

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6324497号
(P6324497)

(45) 発行日 平成30年5月16日 (2018. 5. 16)

(24) 登録日 平成30年4月20日 (2018. 4. 20)

(51) Int. Cl.	F I
CO8F 2/01 (2006.01)	CO8F 2/01
CO8F 2/02 (2006.01)	CO8F 2/02
CO8G 69/04 (2006.01)	CO8G 69/04

請求項の数 6 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2016-518992 (P2016-518992)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成26年6月11日 (2014. 6. 11)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2016-526580 (P2016-526580A)		BASF SE
(43) 公表日	平成28年9月5日 (2016. 9. 5)		ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴィヒスハーフェン・アム・ライン カール・ボッシュ・シュトラッセ 38
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/062122		Carl-Bosch-Strasse
(87) 国際公開番号	W02014/198768		38, 67056 Ludwigshafen am Rhein, Germany
(87) 国際公開日	平成26年12月18日 (2014. 12. 18)	(74) 代理人	100114890
審査請求日	平成29年6月2日 (2017. 6. 2)		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
(31) 優先権主張番号	13171654.0		
(32) 優先日	平成25年6月12日 (2013. 6. 12)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガス状物質を分離しながらポリマーを合成するための装置及び方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- 上方部分 (1 1)、真ん中部分 (1 2) 及び下方部分 (1 3) を有する反応空間 (1)、
 - 前記真ん中部分 (1 2) に配置されている入口オリフィス (2)、
 - 前記下方部分 (1 3) に配置されている第一の出口オリフィス (3)、
 - 前記上方部分 (1 1) に配置されている第二の出口オリフィス (4)、
 - 前記下方部分 (1 3) に配置されている第一の還流用オリフィス (5 1)、
 - 前記上方部分 (1 1) の下側に配置されている第二の還流用オリフィス (5 2)、
- ここで、前記第一の還流用オリフィス (5 1) と前記第二の還流用オリフィス (5 2) とは、還流管 (5) によって互いに連結されており、前記還流管 (5) には、液体を前記第一の還流用オリフィス (5 1) から前記第二の還流用オリフィス (5 2) に移送するように適応されているポンプ (5 3) が配置されている、
- 前記真ん中部分 (1 2) と前記上方部分 (1 1) とを仕切る分配デバイス (6)、
- 並びに
- 前記上方部分 (1 1) に沿って走行可能に配置されている除去デバイス (7)、
- ここで、前記除去デバイス (7) は、前記真ん中部分 (1 2) より上部の内壁に配置されている除去ヘッド (7 1) を有し、かつ前記除去ヘッド (7 1) は、前記除去ヘッド (7 1) の周縁部の形を変えながら、前記真ん中部分 (1 2) より上部の内壁に接触し、ここで

10

20

- 前記入口オリフィス(2)は、入口管(21)によって前記上方部分(11)の壁と連結されており、ここで、前記除去ヘッド(71)は、前記入口管(21)が通じているオリフィス(711)

を有する装置中で、ガス状物質を分離しながらポリマーを合成するための連続的な方法であって、当該方法が、以下の方法工程：

a) 溶融プレポリマー(8)を、入口オリフィス(2)を通して反応空間(1)の真ん中部分(12)に供給する工程、

b) 前記溶融プレポリマー(8)の一部を、前記真ん中部分(12)より下に配置された前記反応空間(1)の下方部分(13)から、前記真ん中部分(12)より上の前記反応空間(1)の上方部分(11)に移送し、かつ前記溶融プレポリマー(8)を、前記真ん中部分(12)の内壁にわたって分配デバイス(6)により分配する工程、

c) 前記溶融プレポリマー(8)を重合して溶融ポリマーを形成する工程、

d) 前記溶融ポリマーを、前記反応空間(1)の第一の出口オリフィス(3)を通して前記反応空間(1)から取り出す工程、並びに

e) ガス状物質(9)を、前記上方部分(11)における第二の出口オリフィス(4)を通して前記反応空間(1)から取り出す工程

を有し、ここで、前記上方部分(11)の少なくとも1つの内壁の付着物を除去デバイス(7)によって除去することを特徴とする前記方法。

【請求項2】

前記溶融ポリマー(8)の粘度が少なくとも1 m P a sであることを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項3】

前記ポリマーが、熱可塑性ポリマー、有利にはポリアミド、熱可塑性ポリウレタン、ポリオレフィン、ビニル芳香族ポリマー、ポリエステル、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン及びこれらの混合物から選択されることを特徴とする、請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】

前記ポリマーがポリアミドであり、かつ前記ガス状物質(9)が水蒸気であることを特徴とする、請求項1から3までのいずれか1項記載の方法。

【請求項5】

前記ポリマーが、芳香族基を有する少なくとも1個の繰り返し単位及び脂肪族基又は脂環式基を有する少なくとも1個の繰り返し単位を組み込んだ形で含有する部分芳香族ポリアミドであることを特徴とする、請求項1から4までのいずれか1項記載の方法。

【請求項6】

前記ポリマーが、PA6.T、PA9.T、PA8.T、PA10.T、PA12.T、PA6.I、PA8.I、PA9.I、PA10.I、PA12.I、PA6.T/6、PA6.T/10、PA6.T/12、PA6.T/6.I、PA6.T/8.T、PA6.T/9.T、PA6.T/10.T、PA6.T/12.T、PA12.T/6.T、PA6.T/6.I/6、PA6.T/6.I/12、PA6.T/6.I/6.10、PA6.T/6.I/6.12、PA6.T/6.6、PA6.T/6.10、PA6.T/6.12、PA10.T/6、PA10.T/11、PA10.T/12、PA8.T/6.T、PA8.T/66、PA8.T/8.I、PA8.T/8.6、PA8.T/6.I、PA10.T/6.T、PA10.T/6.6、PA10.T/10.I、PA10.T/10.I/6.T、PA10.T/6.I、PA4.T/4.I/46、PA4.T/4.I/6.6、PA5.T/5.I、PA5.T/5.I/5.6、PA5.T/5.I/6.6、PA6.T/6.I/6.6、PAMXDA.6、PAIPDA.I、PAIPDA.T、PAMACM.I、PAMACM.T、PAPACM.I、PAPACM.T、PAMXDA.I、PAMXDA.T、PA6.T/IPDA.T、PA6.T/MACM.T、PA6.T/PACM.T、PA6.T/MXDA.T、PA6.T/6.I/8.T/8.I、PA6.T/6.I/10

10

20

30

40

50

. T / 10 . I、PA 6 . T / 6 . I / IPDA . T / IPDA . I、PA 6 . T / 6 . I / MXDA . T / MXDA . I、PA 6 . T / 6 . I / MACM . T / MACM . I、PA 6 . T / 6 . I / PACM . T / PACM . I、PA 6 . T / 10 . T / IPDA . T、PA 6 . T / 12 . T / IPDA . T、PA 6 . T / 10 . T / PACM . T、PA 6 . T / 12 . T / PACM . T、PA 10 . T / IPDA . T、PA 12 . T / IPDA . T 並びにこれらのコポリマー及び混合物から選択されるポリアミドであることを特徴とする、請求項 4 又は 5 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリアミドプレポリマーを固相重合に供する、脂肪族又は部分芳香族ポリアミドを製造するための方法に関する。

【0002】

本発明は、ガス状物質、殊に水を分離しながら、ポリマー、殊にポリアミドを合成するための装置に関する。さらに、本発明は、殊に本発明による装置を使用して実施することができる、ガス状物質、殊に水を分離しながら、ポリマー、殊にポリアミドを合成するための方法に関する。

【0003】

[先行技術]

多数の工業用ポリマーの製造は重縮合によって行われ、その際、分子量増大とともに低分子量の成分が放出され、当該成分は、一般には、例えば所望の分子量及び / 又は所望の生成物特性を達成するために、少なくとも部分的に反応混合物から除去されなければならない。

【0004】

重縮合ポリマーの重要な部類はポリアミドである。それらは、主たる適用領域のフィルム、繊維及び素材のほかに、多数の更なる使用目的に応える。ポリアミドの中で、ポリアミド 6 (ポリカプロラクタム) 及びポリアミド 6 6 (ナイロン、ポリヘキサメチレンアジポアミド) が最も頻繁に製造されるポリマーである。主にポリアミド 6 6 の製造は、いわゆる AH - 塩溶液、すなわち、アジピン酸と 1, 6 - ジアミノヘキサン (ヘキサメチレンジアミン) を化学量論量で含有する水溶液の重縮合によって行われる。ポリアミド 6 を製造するための古典的な方法は、ε - カプロラクタムの加水分解による開環重合であり、これは依然として工業的に非常に大きな意義がある。ポリアミド 6 及びポリアミド 6 6 の従来の製造方法は、例えば *Kunststoffhandbuch*, 3/4 *Technische Thermoplaste: Polyamid* [Plastics Handbook, 3/4 *Industrial Thermoplastics: Polyamides*], Carl Hanser Verlag, 1998, Muenchen の第 4 2 頁 ~ 第 7 1 頁に記載されている。

【0005】

幅広く使用されている工業用プラスチックの特定の部類が、殊にその高い熱安定性によって優れており、かつそれゆえ高温ポリアミド (HTPA) とも呼ばれる、半晶質又は非晶質の熱可塑性部分芳香族ポリアミドである。

【0006】

特に高温ポリアミドの合成に際しては、水を反応溶融物から除去する必要がある。このように、この HTPA の製造は、一般には、少なくとも 1 種のジアミンと少なくとも 1 種のジカルボン酸並びに任意に更なるモノマー成分、例えばラクタム、ω - アミノ酸、モノアミン、モノカルボン酸及びこれらの混合物より成る塩類水溶液の形成から始まる (ただし、これらの成分の少なくとも 1 種は芳香族基を有する)。塩類溶液の形成に続けて、それから液相中でオリゴマー化が行われ、その間、一般には、水はまだ分離されない。このオリゴマー化の最後に、オリゴマーは、約 70 ~ 80 % の転化率で、平均して例えば 4 ~ 10 個の繰り返し単位を有する。このとき、更なる分子量増大のために、2 つの選択ルートが提供される。第一の変形例においては、形成されたオリゴマーが脱水によって固相に変えられ、かつ、いわゆる固相重合 (solid state polymerization, SSP) に供される。

10

20

30

40

50

第二の変形例においては、制御された水分離及び温度上昇下に、水溶液が熔融物に更なる重縮合のために変えられる。殊に、適した装置及びこの熔融縮合を実施するための方法が必要である。

【 0 0 0 7 】

例えば、水を含有する熔融オリゴマーを、約 3 5 0 の温度及び 1 0 ~ 2 0 b a r の範囲の圧力にて反応器中で反応させることが公知である。しかしながら、この場合、液相より上の反応器内壁で付着物が生じる。これは生成物品質を悪化させる。

【 0 0 0 8 】

米国特許第 2 6 8 9 8 3 9 号明細書中には、熔融ポリアミドを、異なる直径を有する管に通して、その際に加熱処理することが記載されている。管の幅は、最後の管の流出口でゆっくりと減圧が起こるように徐々に広がっており、これはスクリーコンベアーによって行われる。しかしながら、この方法は、水蒸気がスクリーコンベアーによって熔融ポリアミドから漏れ出し、その際に熔融ポリアミドが発泡してしまう可能性があるという欠点を有する。

10

【 0 0 0 9 】

米国特許第 3 1 1 3 8 4 3 号明細書は、縦型スクリーコンベアーを使用して、水蒸気を分離しながらポリアミドを合成する方法を記載している。これは、使用される反応器の内側表面を連続的、機械的に洗浄する。

【 0 0 1 0 】

さらに、流下膜式蒸発器中でのポリアミド合成が公知である。その際、オリゴマー膜は、反応器の広い内表面に分配され、ここで、オリゴマーの供給は、管及び任意に更に比較的高い位置に置かれた膜入口を介して行われる。これにより、反応器の出口オリフィス付近で水がガス放出することによって熔融物中で発泡体が形成してしまう問題は回避される。しかしながら、この場合、熔融物のための入口より上の反応器内部において付着物が形成する可能性がある。この種の流下膜式蒸発器は、例えば米国特許第 5 5 6 1 9 8 7 号明細書に記載されている。

20

【 0 0 1 1 】

流下膜式蒸発器の内面全体を熔融オリゴマーで覆い被せることができるように、米国特許第 7 9 6 4 0 5 9 (B 2) 号明細書中には、熔融オリゴマーを機械的に内面に施与することが提案されている。しかしながら、このために使用される装置は、多くの可動部及びそれにより高い表面積を有し、これは付着物の形成をもたらす。

30

【 0 0 1 2 】

欧州特許出願公開第 2 4 7 1 5 9 4 (A 1) 号明細書は、ほぼ管状の反応器ケーシングを含む反応器及び連続重合法を記載している。

【 0 0 1 3 】

米国特許第 2 9 9 3 8 4 2 号明細書は、液体の蒸留装置及び液体の分留法を記載している。

【 0 0 1 4 】

欧州特許出願公開第 0 2 6 7 0 2 5 (A 1) 号明細書は、加熱又は冷却ジャケットで取り囲まれており、かつ同軸ローターが備わっている処理チャンバーを有する高粘性流体用の薄膜式蒸発器を記載している。

40

【 0 0 1 5 】

独国特許第 1 0 2 0 0 6 0 4 7 9 4 2 (B 3) 号明細書は、横型配置の円筒状反応器ケーシングを有する装置及びポリマーの回分式重縮合法を記載している。

【 0 0 1 6 】

仏国特許出願公開第 2 3 3 5 5 5 2 (A 1) 号明細書は、重縮合物を製造するための方法及び装置を記載している。

【 0 0 1 7 】

米国特許第 3 5 4 5 9 3 8 号明細書は、粘性材料を製造及び加工するための、縦型円筒状の加圧式化学反応器を記載している。

50

【 0 0 1 8 】

発明の概要

【 0 0 1 9 】

本発明の第一の対象は、ガス状物質を分離しながらポリマーを合成するための装置であって、ここで、当該装置は、上方部分、真ん中部分及び下方部分を含む反応空間、真ん中部分に配置されている入口オリフィス、下方部分に配置されている第一の出口オリフィス、上方部分に配置されている第二の出口オリフィス、下方部分に配置されている第一の還流用オリフィス、上方部分の下側に配置されている第二の還流用オリフィス、上方部分と真ん中部分との間に配置されている分配デバイス(Verteileinrichtung)並びに上方部分に沿って走行可能に配置されている除去デバイスを有する。

10

【 0 0 2 0 】

本発明の更なる対象は、溶融プレポリマーを、入口オリフィスを通して反応空間の真ん中部分に供給する工程、溶融プレポリマーの一部を、真ん中部分より下に配置された反応空間の下方部分から、反応空間の真ん中部分より上部(deckenseitiger Abschnitt)に移送し、かつ溶融プレポリマーを、真ん中部分の内壁にわたって分配デバイスにより分配する工程、溶融プレポリマーを重合して溶融ポリマーを形成する工程、溶融ポリマーを、反応空間の第一の出口オリフィスを通して反応空間から取り出す工程、並びにガス状物質を、上方部分における第二の出口オリフィスを通して反応空間から取り出す工程を有する、ポリマーを合成するための方法である。当該方法は、上方部分の少なくとも1つの内壁の付着物を除去デバイスによって除去することの特徴とする。

20

【 0 0 2 1 】

特定の実施形態は、脂肪族又は部分芳香族ポリアミドを準備し、かつ本発明により用いられる装置に供給する、脂肪族又は部分芳香族ポリアミドを合成するための方法である。本発明の有利な実施形態においては、ガス状物質を分離しながらポリマーを合成するための装置は、

- 上方部分、真ん中部分及び下方部分を含む反応空間(1)、ここで、真ん中部分は、下方部分の方向において。装置の運転時に下方部分に配置された溶融オリゴマーの缶出液の液面によって境界をなす、

- 真ん中部分に配置されている入口オリフィス、
- 下方部分に配置されている第一の出口オリフィス、
- 上方部分に配置されている第二の出口オリフィス、
- 下方部分に配置されている第一の還流用オリフィス、
- 上方部分の下側に配置されている第二の還流用オリフィス、
- 真ん中部分と上方部分とを仕切る分配デバイス、並びに
- 上方部分に沿って走行可能に配置されている除去デバイス

を有する。

30

【 0 0 2 2 】

本発明の有利な実施形態においては、ポリマーを合成するための本方法は、

a) 溶融プレポリマーを、入口オリフィスを通して反応空間の真ん中部分に供給する工程、

40

b) 真ん中部分より下に配置された反応空間の下方部分として缶出液を形成する工程、

b) 溶融プレポリマーの一部を、反応空間の缶出液から、真ん中部分より上の反応空間の上方部分に移送し、かつ溶融プレポリマーを、真ん中部分の内壁にわたって分配デバイスにより分配する工程、

c) 溶融プレポリマーを重合して溶融ポリマーを形成する工程、

d) 溶融ポリマーを、反応空間の第一の出口オリフィスを通して反応空間から取り出す工程、並びに

e) ガス状物質を、上方部分における第二の出口オリフィスを通して反応空間から取り出す工程

を有し、ここで、上方部分の少なくとも1つの内壁の付着物が、除去デバイスによって除

50

去される。

【0023】

本発明の説明

本発明に従ったプレポリマーは、縮合反応して分子量を増大することができる相補性官能基を持つポリマー化合物を有する組成物を意味する。

【0024】

本発明に従った“溶融プレポリマー”との用語は、プレポリマーを含有するそのつど存在する反応混合物の流動性組成物を意味する。ここで、溶融プレポリマーの温度は、純粋なプレポリマーの溶融温度より必ずしも高くある必要はない。流動性は、溶融プレポリマーの他の成分、例えば水、低分子量オリゴマーなどの存在によっても付与されていてよい。特定の実施形態においては、溶融プレポリマー中で、プレポリマー自体は溶融状態で存在している。

10

【0025】

本発明の範囲における数平均分子量 M_n 及び重量平均分子量 M_w の数値は、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) による測定に基づく。校正のために、P M M A を、低多分散度を有するポリマー標準品として用いた。

【0026】

本発明による装置によって、上方部分と真ん中部分との間の領域における反応空間に付着物が形成することが除去デバイスによって防止され、かつ真ん中及び場合により下方部分においては、反応空間の内壁に形成された均等なプレポリマー膜によって防止される。付着物を手で除去するために方法を中断する必要が必ずしもないので、それゆえ、本方法は、殊に連続的に実施することができる。

20

【0027】

本発明による装置の第一の還流用オリフィスと第二の還流用オリフィスとは、殊に還流管によって互いに連結されていてよく、当該還流管にはポンプが配置されている。これは、液体を第一の還流用オリフィスから第二の還流用オリフィスに移送するために整えられている。本発明による装置は、流下膜式反応器の公知の原理の適用下に、真ん中部分及び下方部分における付着物の形成の回避を可能にし、なぜなら、還流管を介して上方部分に移送された溶融物は、分配デバイスにより均等に真ん中部分の内壁にわたって、かつ場合により下方部分に分配され得るからである。上方部分における付着物の形成は、本発明により除去デバイスの走行によって防止される。

30

【0028】

好ましくは、除去デバイスは、真ん中部分より上部の内壁に配置されている除去ヘッドを有する。特に有利には、除去ヘッドの厚みは、その周縁部の少なくとも1つに向かって減少する。このようにして、除去ヘッドにその周縁部で柔軟性をもたらすことができる。特に有利には、除去ヘッドは、除去デバイスの走行方向に対して垂直に、除去デバイスの走行方向に対して垂直な真ん中部分より上部の断面積より大きい断面積を有する。除去ヘッドは、その周縁部の形を変えながら、真ん中部分より上部の内壁と接触してもよく、それによって、反応空間の内壁に高い圧力がかかり、かつ非常に頑固な付着物も除去することが可能になる。特に有利には、除去ヘッドは、除去デバイスの走行方向に対して垂直に、少なくとも入口管の断面積を除去デバイスの走行方向に対して垂直に覆う断面積を有する。除去ヘッドは、好ましくは、ガス状物質が通り抜けることを可能にするオリフィスを有する。選択的に、除去ヘッドは、本発明によりナイフ又はドクターブレードの形をとっていてもよい。さらに、除去デバイスがローブから成っていることも可能である。除去ヘッドにより、内壁の付着物を効果的に取り除くことが可能になる。ここで、除去ヘッド自体は、除去ヘッド自体に付着物が発生しないか又は可能な限り少しの付着物しか発生しないように、可能な限り小さい表面積を有する。

40

【0029】

本発明による装置の入口オリフィスは、特定の実施形態においては、入口管によって上方部分の壁と連結されており、その際、入口管は、除去ヘッドのオリフィスに通じている

50

。

【0030】

下方部分の断面は、好ましくは、真ん中部分から第一の出口オリフィスの方向に向かって縮まる。

【0031】

熱損失を回避するために及び反応器が損傷した場合には溶融ポリマーが流出することを防止するために、反応空間は、好ましくは二重壁構造をとっている。

【0032】

本発明の更なる対象は、

a) 溶融プレポリマーを、入口オリフィスを通して反応空間の真ん中部分に供給する工程、 10

b) 溶融プレポリマーの一部を、真ん中部分より下に配置された反応空間の下方部分から、真ん中部分より上の反応空間の上方部分に移送し、かつ溶融プレポリマーを、真ん中部分の内壁にわたって分配デバイスにより分配する工程、

c) 溶融プレポリマーを重合して溶融ポリマーを形成する工程、

d) 溶融ポリマーを、反応空間の第一の出口オリフィスを通して反応空間から取り出す工程、並びに

e) ガス状物質を、上方部分における第二の出口オリフィスを通して反応空間から取り出す工程

を有し、ここで、上方部分の少なくとも1つの内壁の付着物を除去デバイスによって取り出すことを特徴とする、ポリマーを合成するための方法である。 20

【0033】

分配デバイスより下の反応空間の内壁をオリゴマーで完全に湿らせることができるように、溶融オリゴマーの粘度が少なくとも $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることが有利である。

【0034】

好ましくは、本発明による装置は、ほぼ鉛直に配向されている。鉛直に配向されているとは、本発明による装置が重力場にほぼ垂直に配向されていることを意味する。ほぼ垂直とは、理想鉛直配向に対するずれが、最大で 10° 、有利には最大で 5° であることを意味する。

【0035】

溶融ポリマーを反応空間から確実に取り出すことを可能にするために、溶融ポリマーが第一の出口オリフィスに向かって移動する速度が、第一の出口オリフィス(3)との間隔の減少とともに高まることが有利である。

【0036】

基本的に、本発明による方法は、溶融物に変えることができる任意のポリマーを用いて実施することができる。有利には、ポリマーは、熱可塑性ポリマーから選択される。特に有利には、ポリマーは、ポリアミド、熱可塑性ポリウレタン、ポリオレフィン、ビニル芳香族ポリマー、ポリエステル、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン及びこれらの混合物から選択される。

【0037】

好ましくは、ポリマーはポリアミドであり、かつガス状物質は水蒸気である。

【0038】

それゆえ、本発明による方法の特定の実施形態は、工程a)において脂肪族又は部分芳香族ポリアミドのプレポリマーを準備し、かつ本発明により用いられる装置に供給する、脂肪族又は部分芳香族ポリアミドを合成するための方法である。

【0039】

ポリアミドを明示するために、本発明に従って、文字PA並びにそれに続く数字及び文字から成る一部慣例の略号を使用する。これらの略号のいくつかは、DIN EN ISO 1043-1規格である。 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_x-\text{COOH}$ 型のアミノカルボン酸又は相応のラクタムに由来するポリアミドはPA Zと示され、ここで、Zは、モノマー中の炭 50

素原子数を表す。例えば、P A 6 は、 ε - カプロラクタム又は ω - アミノカブロン酸から成るポリマーを表す。 $H_2N - (CH_2)_x - NH_2$ 型及び $HOOC - (CH_2)_y - COOH$ 型のジアミン及びジカルボン酸に由来するポリアミドは P A Z 1 Z 2 と示され、ここで、Z 1 は、ジアミン中の炭素原子数を表し、かつ Z 2 は、ジカルボン酸中の炭素原子数を表す。コポリアミドを明示するために、成分をそれらの質量パーセント順にスラッシュで区切って記載する。例えば、P A 6 6 / 6 1 0 は、ヘキサメチレンジアミン、アジピン酸及びセバシン酸から成るコポリアミドである。芳香族基又は脂環式基を有する本発明により用いられるモノマーについては、以下の略語を使用する：T = テレフタル酸、I = イソフタル酸、M X D A = m - キシリレンジアミン、I P D A = イソホロンジアミン、P A C M = 4 , 4 ' - メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、M A C M = 2 , 2 ' - ジメチル - 4 , 4 ' - メチレンビス(シクロヘキシルアミン)。

10

【0040】

下記において“ $C_1 \sim C_4$ - アルキル”との表記には、非置換の直鎖状及び分枝鎖状 $C_1 \sim C_4$ - アルキル基が含まれる。 $C_1 \sim C_4$ - アルキル基の例は、殊にメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチル、s - ブチル、t - ブチル(1, 1 - ジメチルエチル)である。

【0041】

下記に挙げた芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸及びモノカルボン酸において、カルボキシル基は、そのつど誘導されていない形で又は誘導体の形で存在してよい。ジカルボン酸の場合、カルボキシル基はいずれも誘導体の形で存在しなくてよいが、1 個のカルボキシル基が誘導体の形で存在してよいが、又は両方のカルボキシル基が誘導体の形で存在してよい。適した誘導体は、無水物、エステル、酸塩化物、ニトリル及びイソシアネートである。有利な誘導体は、無水物又はエステルである。ジカルボン酸の無水物は、モノマー形で又はポリマー形で存在してよい。有利なエステルは、アルキルエステル及びビニルエステルであり、特に有利には $C_1 \sim C_4$ - アルキルエステル、殊にメチルエステル又はエチルエステルである。ジカルボン酸は、有利には、モノアルキルエステル又はジアルキルエステル、特に有利にはモノ - $C_1 \sim C_4$ - アルキルエステル又はジ - $C_1 \sim C_4$ - アルキルエステル、特に有利にはモノメチルエステル、ジメチルエステル、モノエチルエステル又はジエチルエステルとして存在する。ジカルボン酸は、更に有利には、モノビニルエステル又はジビニルエステルとして存在する。ジカルボン酸は、更に有利には、混合エステル、特に有利には異なる $C_1 \sim C_4$ - アルキル成分を有する混合エステル、殊にメチルエチルエステルとして存在する。

20

30

【0042】

ポリアミド - プレポリマーの準備は、ポリアミド形成に適した少なくとも 1 種の成分を含有する水性組成物の重縮合によって行われる。

【0043】

有利には、プレポリマー(及びそれに応じて脂肪族又は部分芳香族ポリアミド)成分は、

A) 非置換又は置換された芳香族ジカルボン酸及び非置換又は置換された芳香族ジカルボン酸の誘導体、

40

B) 非置換又は置換された芳香族ジアミン、

C) 脂肪族又は脂環式ジカルボン酸及びその誘導体、

D) 脂肪族又は脂環式ジアミン、

E) モノカルボン酸及びその誘導体、

F) モノアミン、

G) 少なくとも 3 価のアミン、

H) ラクタム、

I) ω - アミノ酸、

K) A) ~ I) とは異なる、これらと共縮合可能な化合物から選択された成分を組み込んで含有する。

50

【 0 0 4 4 】

適した実施形態は、脂肪族ポリアミドである。P A Z 1 Z 2 型の脂肪族ポリアミド（例えば P A 6 6 ）については、成分 C ）又は D ）の少なくとも 1 種が存在していなければならない、かつ成分 A ）及び B ）のいずれも存在してはならないという条件が適用される。P A Z 型の脂肪族ポリアミド（例えば P A 6 又は P A 1 2 ）については、少なくとも成分 H ）が存在していなければならないという条件が適用される。

【 0 0 4 5 】

有利な実施形態は、部分芳香族ポリアミドである。部分芳香族ポリアミドについては、成分 A ）又は B ）の少なくとも 1 種及び成分 C ）又は D ）の少なくとも 1 種が存在していなければならないという条件が適用される。

10

【 0 0 4 6 】

芳香族ジカルボン酸 A ）は、有利には、そのつど非置換又は置換されたフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸又はジフェニルジカルボン酸並びに前述の芳香族ジカルボン酸の誘導体及び混合物から選択される。

【 0 0 4 7 】

置換された芳香族ジカルボン酸 A ）は、好ましくは、少なくとも 1 個（例えば 1、2、3 又は 4 個）の $C_1 \sim C_4$ - アルキル基を有する。殊に、置換された芳香族ジカルボン酸 A ）は、1 又は 2 個の $C_1 \sim C_4$ - アルキル基を有する。これらは、好ましくは、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチル、s - ブチル及び t - ブチルから、特に有利にはメチル、エチル及び n - ブチルから、殊にメチル及びエチルから選択され、とりわけメチルである。置換された芳香族ジカルボン酸 A ）は、アミド化を妨げない更なる官能基、例えば 5 - スルホイソフタル酸、その塩及び誘導体も有してよい。これに関する有利な例は、5 - スルホイソフタル酸ジメチルエステルのナトリウム塩である。

20

【 0 0 4 8 】

有利には、芳香族ジカルボン酸 A ）は、非置換のテレフタル酸、非置換のイソフタル酸、非置換のナフタレンジカルボン酸、2 - クロロテレフタル酸、2 - メチルテレフタル酸、5 - メチルイソフタル酸及び 5 - スルホイソフタル酸から選択される。

【 0 0 4 9 】

特に有利には、芳香族ジカルボン酸 A ）として、テレフタル酸、イソフタル酸又はテレフタル酸とイソフタル酸の混合物が用いられる。

30

【 0 0 5 0 】

有利には、本発明により準備された部分芳香族ポリアミド - プレポリマーは、全てのジカルボン酸において少なくとも 50 モル%、特に有利には 70 モル% ~ 100 モル%の芳香族ジカルボン酸の割合を有する。特定の実施形態においては、本発明による方法に従って製造された部分芳香族ポリアミド（及び工程 a ）において準備されたプレポリマー）は、全てのジカルボン酸に対して、少なくとも 50 モル%、有利には 70 モル% ~ 100 モル%のテレフタル酸又はイソフタル酸又はテレフタル酸とイソフタル酸の混合物の割合を有する。

【 0 0 5 1 】

芳香族ジアミン B ）は、有利には、ビス（4 - アミノフェニル）メタン、3 - メチルベンジジン、2, 2 - ビス（4 - アミノフェニル）プロパン、1, 1 - ビス（4 - アミノフェニル）シクロヘキサン、1, 2 - ジアミノベンゼン、1, 4 - ジアミノベンゼン、1, 4 - ジアミノナフタレン、1, 5 - ジアミノナフタレン、1, 3 - ジアミノトルエン類、m - キシリレンジアミン、N, N' - ジメチル - 4, 4' - ビフェニルジアミン、ビス（4 - メチルアミノフェニル）メタン、2, 2 - ビス（4 - メチルアミノフェニル）プロパン又はこれらの混合物から選択される。

40

【 0 0 5 2 】

脂肪族又は脂環式ジカルボン酸 C ）は、好ましくは、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデ

50

カン - α , ω - ジカルボン酸、ドデカン - α , ω - ジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸又はイタコン酸、*c i s* - 及び *t r a n s* - シクロヘキサン - 1 , 2 - ジカルボン酸、*c i s* - 及び *t r a n s* - シクロヘキサン - 1 , 3 - ジカルボン酸、*c i s* - 及び *t r a n s* - シクロヘキサン - 1 , 4 - ジカルボン酸、*c i s* - 及び *t r a n s* - シクロペンタン - 1 , 2 - ジカルボン酸、*c i s* - 及び *t r a n s* - シクロペンタン - 1 , 3 - ジカルボン酸及びこれらの混合物から選択される。

【 0 0 5 3 】

脂肪族又は脂環式ジアミン D) は、好ましくは、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、2 - メチル - 1 , 8 - オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2 - メチルペンタメチレンジアミン、2 , 2 , 4 - トリメチルヘキサメチレンジアミン、2 , 4 , 4 - トリメチルヘキサメチレンジアミン、5 - メチルノナメチレンジアミン、2 , 4 - ジメチルオクタメチレンジアミン、5 - メチルノナンジアミン、ビス (4 - アミノシクロヘキシル) メタン、3 , 3 ' - ジメチル - 4 , 4 ' - ジアミノジシクロヘキシルメタン及びこれらの混合物から選択される。

10

【 0 0 5 4 】

特に有利には、ジアミン D) は、ヘキサメチレンジアミン、2 - メチルペンタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、ビス (4 - アミノシクロヘキシル) メタン、3 , 3 ' - ジメチル - 4 , 4 ' - ジアミノジシクロヘキシルメタン及びこれらの混合物から選択される。

20

【 0 0 5 5 】

特定の実施態様においては、部分芳香族ポリアミドは、ヘキサメチレンジアミン、ビス (4 - アミノシクロヘキシル) メタン (P A C M) 、 3 , 3 ' - ジメチル - 4 , 4 ' - ジアミノジシクロヘキシルメタン (M A C M) 、イソホロンジアミン (I P D A) 及びこれらの混合物から選択される少なくとも 1 種の共重合されたジアミン D) を有する。

【 0 0 5 6 】

特定の実施態様においては、部分芳香族ポリアミドは、共重合されたジアミン D) としてもっぱらヘキサメチレンジアミンのみを有する。

30

【 0 0 5 7 】

更なる特定の実施態様においては、部分芳香族ポリアミドは、共重合されたジアミン D) としてもっぱらビス - (4 - アミノシクロヘキシル) メタンのみを有する。

【 0 0 5 8 】

更なる特定の実施態様においては、部分芳香族ポリアミドは、共重合されたジアミン D) としてもっぱら 3 , 3 ' - ジメチル - 4 , 4 ' - ジアミノジシクロヘキシルメタン (M A C M) のみを有する。

【 0 0 5 9 】

更なる特定の実施態様においては、部分芳香族ポリアミドは、共重合されたジアミン D) としてもっぱらイソホロンジアミン (I P D A) のみを有する。

40

【 0 0 6 0 】

プレポリマー (及び相応して脂肪族及び部分芳香族ポリアミド) は、少なくとも 1 種の共重合されたモノカルボン酸 E) を含有してよい。ここで、モノカルボン酸 E) は、本発明により製造されたポリアミドの末端キャップとしての役割を果たす。基本的に、ポリアミド縮合の反応条件下で、利用可能なアミノ基の少なくとも一部と反応し得る全てのモノカルボン酸が適している。適したモノカルボン酸 E) は、脂肪族モノカルボン酸、脂環式モノカルボン酸及び芳香族モノカルボン酸である。これらに含まれるのは、酢酸、プロピオン酸、*n* - 酪酸、イソ酪酸又は *t* - 酪酸、吉草酸、トリメチル酢酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデカ

50

ン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ピパリン酸、シクロヘキサンカルボン酸、安息香酸、メチル安息香酸、 α -ナフタレンカルボン酸、 β -ナフタレンカルボン酸、フェニル酢酸、オレイン酸、リシノール酸、リノール酸、リノレン酸、エルカ酸、大豆由来脂肪酸、亜麻仁、トウゴマ及びヒマワリ、アクリル酸、メタクリル酸、Versatic（登録商標）酸、Koch（登録商標）酸並びにこれらの混合物である。

【0061】

モノカルボン酸E)として不飽和カルボン酸又はその誘導体が用いられる場合、市販の重合禁止剤の存在下に作業するとよい。

【0062】

特に有利には、モノカルボン酸E)は、酢酸、プロピオン酸、安息香酸及びこれらの混合物から選択される。

10

【0063】

特定の実施態様においては、プレポリマー（及び相応して脂肪族及び部分芳香族ポリアミド）は、共重合されたモノカルボン酸E)としてもっぱらプロピオン酸のみを含有する。

【0064】

更なる特定の実施態様においては、プレポリマー（及び相応して脂肪族及び部分芳香族ポリアミド）は、共重合されたモノカルボン酸E)としてもっぱら安息香酸のみを含有する。

【0065】

20

更なる特定の実施態様においては、プレポリマー（及び相応して脂肪族及び部分芳香族ポリアミド）は、共重合されたモノカルボン酸E)としてもっぱら酢酸のみを含有する。

【0066】

プレポリマー（及び相応して脂肪族及び部分芳香族ポリアミド）は、少なくとも1種の共重合されたモノアミンF)を含有してよい。その際、脂肪族ポリアミドは、共重合された脂肪族モノアミン又は脂環式モノアミンのみを含有する。ここで、モノアミンF)は、本発明により製造されたポリアミドの末端キャップとしての役割を果たす。基本的に、ポリアミド縮合の反応条件下で、利用可能なカルボン酸基の少なくとも一部と反応し得る全てのモノアミンが適している。適したモノアミンF)は、脂肪族モノアミン、脂環式モノアミン及び芳香族モノアミンである。これらに含まれるのは、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ステアリルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、アニリン、トリイジン、ジフェニルアミン、ナフチルアミン及びこれらの混合物である。

30

【0067】

プレポリマー（及び相応して脂肪族及び部分芳香族ポリアミド）の製造のために、更に少なくとも1種の少なくとも3価のアミンG)を用いてよい。これらに属するのは、N'-(6-アミノヘキシル)ヘキサン-1,6-ジアミン、N'-(12-アミノドデシル)ドデカン-1,12-ジアミン、N'-(6-アミノヘキシル)ドデカン-1,12-ジアミン、N'-[3-(アミノメチル)-3,5,5-トリメチルシクロヘキシル]ヘキサン-1,6-ジアミン、N'-[3-(アミノメチル)-3,5,5-トリメチルシクロヘキシル]ドデカン-1,12-ジアミン、N'-[(5-アミノ-1,3,3-トリメチルシクロヘキシル)メチル]ヘキサン-1,6-ジアミン、N'-[(5-アミノ-1,3,3-トリメチルシクロヘキシル)メチル]ドデカン-1,12-ジアミン、3-[[[3-(アミノメチル)-3,5,5-トリメチルシクロヘキシル]アミノ]メチル]-3,5,5-トリメチルシクロヘキサンアミン、3-[[[3-(アミノメチル)-3,5,5-トリメチルシクロヘキシル]メチルアミノ]メチル]-3,5,5-トリメチルシクロヘキサンアミン、3-(アミノメチル)-N-[3-(アミノメチル)-3,5,5-トリメチルシクロヘキシル]-3,5,5-トリメチルシクロヘキサンアミンである。有利には、少なくとも3価のアミンG)は用いられない。

40

50

【 0 0 6 8 】

適したラクタム H) は、 ϵ - カプロラクタム、2 - ピペリドン (δ - バレロラクタム)、2 - ピロリドン (γ - ブチロラクタム)、カプリルラクタム、エナントラクタム、ラウリルラクタム及びこれらの混合物である。

【 0 0 6 9 】

適した ω - アミノ酸 I) は、6 - アミノカプロン酸、7 - アミノヘプタン酸、11 - アミノウンデカン酸、12 - アミノドデカン酸及びこれらの混合物である。

【 0 0 7 0 】

A) ~ I) とは異なる、これらと共縮合可能な化合物 K) は、少なくとも 3 価のカルボン酸、ジアミノカルボン酸などである。

10

【 0 0 7 1 】

さらに、適した化合物 K) は、4 - [(Z) - N - (6 - アミノヘキシル) - C - ヒドロキシカルボンイミドイル] 安息香酸、3 - [(Z) - N - (6 - アミノヘキシル) - C - ヒドロキシカルボンイミドイル] 安息香酸、(6 Z) - 6 - (6 - アミノヘキシルイミノ) - 6 - ヒドロキシヘキササンカルボン酸、4 - [(Z) - N - [(5 - アミノ - 1 , 3 , 3 - トリメチルシクロヘキシル) メチル] - C - ヒドロキシカルボンイミドイル] 安息香酸、3 - [(Z) - N - [(5 - アミノ - 1 , 3 , 3 - トリメチルシクロヘキシル) メチル] - C - ヒドロキシカルボンイミドイル] 安息香酸、4 - [(Z) - N - [3 - (アミノメチル) - 3 , 5 , 5 - トリメチルシクロヘキシル] - C - ヒドロキシカルボンイミドイル] 安息香酸、3 - [(Z) - N - [3 - (アミノメチル) - 3 , 5 , 5 - トリメチルシクロヘキシル] - C - ヒドロキシカルボンイミドイル] 安息香酸及びこれらの混合物である。

20

【 0 0 7 2 】

有利な実施形態においては、本発明による方法は、脂肪族ポリアミドの製造のために用いられる。

【 0 0 7 3 】

その場合、ポリアミドは、好ましくは、PA 6、PA 11、PA 12、PA 46、PA 66、PA 666、PA 69、PA 610、PA 612、PA 96、PA 99、PA 910、PA 912、PA 1212 並びにこれらのコポリマー及び混合物から選択される。

【 0 0 7 4 】

殊に、脂肪族ポリアミドは、PA 6、PA 66 又は PA 666 であり、極めて有利には PA 6 である。

30

【 0 0 7 5 】

更なる有利な実施形態においては、本発明による方法は、部分芳香族ポリアミドの製造のために用いられる。

【 0 0 7 6 】

その場合、有利には、ポリアミドは、PA 6 . T、PA 9 . T、PA 8 . T、PA 10 . T、PA 12 . T、PA 6 . I、PA 8 . I、PA 9 . I、PA 10 . I、PA 12 . I、PA 6 . T / 6、PA 6 . T / 10、PA 6 . T / 12、PA 6 . T / 6 . I、PA 6 . T / 8 . T、PA 6 . T / 9 . T、PA 6 . T / 10 . T、PA 6 . T / 12 . T、PA 12 . T / 6 . T、PA 6 . T / 6 . I / 6、PA 6 . T / 6 . I / 12、PA 6 . T / 6 . I / 6 . 10、PA 6 . T / 6 . I / 6 . 12、PA 6 . T / 6 . 6、PA 6 . T / 6 . 10、PA 6 . T / 6 . 12、PA 10 . T / 6、PA 10 . T / 11、PA 10 . T / 12、PA 8 . T / 6 . T、PA 8 . T / 66、PA 8 . T / 8 . I、PA 8 . T / 8 . 6、PA 8 . T / 6 . I、PA 10 . T / 6 . T、PA 10 . T / 6 . 6、PA 10 . T / 10 . I、PA 10 . T / 10 . I / 6 . T、PA 10 . T / 6 . I、PA 4 . T / 4 . I / 46、PA 4 . T / 4 . I / 6 . 6、PA 5 . T / 5 . I、PA 5 . T / 5 . I / 5 . 6、PA 5 . T / 5 . I / 6 . 6、PA 6 . T / 6 . I / 6 . 6、PA M XDA . 6、PA IPDA . I、PA IPDA . T、PA MACM . I、PA MACM . T、PA PACM . I、PA PACM . T、PA MXDA . I、PA M

40

50

XDA.T、PA6.T/IPDA.T、PA6.T/MACM.T、PA6.T/PACM.T、PA6.T/MXDA.T、PA6.T/6.I/8.T/8.I、PA6.T/6.I/10.T/10.I、PA6.T/6.I/IPDA.T/IPDA.I、PA6.T/6.I/MXDA.T/MXDA.I、PA6.T/6.I/MACM.T/MACM.I、PA6.T/6.I/PACM.T/PACM.I、PA6.T/10.T/IPDA.T、PA6.T/12.T/IPDA.T、PA6.T/10.T/PACM.T、PA6.T/12.T/PACM.T、PA10.T/IPDA.T、PA12.T/IPDA.T並びにこれらのコポリマー及び混合物から選択される。

【0077】

その場合、特に有利には、ポリアミドは、PA6.T、PA9.T、PA10.T、PA12.T、PA6.I、PA9.I、PA10.I、PA12.I、PA6.T/6.I、PA6.T/6、PA6.T/8.T、PA6.T/10.T、PA10.T/6.T、PA6.T/12.T、PA12.T/6.T、PAIPDA.I、PAIPDA.T、PA6.T/IPDA.T、PA6.T/6.I/IPDA.T/IPDA.I、PA6.T/10.T/IPDA.T、PA6.T/12.T/IPDA.T、PA6.T/10.T/PACM.T、PA6.T/12.T/PACM.T、PA10.T/IPDA.T、PA12.T/IPDA.T並びにこれらのコポリマー及び混合物から選択される。

10

【0078】

特定の態様においては、熱可塑性ポリアミドは、PA6.T/6.Iである。

20

【0079】

更なる特定の態様においては、部分芳香族ポリアミドは、PA6.T/6.I/IPDA.T/IPDA.Iである。

【0080】

更なる特定の態様においては、部分芳香族ポリアミドは、PA6.T/6.I/MXDA.T/MXDA.Iである。

【0081】

本発明により準備されたプレポリマーの製造のために、一般的には、ポリアミド形成に適した少なくとも1種の成分を含有する水性組成物が用いられる。基本的に、プレポリマーの製造は、当業者に公知の通常の方法に従って行われることができる。部分芳香族ポリアミド-オリゴマーの適した製造法が、例えば欧州特許出願公開第0693515(A1)号明細書に記載されている。

30

【0082】

本発明による方法における使用のために準備されたプレポリマー（とりわけポリアミド-プレポリマー）は、好ましくは、約500～約12000g/モル、有利には約1000～4000g/モルの数平均分子量 M_n を有する。

【0083】

基本的に、本発明による方法は、このために適した任意の装置中で実施されることができる。しかしながら、好ましくは、上記の本発明による装置中で実施される。

【0084】

脂肪族ポリアミドを製造するための本発明による方法が用いられる場合、これらは、好ましくは、13000～28000g/モルの範囲の数平均分子量 M_n を有する。

40

【0085】

部分芳香族ポリアミドを製造するための本発明による方法が用いられる場合、これらは、好ましくは、13000～25000g/モル、特に有利には15000～20000g/モルの範囲の数平均分子量 M_n を有する。

【0086】

本発明による方法に従って得られた脂肪族ポリアミドは、好ましくは、20000～140000g/モルの範囲の重量平均分子量 M_w を有する。

【0087】

50

本発明による方法に従って得られた部分芳香族ポリアミドは、好ましくは、 $25000 \sim 125000$ g / モルの範囲の重量平均分子量 M_w を有する。

【0088】

本発明による方法に従って得られた脂肪族及び部分芳香族ポリアミドは、好ましくは、最大で6、特に有利には最大で5、殊に最大で3.5の多分散度 $PD (= M_w / M_n)$ を有する。

【0089】

図面の説明及び実施例

これから、本発明を、実施例によって符号を用いながら説明する。

【図面の簡単な説明】

10

【0090】

【図1】本発明の1つの実施形態に従った装置の断面を示す図

【図2】図1に記載の装置の除去ヘッドの俯瞰図を示す図

【図3】図1及び図2に記載の除去ヘッドを有する除去デバイスの詳細図を示す図

【図4】本発明の別の実施形態に従った装置を示す図

【0091】

図1及び図3には、ガス状物質を分離しながらポリマーを合成するための本発明による装置の実施形態を示している。反応空間1は、円筒状の上方部分11、円筒状の真ん中部分12及び下方部分13に分けられている。上方部分11より上には入口管21が通じており、当該入口管21は、真ん中部分12における入口オリフィス2で終わる。下方部分13の下側は、止めコック31で閉じられていてよい第一の出口オリフィス3で終わる。下方部分13の断面は、真ん中部分12から第一の出口オリフィス3に向かって縮まる。第二の出口オリフィス4が上方部分11に配置されている。下方部分13には第一の還流用オリフィス51が配置されており、かつ上方部分11には第二の還流用オリフィス52が配置されている。真ん中部分12より上部には分配デバイス6が配置されている。これは、例えば86個の歯を有するリングギヤの形をとっている。上方部分11には、除去デバイス7が反応空間1の長手軸に沿って走行可能に配置されている。これは、ポリテトラフルオロエチレン (DuPont de Nemours GmbH社のTeflon (登録商標)) 製の除去ヘッド71とステンレス鋼製の丸棒72から成り、当該丸棒には、除去ヘッド71がナット73で取り付けられている。除去ヘッド71は、入口オリフィス21が通じているオリフィス711を有する。除去ヘッド71における更なるオリフィス712、713は、ガス状物質が通り抜けることを可能にする。オリフィス711、712及び713並びに丸棒72への連結部は、除去ヘッド71の真ん中領域714に配置されており、当該領域は、除去ヘッド71の周縁部715より厚みがある。例えば、内側領域714は、6mmの厚みを有し、かつ周縁部715は、0.5mmの厚みを有してよい。除去ヘッド71の直径は、真ん中部分12より上部の内径より1mm大きい。除去デバイスの走行は、除去ヘッド71の周縁部715の形が変わることによって可能である。

20

30

【0092】

本発明による装置の別の実施形態を、図4に示している。入口オリフィス2が第一の実施形態においては下方部分13の真上にある一方で、これは、図4に記載の実施形態においては真ん中部分12の中央に配置されている。本発明による方法を実施するために、2つの還流用オリフィス51、52は、還流管5と互いに連結されている。還流管5には、液体を第一の還流用オリフィス51から第二の還流用オリフィス52に移送するように適応されているポンプ53が配置されている。

40

【0093】

ポリマー (とりわけポリアミドPA6T/6I) を合成するための本発明による方法の1つの実施形態においては、溶融オリゴマー8を、入口オリフィス2を通して反応空間1内に導入し、かつ反応空間1の下方部分13及び真ん中部分12の下部に集まる。溶融オリゴマー8の一部を、ポンプ53によって還流管5を通して反応空間1の真ん中部分12より上部の領域に移送し、かつ当該領域から分配デバイス6によって、真ん中部分12の

50

内壁にわたり、これが完全に溶融オリゴマーの薄膜で覆い被されるように分配する。反応空間 1 の真ん中部分 1 2 より上部の領域における還流管 5 において又は真ん中部分 1 2 の壁面に存在する返送された溶融オリゴマーは、反応空間 1 に存在する溶融オリゴマー全体の 1 0 質量 % を占める。溶融オリゴマー 8 を重合して溶融ポリマーを形成し、かつ当該溶融ポリマーを、止めコック 3 1 を開いた状態で、第一の出口オリフィス 3 を通して反応空間 1 から取り出す。水が反応空間 1 を減圧下に気体状態 9 で第二の出口オリフィス 4 を通って抜け出す。反応空間 1 の真ん中部分 1 2 より上部の領域における付着物の形成は、除去デバイス 7 の移動によって防止される。

【 0 0 9 4 】

本発明による方法は、バッチプロセスとして行ってもよく、その際、反応の終了後に溶融ポリマーを、止めコック 3 1 を開くことによって反応空間 1 から取り出す。選択的に、連続的な方法処理も、常に少なくとも部分的に止めコック 3 1 を開いた状態で行うことが可能であり、その際、反応空間 1 における溶融オリゴマーの滞留時間は、その高さによって調節されることができる。

【 0 0 9 5 】

本発明による方法を流下膜式反応器中での従来の方法処理と比較するために、図 4 に記載の装置において、本発明による方法処理 B 1 ~ B 7 を、ポンプ 5 3 を停止した比較試験 V B 1 ~ V B 9 と対比した。これによって、還流管 5 による液体の還流が起こらないことから、従来の流下膜式反応器における状態をシミュレーションすることができた。溶融オリゴマーのモデル物質として、異なる粘度のポリビニルピロリドン (B A S F S E 社の L u v i s k o l (登録商標)) の水溶液を用いた。ガス状物質として、これらに C O₂ を、そのつど当該溶液の全質量に対して異なる質量パーセントで加える。方法処理は、室温及び常圧で行う。結果を、表 1 及び 2 に示している：

【表 1】

表 1

番号	粘度 [mPa·s]	c(CO ₂) [質量 %]	還流 [kg/h]	付着物
VB1	100	1	-	あり
VB2	100	2	-	あり
VB3	100	3	-	あり
VB4	200	1	-	あり
VB5	200	2	-	あり
VB6	200	3	-	あり
VB7	400	1	-	あり
VB8	400	2	-	あり
VB9	400	3	-	あり

【 0 0 9 6 】

【表 2】

表 2

番号	粘度 [mPa·s]	c(CO ₂) [質量%]	還流 [kg/h]	付着物
B1	700	1	1	なし
B2	700	2	1	なし
B3	700	3	1	なし
B4	700	1	5	なし
B5	10.000	1	1	なし
B6	10.000	2	1	なし
B7	10.000	3	1	なし

10

【 0 0 9 7 】

本発明による方法処理の場合に限って、反応空間 1 の真ん中部分 1 2 より上部の領域における付着物の形成を回避できたことがわかる。比較試験及び本発明による試験においては、真ん中部分 1 2 において発泡体が形成し、しかしながら、これは最大 1 0 分後に最大に達し、かつそれから一定のままである。

【 0 0 9 8 】

本発明による装置及び本発明による方法は、流下膜式反応器中でガス状物質を取り出しながら確実にポリマーを合成することを可能にし、その際、先行技術において公知であるように、流下膜式反応器の分配デバイスより上の反応空間の内壁で付着物が生じてしまうことはない。

20

【符号の説明】

【 0 0 9 9 】

1 反応空間、 2 入口オリフィス、 3 第一の出口オリフィス、 4 第二の出口オリフィス、 5 還流管、 6 分配デバイス、 7 除去デバイス、 8 熔融オリゴマー、 9 ガス状物質、 10 液面、 11 上方部分、 12 真ん中部分、 13 下方部分、 21 入口管、 31 止めコック、 51 第一の還流用オリフィス、 52 第二の還流用オリフィス、 53 ポンプ、 71 除去ヘッド、 72 丸棒、 73 ナット、 711 入口管のオリフィス、 712 通過用オリフィス、 713 通過用オリフィス、 714 除去ヘッドの真ん中領域、 715 除去ヘッドの周縁部

30

【図 1】

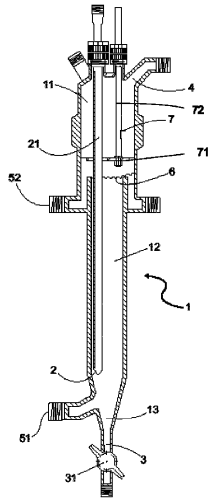


Fig. 1

【図 2】

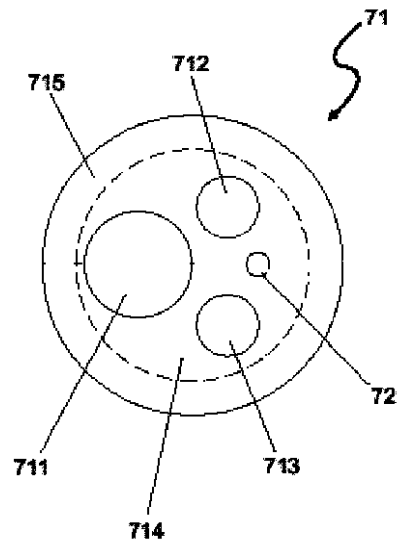


Fig. 2

【図 3】

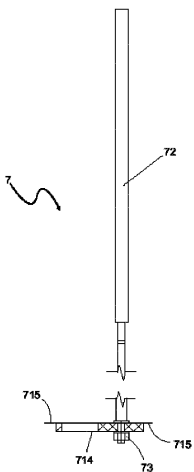


Fig. 3

【図 4】

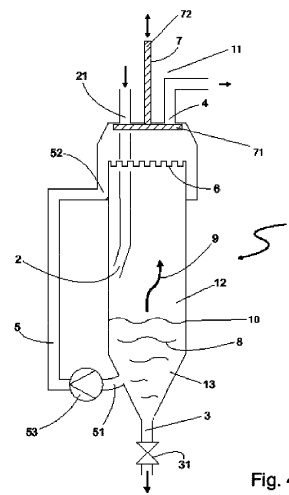


Fig. 4

フロントページの続き

(74)代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(72)発明者 ニン ジュー

ドイツ連邦共和国 マンハイム エミール - ヘッケル - シュトラーセ 19

(72)発明者 アーヒム シュタマー

ドイツ連邦共和国 フラインスハイム ブットシュテッター シュトラーセ 6

(72)発明者 ヨアヒム クラウス

ドイツ連邦共和国 ダルムシュタット シュロスシュトラーセ 74

(72)発明者 ギャド コリー

ドイツ連邦共和国 ガイベルク ベルクシュトラーセ 11

審査官 渡辺 陽子

(56)参考文献 特表2014-501310(JP,A)

米国特許第09068031(US,B1)

特開平09-087373(JP,A)

特開昭49-092609(JP,A)

特公昭50-035959(JP,B1)

特開昭48-066188(JP,A)

特開平11-140179(JP,A)

特開平10-218906(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C08F2、C08G69、B01J19/18