペリジノホスホン酸を使用している実施例 8 である。 30

同一の発明者による他の特許であるバーローズ (Burrows) らの米国特許第 3, 9 4 4, 5 1 8 号においては、重合速度を増加させるために、また、改良された白度を有する重合体を与えるために、ホスホン酸塩と有機ジアミンとの組合わせを使用している。ほとんど全ての実施例にシクロヘキシルホスホン酸を使用しているが、実施例 12 のパート (d) に、-(エチルアミノ)-エチルホスホン酸をヘキサメチレンジアミンとの組合わせで使用している主要でない実施例がある。 40

英国特許 1, 1 9 3, 4 3 5 に対応するフランス特許第 1, 5 3 1, 1 4 5 号には、高分子量のナイロン-6, 6 および 6, 8 を製造するためのホスホン酸のアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩の使用が開示されている。上記の塩の製造に使用される酸の中には p-メトキシフェニルホスホン酸がある。

米国特許第 3, 5 0 9, 1 0 7 号には、ナイロン-6, 6 の相対粘性を増加させるためのフェニルホスホン酸が開示されている。

本件明細書に引用されている先行技術を含む米国特許第 3, 3 6 5, 4 2 8 号には、類似のホスホン酸およびその塩が開示されており、この特許は特にこの種の化合物のポリアミドの重合用の触媒としての使用を開示している。(直接に関連するものではないが、米国 50

特許第 3, 825, 508 号には種々の還元性の炭化水素置換ホスホン酸およびリン酸が、種々の目的のためのジアミンとテレフタル酸メチルまたはイソフタル酸メチルとのポリアミドの重合における使用に提案されている。

米国特許第 4, 912, 175 号（本件明細書中に引用文献として組み入れられている）には、末端カルボキシ基と末端アミノ基とを含有するポリアミドを触媒として有効な量の

：

（A）式中の R^1 が 2-ピリジル、 NHR^4 または NH_2 であり、 n が 2 - 5 の整数であり、 R^2 が同一であっても異なってもよく H または C_xH_{2x-1} であり、 R^4 が同一であっても異なってもよく C_xH_{2x-1} であり、 x が 1 - 10 の整数である $R^1(CH_2)_nPO_3R^2_2$ および $R^1(CH_2)_nPO_2R^2_2$;

10

ならびに、

（B）式中の X が S または O であり、 n が 2 - 5 の整数であり、 R^3 が H または C_xH_{2x-1} であり、 x が 0 または 1 - 10 の整数であり、 R^2 が式（A）に関して定義したものと同様である $R^3(CH_2)_nPO_3R^2_2$ および $R^3(CH_2)_nPO_2R^2_2$ から選択した少なくとも 1 種のホスホン酸および / またはリン酸触媒、および / またはそのエステルが存在下に加熱してポリアミドの分子量を増加させる方法が開示されている。これらの触媒は、フェニルホスホン酸と比較してポリアミド化の速度および広がりのかかりの増加を与えることが示されている。

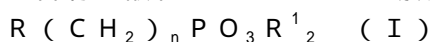
本発明においては、U.S. 4, 912, 175 に開示されている触媒のあるものが、通常のリン含有アミド化触媒の触媒活性に対して高度に有害な材料であるアルミナを含有する二酸化チタニウム粒子の存在下におけるポリアミドの分子量の増加に驚くほど効果的であることが見いだされている。

20

発明の概要

本発明の目標は、アルミナを含有する粒状二酸化チタニウムの存在下においてポリアミドの、特にナイロンの分子量を増加させるための改良された接触アミド化方法を提供することである。本発明のその他の態様および利点は、本件明細書および添付した請求の範囲をさらに研究することにより明らかになるであろう。

本発明記載の方法は、末端カルボキシ基と末端アミノ基とを含有するポリアミドとアルミナ含有二酸化チタニウムとを触媒として有効な量の



30

式中：

R は 2-ピリジルまたは 2-メトキシフェニルであり；

各 R^1 は独立に H または C_{1-10} アルキルから選択されたものであり；

n は 0 または 2 - 5 の整数であるが、前提として、

R が 2-メトキシフェニルである場合には n は 0 である。

から選択した少なくとも 1 種のホスホン酸触媒および / またはそのエステルの存在下に加熱する工程を含むものである。

これらの触媒は、アルミナ含有二酸化チタニウムの存在において、通常のリン含有アミド化触媒、たとえばフェニルホスホン酸との比較でアミド化の速度および広がりにかかりの増加を齎すことが示されている。

40

発明の詳細な記述

式 I の触媒の好ましい具体例には、式中の R が 2-ピリジルであり、 n が 2 または 3 であり、各 R^1 が H または 1 ないし 4 個の炭素原子を有する線形アルキルであるものが含まれる。より好ましくは、各 R^1 は C_{2-4} アルキルである。最も好ましい触媒は、式中の各 R^1 がエチルまたは n -ブチルであり、 n が 2 である式 I のものである。式中の R が 2-メトキシフェニルであり、各 R^1 が H または 1 - 4 個の炭素原子を有する線形アルキルである触媒も好ましく；より好ましくは各 R^1 は C_{2-4} アルキル、最も好ましくはエチルである。

式 I の全ての触媒がアルミナ含有 TiO_2 の存在において満足すべき結果を達成するが、驚くべきことには、遊離の酸（ R^1 が H であるもの）よりアルキルエステル（ R^1 がアルキルであるもの）の方が効果的であることが見いだされている。この結果は、遊離の酸がよ

50

り効果的である当該技術の通常のリン含有ポリアミド化触媒で観測されたものとは逆である。

式中のRが2-ピリジルである本発明記載の触媒に関しては、この基は、本件触媒の触媒活性または安定性に関して有害な程度に妨害しないいかなる部分によっても置換され得ると考えられる。この種の置換2-ピリジル基の非限定的な例には、3、4および/または5位において少なくとも1個の1ないし約6個の炭素原子を含有するアルキル基により置換されているものが含まれる。同一の無害な置換はまた、ホスホン酸基と2-ピリジル基との間に橋架けするアルキレン基に関するとも考えられる。

式中のRが2-メトキシフェニルである本発明記載の触媒に関するとも、この基は、本件触媒の触媒活性または安定性に関して有害な程度に妨害しないいかなる部分によっても置換され得ると考えられる。この種の置換2-メトキシフェニル基の非限定的な例には、3、4および/または5位において少なくとも1個の1ないし約6個の炭素原子を含有するアルキル基により置換されているものが含まれる。式中のRが2-メトキシフェニルである本件触媒に関してはまた、通常の未置換フェニルホスホン酸アミド化触媒および/またはそのエステル触媒活性の増加に効果的であるメトキシ以外の極性置換基も見いだされるであろうと考えられる。

式中の一方または双方のR¹基がアルキルである式Iの触媒に関するとも、上記のアルキル基が無害に置換され得ると考えられており；たとえば、若干の水素原子は1ないし約6個の炭素原子を有するアルキル基により置換されていてもよい。

本発明記載の方法に使用する触媒は公知の化学物質であるか、または通常の方法に従って製造し得る物質である。o-メトキシフェニルホスホン酸ジアルキルエステル触媒の製造に好ましい方法は、適当な臭化物を亜リン酸アルキルと、UV放射線の存在下に反応させる段階を含むものである。化合物ホスホン酸2-(2-ピリジル)-エチルは、亜リン酸ジエチルの2-ビニルピリジンへの塩基触媒付加により合成される。後者の化合物の合成は、以下の参考文献：マルツェウスカ-ウィエツォルコウスカ(E. Maruszevska-Wieczorkowska)、ミハルスキ(J. Michalski)、有機化学雑誌(J. Org. Chem.)、23、1886(1958)に開示されている。3-(2-ピリジル)-プロピルホスホン酸は参考文献：マルツェウスカ-ウィエツォルコウスカ、ミハルスキ、ポーランド化学会年報(Roczniki Chemii Ann. Soc. Chim. Polonorum)、37、1315(1963)に開示されている。

本発明記載の方法に使用するポリアミドは通常のものである。これらは脂肪族ポリアミド、および好適には、脂肪族ジアミンと芳香族二酸とから製造される“混合”ポリアミドを包含する。好ましいポリアミドは、ナイロン-6およびナイロン-6,6を包含するが、これに限定されるものではないナイロンである。これらのナイロンおよび他のナイロンは当該分野で公知であり、構造および製造に関して十分に記述されており、上記のもの以外の参考文献に関しては、特許および一般文献、たとえばカーク-オットマ-(Kirk-Othmer)、化学工学事典(Encyclopedia of Chemical Technology)、第3版、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ社(John Wiley and Sons)の“ポリアミド(Polyamides)”、“ポリアミド繊維(Polyamide Fibers)”および“ポリアミドプラスチック(Polyamide Plastics)”見出しの箇所に、またポリアミド繊維に関しては、織物、繊維および不織布事典(Encyclopedia of Textiles, Fibers and Non-Woven Fabrics)、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ社、1984、347-380ページに注意が引かれる。本発明の目的には、ナイロン-6,6が最も好ましい種である。

市販のポリアミド、特に繊維の製造に使用されるナイロンは、しばしば製品の目視的性質を改良するために、たとえば光沢除去剤として添加される二酸化チタニウムTiO₂の存在下に製造される。二酸化チタニウムは粒子の形状で添加され、TiO₂の酸性を調整し、その分散性を改良するために約8重量%以内のアルミナを含有する。二酸化チタニウム

10

20

30

40

50

とアルミナとはいかなる通常の混合方法によっても混合することができるが、二酸化チタニウム粒子の表面にアルミナを濃縮させる方法が好ましい。他の添加剤も被覆組成物中に存在し得るが、この種の添加剤はポリアミド化反応において実質的に不活性であると考えられている。しかし、アルミナの存在は通常のリ含有アミド化触媒の触媒活性に対して過酷に有害な効果を有しており、式Iの触媒がアルミナ含有TiO₂の存在下において効果的に作用することは本発明の驚くべき、予期し得なかつた結果である。約2重量%のアルミナを有するアルミナ含有TiO₂は、比較例5および実施例1-6に使用している。アルミナ含有TiO₂は、ポリアミドの重量を基準にして約5重量%以内の濃度で存在する。アルミナ含有TiO₂の濃度の下限は特定することが困難であるが；ポリアミドの生成物に望ましい最適の性質により決定される。比較例3および4に示されるように純粋なアルミナは触媒性能に不利益であるが、本発明記載の触媒は、典型的には約8重量%以下の、好ましくは約2重量%のアルミナを含有する市販のアルミナ含有二酸化チタニウムの存在下において十分に作動する(実施例1-6)。

10

アルミナ含有二酸化チタニウムが約8重量%以内のアルミナを含有していてもよいことが示唆されている。アルミナ含有TiO₂中に存在するアルミナの下限は、TiO₂を分散性にするために必要なアルミナの量として特定されている。特定の量に限定することを意図するものではないが、1/2重量%のアルミナという低い量が分散性に関して十分なものであると考えられている。

本発明記載の触媒は好ましくはポリミドの融点以上で使用され、上限は一般には重合体の融点により画定される。ナイロン-6,6の場合には、作業温度は約265-300、好ましくは270-295である。

20

本件触媒はまた逆に、取扱いの困難な粘着性の塊で作業することを避けるために重合体の融点以下で、好ましくは融点の少なくとも15度以下で使用することもできる。たとえばナイロン-6,6は260度で融解するので、融点以下で本件触媒を使用するのに好ましい作業温度は140-245度である。

反応時間は、所望の分子量増加を得るのに十分なものであるべきである。同様に、重合反応に使用するホスホン酸触媒の量も触媒効果を得るのに十分なものであり、たとえばホスホン酸またはそのエステルは好ましい濃度は約0.2ないし2.0モル、好ましくは約0.5ないし1.0モルである。

本発明の好ましい特定の具体例は説明的なものと考えべきであって、決して開示の残余に対して限定的なものではない。

30

先行する記述および以下の実施例において、これと異なる指示のない限り全ての温度は修正せずにセツ氏温度で示され、全ての部および百分率は重量部および重量%である。

熔融ポリアミド化の一般的方法。

低分子量ポリアミドの試料を760mm(101kPa)の平衡水蒸気圧下で融解させた。この水蒸気圧を200mm(26.7kPa)に低下させ、新しい平衡が見られる前にアミド化反応を停止させる。ついで相対粘性(RV)を測定した。この手順の後の相対粘性の大きさは試料が200mmの水蒸気との新しい平衡に接近する速度を表し得るものであり、したがって、試料中の触媒の有効性を表し得るものである。比較例および本発明の実施例中に存在する場合には、触媒は10モル/10⁶g添加し、TiO₂はポリアミドに対して3重量%添加する。

40

比較例1

触媒なし、TiO₂なし

長さ200mm、内径28mmのパイレックス(Pyrex[®]) (コーニング社(Corning, Inc.)の商標)管に2mlの水と10gの66ナイロン(ザイテル(Zytel[®])101ナイロン樹脂、イー・アイ・デュボンデニーマース社(E. I. du Pont de Nemours and Company)の商標)とを负荷した。この管の頂部を、気体導入部、注射器取付け部、および螺旋形攪拌機を装備したラブ-クレストサイエンティフィック(Lab-Cresut Scientific)製の反応器ヘッドで封じた。管の内容物をアルゴンで5分間フラッシュしたのちに、管の底部の6な

50

いし7インチを282の還流フタル酸ジメチル蒸気浴に入れた。このために、既に管の中にあった2mlの水が急速に気化して水蒸気雰囲気を開始させる結果となった。5分後、水蒸気雰囲気を維持するために追加の水を反応管に1ml/分でポンプ導入し、すべての残留アルゴンをフラッシュ除去した。さらに5分後に水の添加を停止した。5分後に螺旋形攪拌機を始動させ、760mmの保持された水蒸気の下、282で攪拌を30分継続した。管を200mmの圧力に脱気して重合を開始させた。10分後に真空を760mmのアルゴンで置き換え、攪拌を停止し、重合体を短時間で螺旋形攪拌機から排出させ、管をフタル酸ジメチル蒸気浴から氷水浴に移し、反応を停止させてガラス管を破壊した。回収したナイロンを5.5gの粗い粉末に磨砕し、これが88の相対粘性を有することを見いだした。

10

比較例2

2-(2-ピリジル)-エチルホスホン酸+0.2%アルミナ純粋なアルミナの高度の阻害効果

パイレックス^R管が0.02gのペーマイトアルミナ(コンデア社(Condea)、プーラル(Pural)、SCF規格のアルミナ)および0.0187gの2-(2-ピリジル)-エチルホスホン酸(PEPA)をも含有していたことを除いて、比較例1と同一の方法、物質および量を使用した。触媒濃度は重合体10⁶gあたりPEPA10モルであり、アルミナ濃度は重合体に対して0.2%であった。重合後に回収したナイロンを5.64gの粗い粉末に磨砕したが、この粉末は87の相対粘性を有していた。

比較例3

2-(2-ピリジル)-エチルホスホン酸+3%アルミナ純粋なアルミナの阻害効果

パイレックス^R管が0.3gのクロマトグラフ規格のアルミナ(ICNB、#02069)および0.0187gのPEPAをも含有していたことを除いて、比較例1と同一の方法、物質および量を使用した。触媒濃度は重合体10⁶gあたりPEPA10モルであり、アルミナ濃度は重合体に対して3%であった。重合後に回収したナイロンを4.64gの粗い粉末に磨砕したが、この粉末は107の相対粘性を有していた。

20

比較例4

2-(2-ピリジル)-エチルホスホン酸+3%の純TiO₂純粋なTiO₂の非阻害的效果

パイレックス^R管が0.3gの純粋な、アルミナ非含有二酸化チタニウムおよび0.0187gのPEPAをも含有していたことを除いて、比較例1と同一の方法、物質および量を使用した。触媒濃度は重合体10⁶gあたりPEPA10モルであり、アルミナ非含有TiO₂の濃度は重合体に対して3%であった。重合後に回収したナイロンを2.85gの粗い粉末に磨砕したが、この粉末は253の相対粘性を有していた。

30

比較例5

フェニルホスホン酸+3%のアルミナ含有TiO₂アルミナ含有TiO₂の相対粘性に対する阻害効果

パイレックス^R管が0.3gのアルミナ含有TiO₂および0.0142gのフェニルホスホン酸(PPA)をも含有していたことを除いて、比較例1と同一の方法、物質および量を使用した。TiO₂のアルミナ含有量は約2重量%であった。触媒濃度は重合体10⁶gあたりPPA10モルであり、アルミナ含有TiO₂の濃度は重合体に対して3%であった。重合後に回収したナイロンを4.94gの粗い粉末に磨砕したが、この粉末は113の相対粘性を有していた。

40

実施例1

2-(2-ピリジル)-エチルホスホン酸+3%のアルミナ含有TiO₂アルミナ含有TiO₂による阻害減少

パイレックス^R管が0.3gのアルミナ含有二酸化チタニウムおよび0.0188gのPEPAをも含有していたことを除いて、比較例1と同一の方法、物質および量を使用した。触媒濃度は重合体10⁶gあたりPEPA10モルであり、アルミナ含有TiO₂の濃度は重合体に対して3%であった。重合後に回収したナイロンを4.35gの粗い粉末に磨

50

砕したが、この粉末は134の相対粘性を有していた。

実施例 2

PEPAジエチルエステル + 3%のアルミナ含有TiO₂アルミナ含有TiO₂を伴うエステルの高活性

パイレックス^R管が0.3gのアルミナ含有二酸化チタニウムおよび0.0243gのPEPAのジエチルエステルをも含有していたことを除いて、比較例1と同一の方法、物質および量を使用した。触媒濃度は重合体10⁶gあたりPEPAジエチルエステル10モルであり、アルミナ含有TiO₂の濃度は重合体に対して3%であった。重合後に回収したナイロンを4.10gの粗い粉末に磨砕したが、この粉末は154の相対粘性を有していた。

10

実施例 3

PEPAジブチルエステル + 3%のアルミナ含有TiO₂アルミナ含有TiO₂を伴うエステルの高活性

パイレックス^R管が0.3gの市販のアルミナ含有二酸化チタニウムおよび0.0299gのPEPAのジ-(n-ブチル)エステルをも含有していたことを除いて、比較例1と同一の方法、物質および量を使用した。触媒濃度は重合体10⁶gあたりPEPAジ-(n-ブチル)エステル10モルであり、アルミナ含有TiO₂の濃度は重合体に対して3%であった。重合後に回収したナイロンを6.16gの粗い粉末に磨砕したが、この粉末は160の相対粘性を有していた。

20

実施例 4

2-メトキシフェニルホスホン酸 + 3%のアルミナ含有TiO₂アルミナ含有TiO₂による阻害減少

パイレックス^R管がフェニルホスホン酸に替えて0.0188gの2-メトキシフェニルホスホン酸を含有していたことを除いて、比較例5と同一の方法を使用した。触媒濃度は重合体10⁶gあたり2-メトキシフェニルホスホン酸10モルであり、アルミナ含有TiO₂の濃度は重合体に対して3%であった。重合後に回収したナイロンを3.02gの粗い粉末に磨砕したが、この粉末は121の相対粘性を有していた。

実施例 5

2-メトキシフェニルホスホン酸ジエチルエステル + 3%のアルミナ含有TiO₂エステルの高活性

パイレックス^R管が2-メトキシフェニルホスホン酸に替えて0.0244gの2-メトキシフェニルホスホン酸ジエチルエステルを含有していたことを除いて、実施例4と同一の方法を使用した。触媒濃度は重合体10⁶gあたり2-メトキシフェニルホスホン酸ジエチルエステル10モルであり、アルミナ含有TiO₂の濃度は重合体に対して3%であった。重合後に回収したナイロンを4.89gの粗い粉末に磨砕したが、この粉末は144の相対粘性を有していた。

30

実施例 6

3-(2-ピリジル)-プロピルホスホン酸 + 3%のアルミナ含有TiO₂

パイレックス^R管が2-メトキシフェニルホスホン酸に替えて0.0201gの3-(2-ピリジル)-プロピルホスホン酸を含有していたことを除いて、実施例4と同一の方法を使用した。触媒濃度は重合体10⁶gあたり3-(2-ピリジル)-プロピルホスホン酸ジエチルエステル10モルであり、アルミナ含有TiO₂の濃度は重合体に対して3%であった。重合後に回収したナイロンを4.59gの粗い粉末に磨砕したが、この粉末は169の相対粘性を有していた。

40

比較例(“C”と数字とで表す)および本発明の実施例(数字で表す)の結果は表に概括してある。

実施例	触媒	相対粘性
C 1	なし	8 8
C 2	PEPA+ベーマイトアルミナ	8 7
C 3	PEPA+クロマトグラフ用アルミナ	1 0 7
C 4	PEPA+純TiO ₂	2 5 3
C 5	PPA+ACT	1 1 3
1	PEPA+ACT	1 3 4
2	PEPAジエチルエステル+ACT	1 5 4
3	PEPAジブチルエステル+ACT	1 6 0
4	MOPPAジエチルエステル+ACT	1 4 4
5	MOPPA+ACT	1 2 1
6	PPPA+ACT	1 6 9

PPA : フェニルホスホン酸

PEPA : 2-(2'-ピリジル)-エチルホスホン酸

PPPA : 3-(2'-ピリジル)-プロピルホスホン酸

MOPPA : 2-メトキシフェニルホスホン酸

ACT : アルミナ含有二酸化チタニウム

先行する各実施例は、先行する各実施例中に使用した本発明記載の上記の反応剤および/または操作条件を全般的に、または特定の置き換えて繰り返して、同様の成果を挙げることができる。一般に、相対粘性の高い値(実施例により示される傾向がある)は、その後の反応を示すものである。相対粘性の低い値(比較例により示される傾向がある)より望ましい。比較例から実施例に向けて表を見下せば、大きな最終RVにより明らかにされるように、アルミナ含有TiO₂に起因する触媒阻害は減少している。

先行する記述から、当業者は本発明の基本的な特性を容易に確認することができ、その精神および範囲から逸脱することなく本発明の種々の変更および改良を行って、これを種々の用途および条件に応用することができる。たとえば、官能性の酸誘導体および酸またはエステルの供給源は上記の触媒の同等物と考えられる。また、触媒の混合物も考えられる。

フロントページの続き

合議体

審判長 井出 隆一

審判官 佐野 整博

審判官 福井 美穂

(56)参考文献 特開平01-104618(JP,A)
米国特許第4,912,175(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
C08G69/00-69/50