

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)**(11) 공개번호** 10-2024-0095408
(43) 공개일자 2024년06월25일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 69/14 (2006.01) C07D 201/12 (2006.01)
C07D 201/16 (2006.01) C08J 11/14 (2006.01)
C08J 11/28 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C08G 69/14 (2013.01)
C07D 201/12 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-7010247</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2022년10월17일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2024년03월27일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/038587</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2023/074438
국제공개일자 2023년05월04일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2021-178293 2021년10월29일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
도레이 카부시키가이샤
일본국 도오교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌 2쥬메 1-1</p> <p>(72) 발명자
야마시타 코헤이
일본국 아이치켄 나고야시 미나토쿠 오에쥬 9-1
도레이 카부시키가이샤 나고야 지교쥬 나이 타카하시 아키히로
일본국 아이치켄 나고야시 미나토쿠 오에쥬 9-1
도레이 카부시키가이샤 나고야 지교쥬 나이
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
하영욱</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 열가소성 수지의 제조 방법**(57) 요약**

폴리아미드6 수지 조성물 성형체의 폐기물을, 물 등을 소량만 사용하여 에너지 절약으로 해중합을 행하여 얻어지는 ϵ -카프로락탐을 사용하여 열가소성 수지를 제조하는 방법을 제공하는 것.

본 발명은 적어도 폴리아미드6을 함유하는 수지 성형체의 폐기물(A)을 원료로 해서, 하기 (a), (b)공정에 의해 ϵ -카프로락탐을 얻고, 얻어진 ϵ -카프로락탐을 포함하는 원료를 중합하는 열가소성 수지의 제조 방법이다.

(a) 수지 성형체의 폐기물(A)을 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 물(B) 또는 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 폴리아미드6 올리고머 수용액(B1) 중 적어도 어느 일방을 첨가하여 접촉시키는 공정

(b) 상기 (a)공정에서 얻어진 반응 혼합물을, 고액 분리(I)에 의해 고형물과 ϵ -카프로락탐 수용액으로 분리하는 공정

(52) CPC특허분류

C07D 201/16 (2022.08)

C08J 11/14 (2013.01)

C08J 11/28 (2013.01)

C08J 2377/02 (2013.01)

Y02W 30/62 (2020.08)

(72) 발명자

카토 마사시

일본국 아이치켄 토카이시 신포마치 31 도레이 카
부시키가이샤 토카이 코쥬 나이

니시무라 미호코

일본국 아이치켄 나고야시 미나토쿠 오에쥬 9-1 도
레이 카부시키가이샤 나고야 지교쥬 나이

카토 코야

일본국 아이치켄 나고야시 미나토쿠 오에쥬 9-1 도
레이 카부시키가이샤 나고야 지교쥬 나이

명세서

청구범위

청구항 1

적어도 폴리아미드6을 함유하는 수지 성형체의 폐기물(A)을 원료로 해서, 하기 (a), (b)공정에 의해 ϵ -카프로락탐을 얻고, 그 ϵ -카프로락탐을 포함하는 원료를 중합하는, 열가소성 수지의 제조 방법.

(a) 수지 성형체의 폐기물(A)을, 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 물(B) 또는 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 폴리아미드6 올리고머 수용액(B1) 중 적어도 어느 일방을 첨가하여 접촉시키는 공정

(b) 상기 (a)공정에서 얻어진 반응 혼합물을, 고액 분리(I)에 의해 고형물과 ϵ -카프로락탐을 포함하는 수용액으로 분리하는 공정

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 (a)공정이, 수지 성형체의 폐기물(A)을 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 물(B), 또는 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 물(B)에 추가하여 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 폴리아미드6 올리고머 수용액(B1)을 더 첨가하여 접촉시키는 공정인 것을 특징으로 하는, 열가소성 수지의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 고액 분리(I)는 상기 반응 혼합물을, 비용융물과, 적어도 ϵ -카프로락탐과 폴리아미드6 올리고머를 포함하는 수용액으로 고액 분리에 의해 분리하는 (b1)공정과, 상기 (b1)공정에서 얻어진 여액을, 고액 분리에 의해 폴리아미드6 올리고머와 ϵ -카프로락탐 수용액으로 분리하는 (b2)공정을 포함하는 것을 특징으로 하는, 열가소성 수지의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (b)공정 또는 (b2)공정에 있어서 분리한 폴리아미드6 올리고머를 물과 혼합하고, 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열함으로써 얻어지는 폴리아미드6 올리고머 수용액(B1)을 (a)공정에서 사용하는 것을 특징으로 하는, 열가소성 수지의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리아미드6 올리고머 수용액(B1)이, 폴리아미드6 제조 시의 생성물인 폴리아미드6으로부터 폴리아미드6 올리고머를 열수 추출하는 공정에서 얻어진 추출액인 것을 특징으로 하는, 열가소성 수지의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (a)공정에 있어서, 물과 수지 성형체의 폐기물(A) 중의 폴리아미드6의 질량비, 또는 물과 수지 성형체의 폐기물(A) 중의 폴리아미드6과 폴리아미드 올리고머의 합계의 질량비를 X:1, 반응 온도를 Y℃로 한 경우, X와 Y의 곱이 2,000 이하인 조건으로 해서 접촉시키는 것을 특징으로 하는, 열가소성 수지의 제조 방법.

발명의 설명

기술분야

본 발명은 자원 순환 이용과 지구 온난화 가스 배출량 저감을 양립하는, 폴리아미드6 수지 조성물 성형체 폐기물로부터 ϵ -카프로락탐을 거쳐서 열가소성 수지를 제조하는 방법이고, 폴리아미드6 수지 조성물 성형체 폐기물

[0001]

을 비열용량 및 기화열이 높은 물을 소량만 사용함으로써 해중합을 행하고, 얻어진 고순도의 ϵ -카프로락탐을 사용한 열가소성 수지를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 해양 플라스틱 문제를 트리거로 지구 환경 문제에 대한 관심이 높아지고, 지속 가능한 사회의 구축이 필요하다라는 인식이 널리 퍼지고 있다. 지구 환경 문제에는 지구 온난화를 비롯해, 자원 고갈, 물 부족 등이 있지만, 그 대부분은 산업 혁명 이후의 급속한 인간 활동에 의해 자원 소비량과 지구 온난화 가스 배출량의 증대가 원인에 있다. 그 때문에, 지속 가능한 사회 구축을 위해서는 플라스틱 등의 화석 자원 순환 이용, 및 지구 온난화 가스 배출량 저감에 관한 기술이 점점 중요하게 된다.

[0003] 플라스틱 재자원화 기술로서, 플라스틱 폐재를 열분해하고, 가스, 오일 등을 회수하는 열분해 유화 기술이 주목되고, 수많은 방법이 제안되고 있다. 예를 들면, 특허문헌 1에는 폐 플라스틱의 열분해, 스팀 크래킹을 포함하는 프로세스에 의해 탄화수소를 제조하는 방법이 개시되어 있다. 이들의 방법은 혼합 폐 플라스틱을 열분해 유화할 수 있다고 한 이점은 있지만, 열분해유를 플라스틱 모노머 등의 2차 원료로 변환하기 위해서는 800℃ 이상의 고온에서의 크래킹이 필요하며, 또한 폐 플라스틱 중에 예를 들면 폴리염화비닐과 같이 염소, 폴리아릴렌술퍼이드와 같이 황을 포함하는 플라스틱이 혼재한 경우에는 플랜트 부식의 과제, 폴리아미드와 같이 산소나 질소를 포함하는 플라스틱이 혼재한 경우에는 폭발의 우려가 있다.

[0004] 섬유, 필름, 엔지니어링 플라스틱으로서 각 분야에서 다량으로 사용되고 있는 폴리아미드6의 재자원화 방법으로서, 인산 촉매의 존재 하, 과열 수증기를 불어 넣는 것으로 ϵ -카프로락탐을 얻는 방법이 개시되어 있다(예를 들면, 특허문헌 2 참조).

[0005] 또한, 산이나 염기 등의 촉매를 사용하지 않고 폴리아미드6의 해중합을 행하는 방법으로서, 폴리아미드6과 과열수를 280℃ 내지 320℃의 온도에서 접촉시켜 락탐을 회수하는 방법이 개시되어 있다(예를 들면, 특허문헌 3, 4 참조).

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 일본 특허공표 2019-533041호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허공개 평 8-217746호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허공표 평 10-510280호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허공표 평 10-510282호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 특허문헌 2에 개시된 ϵ -카프로락탐의 회수 방법은 폴리아미드6의 해중합 수율이 80% 이상으로 고수율한 반응에 서는 있지만, 해중합 반응에 장시간을 필요로 한다. 또한, 폴리아미드6 섬유에 대하여 약 10배량과 다량의 과열 수증기가 필요하기 때문에, 화석 자원 순환 이용과 지구 온난화 가스 배출량 저감을 양립하기 위해서는 과제가 남는 기술이다. 또한, 본 수법은 인산을 촉매로서 사용한 반응이기 때문에, 플라스틱 중에 포함되는 첨가제나 폐 플라스틱에 있어서의 부착 불순물에 의한 촉매 실활 등, 불순물의 영향을 받기 쉬운 반응이다. 실제로, 본 발명자들이 칼륨염을 포함하는 폴리아미드6을 원료로, 특허문헌 2에 기재된 방법과 동 조건, 유사 조건으로 회수 실험을 행한 경우, 수율이 대폭 저하하는 것이 발견되었다. 이것은 칼륨염에 의한 인산 촉매 작용의 실활 때문이 아닌가 생각된다.

[0008] 한편, 특허문헌 3, 4에 개시된 ϵ -카프로락탐의 회수 방법은 해중합 반응에 사용하고 있는 것은 물만으로, 상기 인산과 같은 촉매를 사용하고 있지 않기 때문에, 첨가제나 부착 불순물 등에 의한 반응 실활은 일어나지 않는 이점이 있다. 그렇지만, 개시되어 있는 ϵ -카프로락탐의 회수 방법은 비열용량이 4.2kJ/kg·K, 기화열이 2,250kJ/kg로 매우 높은 물을 폴리아미드6에 대하여 약 10배량과 다량으로 사용하여 장시간 반응을 행하고 있기

때문에, 해중합 반응 및 저농도의 ϵ -카프로락탐 수용액으로부터의 ϵ -카프로락탐의 회수에 있어서 다량의 에너지를 필요로 한다. 또한, 동일 조건 또는 유사 조건으로 단순히 물의 사용량을 낮추어도 ϵ -카프로락탐의 회수율은 저하할 뿐이었다. 이것은 단순히 물의 사용량을 낮춘 것만으로는, 해중합에 의해 생성된 ϵ -카프로락탐과 ϵ -카프로락탐의 가수 개환에 의해 생성되는 선상 올리고머의 열역학적 평형점이 선상 올리고머측으로 이동했기 때문이라고 생각된다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명은 이하의 구성을 갖는다.
- [0010] 1. 적어도 폴리아미드6을 함유하는 수지 성형체의 폐기물(A)을 원료로 해서 하기 (a), (b)공정에 의해 ϵ -카프로락탐을 얻고, 그 ϵ -카프로락탐을 포함하는 원료를 중합하는, 열가소성 수지의 제조 방법.
- [0011] (a) 수지 성형체의 폐기물(A)을, 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 물(B) 또는 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 폴리아미드6 올리고머 수용액(B1) 중 적어도 어느 일방을 첨가하여 접촉시키는 공정
- [0012] (b) 상기 (a)공정에서 얻어진 반응 혼합물을, 고액 분리(I)에 의해 고형물과 ϵ -카프로락탐을 포함하는 수용액으로 분리하는 공정
- [0013] 2. 상기 (a)공정이, 수지 성형체의 폐기물(A)을 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 물(B), 또는 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 물(B)에 첨가하여 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 폴리아미드6 올리고머 수용액(B1)을 더 첨가하여 접촉시키는 공정인 것을 특징으로 하는, 1항에 기재된 열가소성 수지의 제조 방법.
- [0014] 3. 상기 고액 분리(I)는 상기 반응 혼합물을, 비용융물과 적어도 ϵ -카프로락탐과 폴리아미드6 올리고머를 포함하는 수용액으로 고액 분리에 의해 분리하는 (b1)공정과, 상기 (b1)공정에서 얻어진 여액을, 고액 분리에 의해 폴리아미드6 올리고머와 ϵ -카프로락탐 수용액으로 분리하는 (b2)공정을 포함하는 것을 특징으로 하는, 1 또는 2항에 기재된 열가소성 수지의 제조 방법.
- [0015] 4. 상기 (b)공정 또는 (b2)공정에 있어서 분리한 폴리아미드6 올리고머를 물과 혼합하고, 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열함으로써 얻어지는 폴리아미드6 올리고머 수용액(B1)을 공정(a)에서 사용하는 것을 특징으로 하는, 1 내지 3항 중 어느 하나에 기재된 열가소성 수지의 제조 방법.
- [0016] 5. 상기 폴리아미드6 올리고머 수용액(B1)이, 폴리아미드6 제조 시의 생성물인 폴리아미드6으로부터 폴리아미드6 올리고머를 열수 추출하는 공정에서 얻어진 추출액인 것을 특징으로 하는, 1 내지 4항 중 어느 하나에 기재된 열가소성 수지의 제조 방법.
- [0017] 6. 상기 (a)공정에 있어서, 물과 수지 성형체의 폐기물(A) 중의 폴리아미드6의 질량비, 또는 물과 수지 성형체의 폐기물(A) 중의 폴리아미드6과 폴리아미드 올리고머의 합계의 질량비를 X:1, 반응 온도를 Y℃로 한 경우, X와 Y의 곱이 2,000 이하인 조건으로 해서 접촉시키는 것을 특징으로 하는, 1 내지 5항 중 어느 하나에 기재된 열가소성 수지의 제조 방법.

발명의 효과

- [0018] 본 발명은 폴리아미드6 수지 조성물 성형체의 폐기물을 비열용량 및 기화열이 높은 물 또는 물을 용매로서 포함하는 폴리아미드6 올리고머 수용액을 소량만 사용하고, 에너지 절약으로 해중합을 행하여 얻어지는 고순도의 ϵ -카프로락탐을 사용하여 열가소성 수지를 제조하는 방법을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0020] (1) 수지 성형체의 폐기물(A)
- [0021] 본 발명은 적어도 폴리아미드6을 함유하는 수지 성형체의 폐기물(A)을 원료로 해서 ϵ -카프로락탐을 얻고, 그 ϵ -카프로락탐을 함유하는 원료를 중합하는 열가소성 수지의 제조 방법이다.
- [0022] 본 발명에서 사용되는 폴리아미드6이란, 6-아미노카프로산 및/또는 ϵ -카프로락탐을 주된 원료로 하는 폴리아미드 수지이다. 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서, 다른 단량체가 공중합된 것이어도 좋다. 여기에서, 「주된 원료로 한다」란, 폴리아미드 수지를 구성하는 단량체 단위의 합계 100몰% 중, 6-아미노카프로산 유래의 단위 또는 ϵ -카프로락탐 유래의 단위를 합계 50몰% 이상 포함하는 것을 의미한다. 6-아미노카프로산 유래의 단

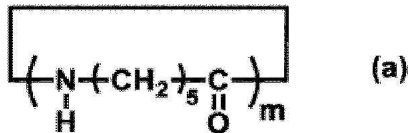
위 또는 ε-카프로락탐 유래의 단위를 70몰% 이상 포함하는 것이 보다 바람직하고, 90몰% 이상 포함하는 것이 더욱 바람직하다.

[0023] 공중합되는 다른 단량체로서는, 예를 들면 11-아미노운데칸산, 12-아미노도데칸산, 파라아미노메틸벤조산 등의 아미노산, ω-라이로락탐 등의 락탐, 테트라메틸렌디아민, 펜타메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 2-메틸펜타메틸렌디아민, 노나메틸렌디아민, 데카메틸렌디아민, 운데카메틸렌디아민, 도데카메틸렌디아민, 2,2,4-/2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디아민, 5-메틸노나메틸렌디아민 등의 지방족 디아민, 메타크실릴렌디아민, 파라크실릴렌디아민 등의 방향족 디아민, 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산, 1,4-비스(아미노메틸)시클로헥산, 1-아미노-3-아미노메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥산, 비스(4-아미노시클로헥실)메탄, 비스(3-메틸-4-아미노시클로헥실)메탄, 2,2-비스(4-아미노시클로헥실)프로판, 1,4-비스(3-아미노프로필)피페라진, 1-(2-아미노에틸)피페라진 등의 지환족 디아민, 아디프산, 수베르산, 아젤라산, 세바신산, 도데칸이산 등의 지방족 디카르복실산, 테레프탈산, 이소프탈산, 2-클로로테레프탈산, 2-메틸테레프탈산, 5-메틸이소프탈산, 5-나트륨 술폰이소 프탈산, 2,6-나프탈렌 디카르복실산 등의 방향족 디카르복실산, 1,4-시클로헥산 디카르복실산, 1,3-시클로헥산 디카르복실산, 1,2-시클로헥산 디카르복실산, 1,3-시클로펜탄 디카르복실산 등의 지환족 디카르복실산 등을 들 수 있다. 이들을 2종 이상 공중합해도 좋다.

[0024] 또한, 이들 폴리아미드6은 중합도 조절제, 말단기 조절제 등이 부가되어 있어도 좋다. 중합도 조절제, 말단기 조절제로서는, 예를 들면 아세트산이나 벤조산 등을 들 수 있다.

[0025] 본 발명의 폴리아미드6의 중합도에는 특별히 제한은 없지만, 수지 농도 0.01g/mL의 98% 농황산 용액 중, 25℃에서 측정된 상대 점도가 1.5~5.0의 범위인 것이 바람직하다. 상대 점도가 이러한 바람직한 범위에 있으므로써 소량의 물과의 반응 효율이 높아지는 경향이 되기 때문에 바람직하게 예시할 수 있다.

[0026] 본 발명의 폴리아미드6은 하기 식(a)에 나타내는 환상 올리고머를 포함할 수 있다. 폴리아미드6에 포함되는 하기 식(a)에 나타내는 환상 올리고머량에 특별히 제한은 없지만, 2.0질량% 이하인 것이 바람직하고, 1.8질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.5질량% 이하인 것이 더욱 바람직하게 예시할 수 있다. 하기 식(a)에 나타내는 환상 올리고머에 있어서, m은 2~4의 정수이다. 하기 식(a)에 나타내는 환상 올리고머는 용융 휘발하여 라인 폐쇄 등의 원인이 되기 때문에, 환상 올리고머량이 바람직한 범위에 있으므로써 용융 휘발에 인한 라인 폐쇄를 억제할 수 있는 경향이 있다. 또한, 하기 식(a)에 나타내는 m이 5 이상인 환상 올리고머는 그 휘발의 정도를 고려하여 본 발명에서는 주목하고 있지 않다.



[0027]

[0028] 본 발명은 원료에 적어도 폴리아미드6을 함유하는 수지 성형체의 폐기물을 사용한다. 여기에서의 수지 성형체의 폐기물로서는 적어도 폴리아미드6을 함유하는 수지 성형체의 폐기물이면 어느 것이어도 좋다. 폴리아미드6을 함유하는 수지 성형체의 폐기물로서는, 폴리아미드6 제품, 폴리아미드6 제품 제조 과정에서 발생하는 산업 폐기물, 혹은 폴리아미드6 제품 사용 완료 폐기물 등을 포함한다. 폴리아미드6 제품으로서, 예를 들면 헌옷, 유니폼, 스포츠웨어 및 이너웨어 등의 의료용 섬유 구조체, 커튼, 카펫, 로프, 망, 벨트 및 시트 등의 산업용 섬유 구조물, 주택건재용 성형 부품, 전기전자 성형 부품, 항공기 부품, 산업용 기계 부품, 필름 제품, 압출 성형품, 현장 중합 성형품, RIM 성형품 등을 들 수 있다. 또한, 이들의 생산 공정에서 발생하는 제품 부스러기, 펠릿 부스러기, 피상 부스러기, 절삭 가공 시의 잘라낸 부스러기 등도 폐기물의 대상이 된다.

[0029] 본 발명의 수지 성형체의 폐기물(A)에는, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서, 알칼리 금속 할로겐화물을 더 포함할 수 있다. 알칼리 금속 할로겐화물로서는, 예를 들면 요오드화리튬, 요오드화나트륨, 요오드화칼륨, 브롬화리튬, 브롬화나트륨, 브롬화칼륨, 염화리튬, 염화나트륨, 염화칼륨 등의 알칼리 금속 할로겐화물 등을 들 수 있고, 이들을 2종 이상 병용할 수 있다. 이들 중에서도, 입수가 용이하고, 폴리아미드6에의 분산성이 우수하고, 라디칼과의 반응성이 보다 높고, 또한 고온에서의 체류 안정성을 보다 향상시킨다는 관점에서 요오드화칼륨이 바람직하다. 또한, 이들 알칼리 금속 할로겐화물은 요오드화구리(I), 브롬화구리(I), 염화구리(I) 등의 제11족 금속 할로겐화물과 병용되는 것이 더욱 고온에서의 체류 안정성이 향상하기 때문에 보다 바람직하게 사용된다.

[0030] 이들 알칼리 금속 할로겐화물은 수지 성형체의 폐기물(A)에 있어서의 폴리아미드6이 100질량부에 대하여 0.01~

1질량부 배합하여 이루어지는 것이 바람직하다. 알칼리 금속 할로겐화물을 이들 바람직한 범위 배합함으로써, 본 프로세스에 있어서의 가수분해 이외의 부반응을 억제할 수 있어 락탐 수율이 높아지는 경향이 있다. 알칼리 금속 할로겐화물의 배합량은 0.02~0.5질량부가 보다 바람직하고, 0.03~0.4질량부인 것이 더욱 바람직하다.

[0031] 본 발명의 수지 성형체의 폐기물(A)에는 섬유상 충전재를 포함하고 있어도 좋다. 여기에서의 섬유상 충전재는, 섬유상의 형상을 갖는 어느 충전재이어도 좋다. 구체적으로는, 유리 섬유, 폴리아크릴로니트릴(PAN)계나 피치계의 탄소 섬유, 스테인리스 섬유, 알루미늄 섬유나 황동 섬유 등의 금속 섬유, 폴리에스테르 섬유, 방향족 폴리아미드 섬유 등의 유기 섬유, 석고 섬유, 세라믹 섬유, 아스베스토 섬유, 지르코니아 섬유, 알루미늄 섬유, 실리카 섬유, 산화티탄 섬유, 탄화규소 섬유, 락울, 티탄산 칼륨 위스커, 질화규소 위스커, 규회석, 알루미늄실리케이트 등의 섬유상, 위스커상 충전재, 니켈, 구리, 코발트, 은, 알루미늄, 철 및 이들의 합금으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 금속으로 피복된 유리 섬유, 탄소 섬유, 방향족 폴리아미드 섬유, 폴리에스테르 섬유 등을 들 수 있다. 이들을 2종 이상 함유해도 좋다. 섬유상 충전재의 함유량은 수지 조성물(A) 100질량부에 대하여, 1~200질량부인 것이 바람직하다.

[0032] 본 발명의 수지 조성물(A)에는 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서, 또한 섬유상 충전재 이외의 충전재, 폴리아미드6 이외의 열가소성 수지, 각종 첨가제 등을 배합할 수 있다. 섬유상 충전재 이외의 충전제로서는 유기 충전재, 무기 충전재 중 어느 것이어도 좋고, 예를 들면 비섬유상 충전재를 들 수 있고, 이들을 2종 이상 배합해도 좋다. 비섬유상 충전제로서는, 예를 들면 탈크, 규회석, 제올라이트, 세리사이트, 마이카, 카올린, 클레이, 파이로필라이트, 벤토나이트, 아스베스토, 알루미늄실리케이트, 규산칼슘 등의 비팽윤성 규산염, Li형 불소 테니올라이트, Na형 불소 테니올라이트, Na형 4규소 불소운모, Li형 4규소 불소운모의 팽윤성 운모 등의 팽윤성 층상 규산염, 산화규소, 산화마그네슘, 알루미늄, 실리카, 규조토, 산화지르코늄, 산화티타늄, 산화철, 산화아연, 산화칼슘, 산화주석, 산화안티몬 등의 금속 산화물, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 탄산아연, 탄산바륨, 돌로마이트, 하이드로탈사이트 등의 금속 탄산염, 황산칼슘, 황산바륨 등의 금속 황산염, 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 수산화알루미늄, 염기성 탄산마그네슘 등의 금속 수산화물, 몬모릴로나이트, 바이델라이트, 논트로나이트, 사포나이트, 핵토라이트, 소코나이트 등의 스�멕타이트계 점토 광물이나 버미큘라이트, 헬로이사이트, 카네마이트, 케나이트, 인산지르코늄, 인산티타늄 등의 각종 점토 광물, 유리 비즈, 유리 플레이크, 세라믹 비즈, 질화붕소, 질화알루미늄, 탄화규소, 인산칼슘, 카본블랙, 흑연 등을 들 수 있다. 상기의 팽윤성 층상 규산염은 층간에 존재하는 교환성 양이온이 유기 오늄 이온으로 교환되어 있어도 좋다. 유기 오늄 이온으로서는, 예를 들면 암모늄 이온이나 포스포늄 이온, 술포늄 이온 등을 들 수 있다.

[0033] 각종 첨가제의 구체예로서는 N,N'-헥사메틸렌비스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시-히드로신나미드), 테트라키스[메틸렌-3-(3',5'-디-t-부틸-4'-히드록시페닐)프로피오네이트]메탄 등의 페놀계 화합물, 인계 화합물, 메르캅토벤조이미다졸계 화합물, 디티오카르바민산계 화합물, 유기 티오산계 화합물 등의 황계 화합물, N,N'-디-2-나프틸-p-페닐렌디아민, 4,4'-비스(α, α-디메틸벤질)디페닐아민 등의 아민계 화합물 등의 열안정제, 이소시아네이트계 화합물, 유기 실란계 화합물, 유기 티타네이트계 화합물, 유기 보란계 화합물, 에폭시 화합물 등의 커플링제, 폴리알킬렌옥사이드 올리고머계 화합물, 티오에테르계 화합물, 에스테르계 화합물, 유기 인계 화합물 등의 가소제, 유기 인 화합물, 폴리에테르에테르케톤 등의 결정핵제, 몬탄산 왁스류, 스테아르산리튬, 스테아르산알루미늄 등의 금속 비누, 에틸렌디아민·스테아르산·세바신산 중축합물, 실리콘계 화합물 등의 이형제, 차아인산염 등의 착색 방지제, 윤활제, 자외선 방지제, 착색제, 난연제, 발포제 등을 들 수 있다. 이들 첨가제를 함유하는 경우, 그 함유량은 폴리아미드6을 100질량부로 한 경우, 10질량부 이하가 바람직하고, 1질량부 이하가 보다 바람직하다.

[0034] 수지 조성물(A)에 포함되는 폴리아미드6 이외의 열가소성 수지의 구체예로서는, 폴리아미드6 이외의 폴리아미드 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리올레핀 수지, 변성 폴리페닐렌에테르 수지, 폴리술폰 수지, 폴리케톤 수지, 폴리에테르이미드 수지, 폴리아릴레이트 수지, 폴리에테르술폰 수지, 폴리에테르케톤 수지, 폴리티오에테르케톤 수지, 폴리에테르에테르케톤 수지, 폴리이미드 수지, 폴리아미드이미드 수지, 4불화폴리에틸렌 수지, 폴리페닐렌술폰 수지 등을 들 수 있다. 이들을 2종 이상 배합해도 좋다. 또한, 여기에서의 폴리아미드6 이외의 열가소성 수지의 배합량은 본 발명의 열가소성 수지(A)에 있어서의 폴리아미드6을 100질량부에 대하여 30질량부 이하로 하는 것이 바람직하게 예시할 수 있다.

[0035] (2) 열가소성 수지

[0036] 본 발명은 적어도 폴리아미드6을 함유하는 수지 성형체의 폐기물(A)을 원료로 해서 ε-카프로락탐을 얻고, 그 ε-카프로락탐을 포함하는 원료를 중합하는 열가소성 수지의 제조 방법이다.

- [0037] 여기에서의 열가소성 수지란, ϵ -카프로락탐을 포함하는 원료를 중합함으로써 얻어지는 열가소성 수지이면 어느 것이어도 좋고, 예를 들면 ϵ -카프로락탐을 주된 원료로 하는 폴리아미드6, 또한 ϵ -카프로락탐을 주된 원료로 해서 ϵ -카프로락탐 이외의 단량체가 공중합된 것이나, 폴리에틸렌글리콜 등의 폴리알킬렌글리콜과의 블록 공중합체이어도 좋다. ϵ -카프로락탐 이외의 단량체로서는, 예를 들면 11-아미노운데칸산, 12-아미노도데칸산, 파라아미노메틸벤조산 등의 아미노산, ω -라이로락탐 등의 락탐, 테트라메틸렌디아민, 펜타메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 2-메틸펜타메틸렌디아민, 노나메틸렌디아민, 데카메틸렌디아민, 운데카메틸렌디아민, 도데카메틸렌디아민, 2,2,4-/2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디아민, 5-메틸노나메틸렌디아민 등의 지방족 디아민, 메타크실릴렌디아민, 파라크실릴렌디아민 등의 방향족 디아민, 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산, 1,4-비스(아미노메틸)시클로헥산, 1-아미노-3-아미노메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥산, 비스(4-아미노시클로헥실)메탄, 비스(3-메틸-4-아미노시클로헥실)메탄, 2,2-비스(4-아미노시클로헥실)프로판, 1,4-비스(3-아미노프로필)피페라진, 1-(2-아미노에틸)피페라진 등의 지환족 디아민, 아디프산, 수베르산, 아젤라산, 세바신산, 도데칸 2산 등의 지방족 디카르복실산, 테레프탈산, 이소프탈산, 2-클로로테레프탈산, 2-메틸테레프탈산, 5-메틸이소프탈산, 5-나트륨 술폰이소프탈산, 2,6-나프탈렌 디카르복실산 등의 방향족 디카르복실산, 1,4-시클로헥산 디카르복실산, 1,3-시클로헥산 디카르복실산, 1,2-시클로헥산 디카르복실산, 1,3-시클로펜탄 디카르복실산 등의 지환족 디카르복실산 등을 들 수 있다. 이들을 2종 이상 공중합해도 좋다.
- [0038] 열가소성 수지를 구성하는 단량체 단위의 합계 100몰% 중, ϵ -카프로락탐 유래의 단위를 합계 50몰% 이상 포함하는 것이 바람직하고, 70몰% 이상 포함하는 것이 보다 바람직하고, 90몰% 이상 포함하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0039] 본 발명은 적어도 폴리아미드6을 함유하는 수지 성형체의 폐기물의 해중합 방법에 관한 것이기 때문에, 반복 화학 자원을 순환 이용한다는 관점에서 열가소성 수지로서는 폴리아미드6인 것이 바람직하다.
- [0040] 또한, 본 발명의 열가소성 수지의 중합도에는 특별히 제한은 없지만, 수지 농도 0.01g/mL의 98% 농황산 용액 중, 25℃에서 측정된 상대 점도가 1.5~5.0의 범위인 것이 바람직하다. 열가소성 수지의 상대 점도가 이러한 바람직한 범위에 있음으로써, ϵ -카프로락탐을 주된 원료로 해서 얻어지는 열가소성 수지의 특징인, 강도, 강성, 인성을 양립할 수 있는 경향이 있기 때문에 바람직한 범위로서 들 수 있다.
- [0041] (3) 폴리아미드6 올리고머
- [0042] 본 발명에 사용하는 폴리아미드6 올리고머란, 6-아미노카프론산 및/또는 ϵ -카프로락탐을 주된 구성 성분으로 하는 폴리아미드6 올리고머이다. 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서, 다른 단량체를 포함하고 있어도 좋다. 여기에서의 「주된 구성 성분으로 한다」란, 폴리아미드6 올리고머를 구성하는 단량체 단위의 합계 100몰% 중, 6-아미노카프론산 유래의 단위 또는 ϵ -카프로락탐 유래의 단위를 합계 50몰% 이상 포함하는 것을 의미한다. 6-아미노카프론산 유래의 단위 또는 ϵ -카프로락탐 유래의 단위를 70몰% 이상 포함하는 것이 보다 바람직하고, 90몰% 이상 포함하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0043] 폴리아미드6 올리고머에 포함되는 다른 단량체로서는, 예를 들면 11-아미노운데칸산, 12-아미노도데칸산, 파라아미노메틸벤조산 등의 아미노산, ω -라우로락탐 등의 락탐, 테트라메틸렌디아민, 펜타메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 2-메틸펜타메틸렌디아민, 노나메틸렌디아민, 데카메틸렌디아민, 운데카메틸렌디아민, 도데카메틸렌디아민, 2,2,4-/2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디아민, 5-메틸노나메틸렌디아민 등의 지방족 디아민, 메타크실릴렌디아민, 파라크실릴렌디아민 등의 방향족 디아민, 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산, 1,4-비스(아미노메틸)시클로헥산, 1-아미노-3-아미노메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥산, 비스(4-아미노시클로헥실)메탄, 비스(3-메틸-4-아미노시클로헥실)메탄, 2,2-비스(4-아미노시클로헥실)프로판, 비스(아미노프로필)피페라진, 아미노에틸피페라진 등의 지환족 디아민, 아디프산, 수베르산, 아젤라산, 세바신산, 도데칸 2산 등의 지방족 디카르복실산, 테레프탈산, 이소프탈산, 2-클로로테레프탈산, 2-메틸테레프탈산, 5-메틸이소프탈산, 5-나트륨 술폰이소프탈산, 2,6-나프탈렌 디카르복실산, 헥사히드로테레프탈산, 헥사히드로이소프탈산 등의 방향족 디카르복실산, 1,4-시클로헥산 디카르복실산, 1,3-시클로헥산 디카르복실산, 1,2-시클로헥산 디카르복실산, 1,3-시클로펜탄 디카르복실산 등의 지환족 디카르복실산 등을 들 수 있다. 이들을 2종 이상 포함하고 있어도 좋다.
- [0044] 본 발명의 폴리아미드6 올리고머의 수 평균 분자량에 특별히 제한은 없지만, 수 평균 분자량이 100~5000의 범위인 것이 바람직하고, 200~3000의 범위에 있는 것이 보다 바람직하고, 200~2000의 범위에 있는 것이 특히 바람직하게 예시할 수 있다. 폴리아미드6 올리고머의 분자량이 이러한 바람직한 범위에 있음으로써, 물에의 용해성이 높아져, 본 발명에 사용하는 폴리아미드6 올리고머 수용액(B1)이 조제하기 쉬워지는 경향이 있다. 또한, 여기에서의 수 평균 분자량은 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올을 용매로 한 GPC 분석에 의해 산출했다. 겔

럼에는 Showa Denko K.K.제 GPC-HFIP805를 사용하고, 표준 물질은 PMMA를 사용했다.

[0045] 또한, 본 발명에 사용하는 폴리아미드6 올리고머의 조성에 특별히 제한은 없지만, 폴리아미드6 올리고머에 포함되는 2~12량체의 선상 폴리아미드6 올리고머의 함유량이 90% 질량% 이상인 것이 바람직하게 예시할 수 있다. 선상 2~12량체 올리고머량이 93질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 95질량% 이상인 것이 특히 바람직하게 예시할 수 있다. 폴리아미드6 올리고머에 포함되는 2~12량체의 선상 폴리아미드6 올리고머의 함유량이 이러한 바람직한 범위에 있으므로, 물에의 용해성이 높아지고, 또한 폴리아미드6 올리고머의 말단 카르복실산 농도가 높아지기 때문에, 폴리아미드6과 물의 반응이 촉진되어 ϵ -카프로락탐의 생성 효율이 높아지는 경향이 있다. 또한, 여기에서의 폴리아미드6 올리고머 중의 선상 2~12량체 올리고머량은 포름산 수용액 및 포름산 아세트오닐릴 용액을 용리액에 사용한 고속 액체 크로마토그래피에 의해 정량 분석을 행했다.

[0046] 본 발명에 사용하는 폴리아미드6 올리고머의 조제 방법에 특별히 제한은 없고, 예를 들면 통상의 지방산계 폴리아미드6 수지 제조 시, 폴리아미드6 수지를 열수 추출했을 때 추출액에 포함되는 폴리아미드6 올리고머나, 통상의 지방산계 폴리아미드6 수지의 합성법과 같은 방법으로 조제한 폴리아미드6 올리고머를 사용해도 좋다. 또한, 적어도 폴리아미드6을 포함하는 수지 조성물과, 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 물 또는 폴리아미드6 올리고머 수용액 중 적어도 어느 일방을 첨가하여 ϵ -카프로락탐을 제조할 때에, 부생물로서 얻어지는 폴리아미드6 올리고머를 사용해도 좋다. 또한, 폴리아미드6을 포함하는 수지 조성물로서 폴리아미드6을 포함하는 수지 성형체의 폐기물(A)을 사용하고, 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 물(B) 또는 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 폴리아미드6 올리고머 수용액(B1)의 적어도 어느 일방을 첨가하여 접촉시켜 ϵ -카프로락탐을 제조할 때에, 부생물로서 얻어지는 폴리아미드6 올리고머이어도 좋다. ϵ -카프로락탐을 제조할 때의 산업 폐기물을 저장한다는 관점에서, 폴리아미드6을 포함하는 수지 성형체의 폐기물(A)과, 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 물(B)을 접촉시켜 ϵ -카프로락탐을 제조할 때에 부생물로서 얻어지는 폴리아미드6 올리고머, 또는 적어도 폴리아미드6을 포함하는 수지 성형체의 폐기물(A)과, 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 물 또는 폴리아미드6 올리고머 수용액 중 적어도 어느 일방을 첨가하여 ϵ -카프로락탐을 제조할 때에 부생물로서 회수되는 폴리아미드6 올리고머를 사용하는 것이 바람직하다.

[0047] (4) 폴리아미드6 올리고머 수용액(B1)

[0048] 본 발명에서 사용하는 폴리아미드6 올리고머 수용액(B1)은 상기 폴리아미드6 올리고머와 물을 가열 혼합함으로써 조제한다.

[0049] 폴리아미드6 올리고머 수용액(B1)을 조제할 때에 사용하는 물에 특별히 제한은 없고, 수돗물, 이온교환수, 증류수, 우물물 등을 사용할 수 있지만, 공존하는 염의 영향에 의한 부반응을 억제한다는 관점에서는 이온교환수나 증류수가 바람직하게 사용된다.

[0050] 또한, 본 발명에 사용되는 폴리아미드6 올리고머 수용액(B1) 중의 폴리아미드6 올리고머의 농도는 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열했을 때에 폴리아미드6 올리고머가 물에 용해되어 있으면 어느 농도에서도 문제 없지만, 바람직하게는 20질량% 이하인 것을 예시할 수 있고, 15질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 10질량% 이하인 것이 더욱 바람직하게 예시할 수 있다. 폴리아미드6 올리고머의 농도가 이들 바람직한 범위에 있으므로, 폴리아미드6 올리고머 수용액(B1)을 조제할 때의 물에의 용해성이 높아져, 보다 저온으로 폴리아미드6 올리고머 수용액(B1)을 조제하는 것이 가능해진다.

[0051] 또한, 폴리아미드6 제조 시의 생성물인 폴리아미드6으로부터 폴리아미드6 올리고머를 열수 추출하는 공정에서 얻어지는 폴리아미드6 올리고머를 포함하는 추출액을, 폴리아미드6 올리고머 수용액(B1)으로서 사용할 수도 있다. 통상, ϵ -카프로락탐을 중합하여 얻어지는 폴리아미드6 수지 중에는, 불순물로서 중합 평형 반응으로 발생하는 미반응 모노머나, 폴리아미드6 올리고머가 함유되어 있다. 그 때문에, 이들을 제거하기 위해 중합 후의 펠릿을 열수 추출탑에 공급하고, 열수 추출에 의해 미반응 모노머나 폴리아미드6 올리고머의 추출 제거를 행하고 있다. 이 폴리아미드6 제조 시의 폴리아미드6으로부터 폴리아미드6 올리고머를 열수 추출하는 공정에서 얻어지는 추출액을 본 발명의 폴리아미드6 올리고머 수용액(B1)으로서 사용하는 것도, 산업 폐기물 저장의 관점에서 바람직한 형태로서 예시할 수 있다.

[0052] (5) 비용용물

[0053] 본 발명에 있어서의 비용용물이란, 적어도 폴리아미드6을 함유하는 수지 성형체의 폐기물(A)에 포함되는 비용용물이면 어떠한 것이어도 좋다. 구체적으로는, 수지 성형체의 폐기물(A)을 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 물(B) 또는 폴리아미드6 올리고머 수용액(B1) 중 적어도 어느 일방을 첨가하여 해중합을 행했을 때에, 반응 혼합

물 중에 고형 상태로서 존재하고 있는 것이다. 보다 구체적으로는 폴리아미드6을 포함하는 수지 성형체를 제조할 때에 사용되는 섬유상 충전재나 비섬유상충전재, 엘라스토머 등의 충전재, 또한 폴리아미드6을 함유하는 수지 성형체의 폐기물(A)에 포함되는 금속제 부품이나 고무제 부품 등을 들 수 있다. 이들 비용융물은 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 물(B) 또는 폴리아미드6 올리고머 수용액(B1) 중 적어도 어느 일방을 첨가하여 폴리아미드6의 해중합을 행했을 때, 고형 상태로서 반응 혼합물 중에 잔존하기 때문에, 고액 분리에 의해 ε-카프로락탐 및 폴리아미드6 올리고머로 분리할 수 있다.

[0054] (6) (a) 공정

[0055] 본 발명의 열가소성 수지 조성물의 제조 방법에서는, 수지 성형체의 폐기물(A)을, 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 물(B) 또는 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 폴리아미드6 올리고머 수용액(B1) 중 적어도 어느 일방을 첨가하여 접촉시키는 (a) 공정을 포함한다.

[0056] 여기에서 사용되는 물(B) 또는 폴리아미드6 올리고머 수용액(B1) 중의 물에 특별히 제한은 없고, 수돗물, 이온교환수, 증류수, 우물물 등을 사용할 수 있지만, 공존하는 염의 영향에 의한 부반응을 억제한다는 관점에서는 이온교환수나 증류수가 바람직하게 사용된다.

[0057] 공정(a)에서는 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 물(B) 또는 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 폴리아미드6 올리고머 수용액(B1) 중의 물이 반응 기질이 된다. 물은 압력 22.1MPa, 온도 374.2℃까지 올리면 액체도 기체도 아닌 상태가 된다. 이 점을 물의 임계점이라고 하고, 임계점보다 낮은 온도 및 압력의 열수를 아임계수라고 한다. 본 발명에 사용되는 물은 아임계수이며, 폴리아미드6 올리고머 수용액은 폴리아미드6 올리고머가 용해된 아임계수가 된다. 이 아임계수는 물인 것에도 관계 없이, (i) 유전율이 낮고, (ii) 이온 곱이 높다는 특징이 있으며, 아임계수의 유전율, 이온 곱은 온도나 물의 분압에 의존하여 제어하는 것이 가능하다. 유전율이 낮아짐으로써, 물이면서도 유기 화합물이 우수한 용매가 되고, 이온 곱이 높아짐으로써 수소 이온 및 수산화물 이온 농도가 높아지기 때문에 우수한 가수분해 작용을 갖는다. 본 발명의 물(B), 및 폴리아미드6 올리고머 수용액(B1)의 온도로서는 300℃ 이상 340℃ 이하인 것이 바람직하고, 320℃ 이상 340℃ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 이러한 바람직한 범위에 있음으로 반응시의 장치 부식을 억제할 수 있는 경향이 있다. 또한, 물(B) 또는 폴리아미드6 올리고머 수용액(B1) 중 적어도 어느 일방을 첨가한 경우의 물의 압력으로서서는 포화 증기압보다 높은 것이 바람직하게 예시될 수 있다. 물로서는 액상에서도 수증기와 같은 기체 상태에서도, 그 양자를 사용해도 좋지만, 반응장으로서서는 기체 상태보다 액체 상태의 쪽이 반응이 진행되기 쉽기 때문에 물(B)의 압력으로서서는 포화 증기압보다 높은 것이 바람직하다. 또한, 물(B)의 압력의 상한으로서서는 특별히 제한은 없지만, 20MPa 이하인 것을 예시할 수 있다. 이러한 압력 범위에 있음으로써, 상기한 물의 이온 곱이 높아지는 경향이 있기 때문에 바람직하다. 물을 이러한 압력 범위로 하기 위해 압력 용기 내부를 가압하여 밀폐하는 방법을 들 수 있다. 압력 용기 내부를 가압하기 위해서는, 물(B)이나 폴리아미드6 올리고머 수용액(B1)에 추가하여 기체를 봉입하면 좋고, 이러한 기체로서는 공기, 아르곤, 질소 등을 들 수 있지만, 산화 반응 등의 부반응을 억제한다는 관점에서, 질소, 아르곤을 사용하는 것이 바람직하다. 기체 가압의 정도로서는 목적의 압력이 되도록 설정하기 위해 특별히 한정은 되지 않지만, 0.3MPa 이상을 들 수 있다.

[0058] 또한, 사용하는 물(B) 및 폴리아미드6 올리고머 수용액(B1)에 있어서의 물의 사용량에 특별히 제한은 없지만, 물(B)과 수지 성형체의 폐기물(A)에 있어서의 폴리아미드6의 질량비, 물(B)과 폴리아미드6 올리고머 수용액(B1) 중의 물의 합계와, 폴리아미드6 및 폴리아미드6 올리고머의 합계의 질량비, 또는 폴리아미드6 올리고머 수용액(B1) 중의 물과 폴리아미드6과 폴리아미드6 올리고머의 합계의 질량비를 X:1, 반응 온도를 Y℃로 한 경우에 X와 Y의 곱이 2,000 이하의 조건이 되도록 물의 사용량을 조정하는 것이 바람직하게 예시할 수 있다. X와 Y의 곱은 1,600 이하의 조건으로 하는 것이 바람직하고, 1,300 이하의 조건으로 하는 것이 더욱 바람직하고, 1,200 이하의 조건으로 하는 것이 특히 바람직하게 예시할 수 있다. 또한, X와 Y의 곱의 하한에 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 300 이상의 조건으로 하는 것이며, 보다 바람직하게는 320 이상, 특히 바람직하게는 340 이상을 예시할 수 있다. 본 발명은 화석 자원의 순환 이용과 지구 온난화 가스 배출량 저감의 양립을 목적으로 한 폴리아미드6을 포함하는 수지 성형체의 폐기물로부터의 에너지 절약으로 ε-카프로락탐을 회수하고, 거기로부터 열가소성 수지를 제조하는 방법에 관한 것이다. 물의 비열용량은 4.3kJ/kg·K, 기화열이 2,250kJ/kg과 다른 유기 용제와 비교하면 매우 높기 때문에, 물의 사용량을 줄이는 것이 중요하며, X와 Y의 곱이 이들 바람직한 범위에 있음으로써 ε-카프로락탐의 생성 효율과 에너지 절약을 양립할 수 있다.

[0059] 또한, 반응 온도 Y℃에 있어서의 체류 시간을 Z분으로 한 경우, X와 Y와 Z의 곱이 60,000 이하의 조건으로 하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 40,000 이하, 더욱 바람직하게는 30,000 이하, 특히 바람직하게는 20,000

이하의 조건으로 하는 것을 들 수 있다. 또한, X와 Y와 Z의 굵의 하한에 특별히 제한은 없지만, 5,000 이상의 조건으로 하는 것이 바람직하고, 8,000 이상이 보다 바람직하고, 9,000 이상이 특히 바람직하게 예시할 수 있다. X와 Y와 Z의 굵이 이러한 바람직한 조건 범위로 함으로써 에너지 절약에서의 ε-카프로락탐 및 열가소성 수지의 제조 효율이 높아지는 경향이 있기 때문에 바람직하다. 폴리아미드6과 물의 반응에서는 ε-카프로락탐의 생성에 추가하여, 부반응으로서 ε-카프로락탐과 물의 반응에 의한 선상 올리고머 생성의 부반응이 진행되고, 단순히 물의 사용량을 줄인 경우는 선상 올리고머가 다량으로 생성되기 때문에, ε-카프로락탐의 생성 효율은 대폭 저하한다. 본 발명자들은 폴리아미드6과 물의 반응에 의한 ε-카프로락탐의 생성 반응, 및 선상 올리고머 생성의 부반응의 열역학적 평형점을 해명한 결과, X와 Y의 굵, 및 X, Y 및 Z의 굵을 상기 범위로 함으로써 선상 올리고머의 부생을 억제하고, ε-카프로락탐의 생성 효율을 대폭 향상시키는 것을 발견하여 본 발명에 이르렀다.

[0060] 또한, 상기 수지 성형체의 폐기물(A)과, 물(B) 또는 폴리아미드6 올리고머 수용액(B1) 중 적어도 어느 일방을 첨가하여 접촉시키는 반응의 방법은 배치식 및 연속식 등의 공지의 각종 반응 방식을 채용할 수 있다. 예를 들면 배치식이면, 모두 교반기와 가열 기능을 갖춘 오토클레이브, 중형·횡형 반응기, 교반기와 가열 기능에 추가하여 실린더 등의 압축 기구를 구비한 중형·횡형 반응기 등을 들 수 있다. 연속식이면, 모두 가열 기능을 갖춘 압출기, 관형 반응기, 배플 등의 혼합 기구를 구비한 관형 반응기, 라인 믹서, 중형·횡형 반응기, 교반기를 구비한 중형·횡형 반응기, 탑 등을 들 수 있다. 또한, 제조에 있어서의 분위기는 비산화성 분위기 하가 바람직하고, 질소, 헬륨, 및 아르곤 등의 불활성 분위기 하에서 행하는 것이 바람직하고, 경제성 및 취급의 용이함의 면에서는 질소 분위기 하가 바람직하다.

[0061] (7) (b)공정

[0062] 본 발명에서는, (a)공정에서 얻어진 폴리아미드6 올리고머와 ε-카프로락탐 수용액을 포함하는 반응 혼합물을, 고액 분리(I)에 의해 고형물과 ε-카프로락탐 수용액으로 분리하는 (b)공정을 포함한다. 여기에서, 고형물은 상기한 비용용물 및 석출한 폴리아미드6 올리고머를 포함한다.

[0063] 고액 분리(I)를 행하는 온도는 고형물과 ε-카프로락탐 수용액을 분리할 수 있으면 어떠한 온도 영역이어도 좋지만, 조작 압력에 있어서의 물의 비점 이하의 온도 영역에서 행하는 것을 예시할 수 있고, 상압에 있어서의 물의 비점 이하의 온도인 것이 바람직하다. 수지 성형체의 폐기물(A)이 비용용물을 포함하는 경우, 고액 분리(I)를 행하는 온도는 95℃ 이하에서 행하는 것이 보다 바람직하고, 90℃ 이하에서 행하는 것이 더욱 바람직하게 예시할 수 있다. 수지 성형체의 폐기물(A)이 비용용물을 포함하지 않는 경우, 고액 분리(I)를 행하는 온도는 80℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 60℃ 이하인 것이 더욱 바람직하고, 50℃ 이하인 것이 특히 바람직하게 예시할 수 있다. 또한, 고액 분리(I)를 행하는 하한 온도에 특별히 제한은 없지만, 10℃ 이상인 것이 바람직하고, 15℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 20℃ 이상인 것이 더욱 바람직하게 들 수 있다. 수지 성형체의 폐기물(A)이 비용용물을 포함하는 경우, 비용용물이 고체로서 존재하고, 폴리아미드6 올리고머가 물에 용해되는 온도에서 고액 분리(I)를 행함으로써, 고형 성분으로서 대부분의 비용용물을 분리할 수 있다. 수지 성형체의 폐기물(A)이 비용용물을 포함하지 않는 경우, 상기의 온도 범위에서는 ε-카프로락탐은 물에 용해되어 있지만, 폴리아미드6 올리고머는 물에 녹기 어려워지는 경향이 있다. 그 때문에, 상기 바람직한 온도 범위에서 고액 분리(I)를 행함으로써, 고형 성분으로서 대부분의 폴리아미드6 올리고머를 분리할 수 있어, 고순도의 ε-카프로락탐을 회수하는 것이 가능해진다.

[0064] 고액 분리(I)를 행하는 방법은 특별히 제한되지 않고 공지의 방법을 채용가능하며, 필터를 사용하는 여과인 가압 여과나 감압 여과, 고형분과 용액의 비중차에 의한 분리인 원심 분리나 침전 분리, 또한 이들을 조합시킨 방법 등을 채용 가능하다. 여과 조작 전에 침전 분리를 행하는 데칸터 분리 방식도 바람직한 방법이다. 여과 조작에 사용하는 필터는, 고액 분리(I)를 행하는 조건에 있어서 안정인 것이면 좋고, 예를 들면 필터체나 소결판을 적합하게 사용할 수 있다. 또한, 이 필터의 메쉬 직경 또는 세공 직경은 여과 조작에 제공하는 반응 혼합물의 점도나 압력, 온도, 비용용물의 사이즈나 얻어지는 여액의 순도(고형분의 함유량) 등에 의존하여 광범위하게 조정할 수 있다. 특히 고액 분리(I)에 의해 고상 성분으로서 회수하는 비용용물의 반응 혼합물 중에서의 사이즈에 따라서 메쉬 직경 또는 세공 직경을 선정하는 것은 유효하다.

[0065] 또한, 폴리아미드6 올리고머를 여상물로서 고액 분리(I)를 행할 때에 사용하는 여재는, 폴리아미드6 올리고머를 분리할 수 있고, 적어도 ε-카프로락탐, 물을 포함하는 용액은 통과할 수 있는 것을 선택할 필요가 있다. 통상은 200메쉬(눈크기 0.074mm)보다 작은 구멍직경을 갖는 체, 또는 가는 구멍직경이 70μm~0.01μm의 범위, 바람직하게는 40μm~0.05μm의 범위, 더욱 바람직하게는 20μm~0.1μm의 범위, 보다 바람직하게는 5μm~0.1μm의 범위,

보다 더욱 바람직하게는 $1\mu\text{m}\sim 0.1\mu\text{m}$ 의 여재를 예시할 수 있다. 상기 범위의 가는 구멍직경을 갖는 여재를 사용함으로써, 여재를 투과하는 폴리아미드6 올리고머가 감소하는 경향이 있고, 여액으로부터 물을 제거하고, ϵ -카프로락탐을 회수했을 때의 ϵ -카프로락탐의 순도가 높아지는 경향이 있다. 또한, 고액 분리(I)에 의해 회수되는 폴리아미드6 올리고머의 회수율도 높아지는 경향이 있기 때문에 바람직하다. 한편, 상기 바람직한 범위 이하가 되면, 여과 효율이 나빠지는 경향이 있다. 여과기로서는, 체 등의 여과기를 사용하는 방법, 원심 분리기를 사용하는 방법, 원심 여과기를 사용하는 방법, 진동 스크린을 사용하는 방법, 가압 여과기를 사용하는 방법, 흡인 여과기를 사용하는 방법 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0066] 본 발명의 고액 분리(I)에 의해 고액으로 분리된 고형분에 부착되는 모액은 고액 분리(I)를 행한 온도까지 가온된 물에 의해 세정되고, 실질적으로 모액의 부착이 없도록 하는 것이 바람직하다.

[0067] 또한, 고액 분리(I)를 행할 때의 분위기에 특별히 제한은 없지만, 접촉시킬 때의 시간이나 온도 등의 조건에 의해 고형분으로서 분리한 폴리아미드6 올리고머가 산화 열화하는 것과 같은 경우는, 비산화성 분위기 하에서 행하는 것이 바람직하다. 또한, 비산화성 분위기관 기상의 산소 농도가 5체적% 이하, 바람직하게는 2체적% 이하, 더욱 바람직하게는 산소를 실질적으로 함유하지 않는 분위기, 즉 질소, 헬륨, 아르곤 등의 불활성 가스 분위기인 것을 가리키고, 이 중에서도 특히 경제성 및 취급의 용이함의 관점에서 질소 분위기 하에서 행하는 것이 바람직하다.

[0068] 본 발명의 고액 분리(I)는 별도 (a)공정에서 얻어진 반응 혼합물을 고액 분리(I)를 행하는 온도까지 재가열하여 고액 분리를 행하는 방법, 또한 (a)공정 후에 고액 분리(I)를 행하는 온도까지 냉각하여 고액 분리(I)를 행하는 방법을 들 수 있다. 바람직하게는 (a)공정 후에 고액 분리(I)를 행하는 온도까지 냉각하여 고액 분리(I)를 행하는 방법을 들 수 있다.

[0069] 또한, 고액 분리(I)를 행할 때, 폴리아미드6 올리고머가 석출되기 쉽게 하기 위해서 종정(種晶)을 첨가해도 좋다. 종정은 냉각 개시 시나 냉각 중에 첨가할 수 있다. 여기에서 사용하는 종정은, 폴리아미드6 올리고머와 같은 물질의 결정인 것이 바람직하기 때문에, 종정으로서 폴리아미드6이나 폴리아미드6 올리고머를 사용하는 것이 바람직하다. 이들 종정을 사용함으로써 폴리아미드6 올리고머의 석출이 촉진되고, 고액 분리(I)에 의해 회수한 ϵ -카프로락탐의 순도가 높아지는 경향이 된다.

[0070] 또한, 고액 분리(I)에 의해 고상 성분으로서 회수되는 웨트 케이크 형상의 폴리아미드6 올리고머는 수분을 포함하지만, 건조 처리를 행하지 않고 웨트 케이크 형상의 상태로 폴리아미드6 올리고머 수용액(B1)의 원료로서 사용할 수 있다. 이와 같이 고액 분리(I)에 의해 회수한 폴리아미드6 올리고머를 건조 공정을 거치지 않고 원료 이활용함으로써, 산업 폐기물량이 삭감되고, 또한 건조 공정에 필요하게 되는 에너지를 생략할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0071] 본 발명에 사용하는 폴리아미드6을 함유하는 수지 성형체의 폐기물(A)에 비용용물이 포함되는 경우에는, (a)공정에서 얻어진 반응 혼합물을, 비용용물과 적어도 ϵ -카프로락탐과 폴리아미드6 올리고머를 포함하는 수용액에 고액 분리에 의해 분리하는 (b1)공정과, (b1)공정에서 얻어진 여액을, 고액 분리에 의해 폴리아미드6 올리고머와 ϵ -카프로락탐 수용액으로 분리하는 (b2)공정을 행하는 것을 바람직하게 들 수 있다. 비용용물을 (b1)공정에서 고액 분리함으로써, 비용용물과 함께 산업 폐기물 처리되는 폴리아미드6 올리고머량이 감소하고, 또한 폴리아미드6 올리고머의 원료 이활용이 용이하게 되기 때문에 바람직하다.

[0072] (b1)공정을 행하는 온도는, 비용용물을 고상, 폴리아미드6 올리고머 및 ϵ -카프로락탐을 액상으로 분리 가능하면 어떠한 온도 영역이어도 좋다. (a)공정에서 수지 성형체의 폐기물(A)의 해중합 반응을 290°C 이상 350°C 이하에서 실시하기 때문에, 이들의 온도 이하인 것이 바람직하다. 또한, 본 발명자들은 본 발명에 있어서의 폴리아미드6 올리고머의 물에의 용해 거동 및 석출 거동에 대해서 검토를 행한 결과, 폴리아미드6 올리고머가 물에 용해하는 온도가 100°C 이상인 것에 대해서 물에 한번 용융해한 폴리아미드6 올리고머가 석출하는 온도는 100°C 미만인 것을 발견했다. 이와 같이, 폴리아미드6 올리고머가 물에 용해하는 온도와 석출하는 온도에 차가 생기는 것은 100°C 미만 또한 폴리아미드6 올리고머가 석출하는 온도 이상의 온도 영역에 있어서, 폴리아미드6 올리고머가 과냉각 상태에 있기 때문이다. 일반적으로, 용해된 폴리아미드6 올리고머가 석출하기 위해서는, 우선 폴리아미드6 올리고머의 결정핵이 생성되고, 생성된 결정핵이 석출되기 위해 충분한 크기로 성장하여 폴리아미드6 올리고머가 석출한다는 단계를 거친다. 따라서, 물에 용해된 폴리아미드6 올리고머 수용액을 냉각한 경우, 폴리아미드6 올리고머가 물에 용해되는 온도인 100°C 미만까지 냉각한 단계에서, 폴리아미드6 올리고머의 결정 핵이 생성되고, 그 후 냉각 과정에 있어서 생성된 결정핵이 성장하고, 폴리아미드6 올리고머가 석출한다고 생각하고 있다. 이상의 결과로부터, (b1)공정은 상압에 있어서의 비점 이하의 온도 영역에서 행하는 것이 보다 바람직하다.

게 예시할 수 있고, 95℃ 이하에서 행하는 것이 보다 바람직하고, 90℃ 이하에서 행하는 것이 더욱 바람직하게 예시할 수 있다. 또한, (b1)공정을 행하는 하한 온도는 폴리아미드6 올리고머가 과냉각 상태에 있는 온도를 들 수 있고, 구체적으로는 50℃ 이상인 것이 바람직하고, 60℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 70℃ 이상인 것이 더욱 바람직하게 예시할 수 있다. 이러한 바람직한 온도 범위에서 (b1)공정을 행함으로써 97% 이상, 바람직하게는 98% 이상, 보다 바람직하게는 99% 이상의 ε-카프로락탐 및 폴리아미드6 올리고머를 액상 성분으로서 회수할 수 있는 상태가 되고, (b1)공정에 의한 회수 손실을 저감할 수 있는 경향이 된다. 또한, 본 발명의 (b1)공정은 공정(a)에서 조제한 반응 혼합물을 폴리아미드6 올리고머가 용해하는 온도까지 재가열하여 (b1)공정을 행하는 온도까지 냉각하여 고액 분리를 행하는 방법, 공정(a)에서 반응 혼합물을 조제한 후, (b1)공정을 행하는 온도까지 냉각하여 고액 분리를 행하는 방법을 들 수 있고, 바람직하게는 공정(a)에서 반응 혼합물을 조제한 후, (b1)공정을 행하는 온도까지 냉각하여 고액 분리를 행하는 방법을 들 수 있다.

[0073] (b1)공정에서의 고액 분리에 의하면, (a)공정으로부터 얻어지는 반응 혼합물 중의 비용용물을 여상물로서 분리 가능하며, 바람직하게는 혼합물에 포함되는 비용용물의 95% 이상, 보다 바람직하게는 97% 이상, 더욱 바람직하게는 99% 이상을 고형분으로서 회수할 수 있다. 또한, (b1)공정에 의해 분리한 여상물인 비용용물에 ε-카프로락탐 및 폴리아미드6 올리고머를 포함하는 수용액이 부착되는 경우에는, 이러한 여상물을 후레쉬한 물을 사용하여 세정하는 것으로 ε-카프로락탐 및 폴리아미드6 올리고머의 여상물에의 잔류량을 저감할 수 있다. 여기에서의 여상물의 후레쉬한 물에서의 세정은 상압에 있어서의 비점 이하의 온도 영역에서 실시되고, 바람직하게는 95℃ 이하, 보다 바람직하게는 90℃ 이하의 온도 영역을 들 수 있다. 이와 같이 (b1)공정에서의 고액 분리 및 물에서의 세정에 의해 비용용물을 ε-카프로락탐 및 폴리아미드6 올리고머로부터 분리함으로써, 번잡한 프로세스가 필요 없게 되므로, 프로세스 비용 또는 환경 부하의 관점에서도 바람직한 방법이라고 할 수 있다.

[0074] (8) ε-카프로락탐의 회수 방법

[0075] 본 발명의 고액 분리(I)에 의해 얻어진 여액으로부터의 ε-카프로락탐의 회수 방법에 특별히 제한은 없고, 어느 방법도 채용할 수 있다. 예를 들면, 고액 분리(I)에 의해 얻어진 ε-카프로락탐 수용액의 증류 조작을 행함으로써, 물 및 폴리아미드6 올리고머와 분리하는 것으로 순도가 높은 ε-카프로락탐을 회수할 수 있다. 또한, 고액 분리(I)에 의해 회수한 ε-카프로락탐 수용액을 냉각함으로써 수불용 성분이 석출되는 것이면 사전에 고액 분리의 공지의 방법에 의해 분리하여, 증류 분리에 제공할 수도 있다.

[0076] 또한 고순도의 ε-카프로락탐을 얻는 방법로서는, 회수한 ε-카프로락탐을 정밀 증류하는 방법, 미량의 수산화나트륨을 첨가하여 감압 증류하는 방법, 활성탄 처리하는 방법, 이온교환 처리하는 방법, 재결정하는 방법 등의 정제 방법으로 조합시킬 수 있다. 이들의 방법에 의해, 증류 분리에서는 분리 관련한 불순물도 효율적으로 제거할 수 있다.

[0077] (9) 열가소성 수지의 제조 방법

[0078] 본 발명은 폴리아미드6을 포함하는 수지 성형체의 폐기물(A)로부터 순도가 높은 ε-카프로락탐을 얻고, 이 ε-카프로락탐을 포함하는 원료를 중합함으로써 열가소성 수지의 제조 방법에 관한 것이다. 열가소성 수지는 통상 공지의 방법에 의해 제조할 수 있고, 예를 들면 ε-카프로락탐을 소량의 물의 존재 하에 가열 용융 중합하는 방법, ε-카프로락탐과 공중합 성분을 소량의 물의 존재 하에 가열 용융 중합하는 방법, ε-카프로락탐을 폴리에틸렌글리콜 등의 블록 공중합체 성분을 소량의 물의 존재 하에 가열 용융 중합하는 방법 등을 들 수 있다.

[0079] 또한, 이와 같이 하여 얻어진 열가소성 수지는 필요에 따라서 섬유상 충전제나 각종 첨가제와 용융 혼련함으로써 열가소성 수지 조성물을 제조하고, 사출 성형이나 압출 성형 등의 통상 공지의 방법으로 시트나 필름 등의 각종 성형품을 얻을 수 있다.

[0080] 본 발명의 열가소성 수지 및 그 성형품은 그 우수한 특성을 살려, 전기·전자 부품, 건축 부재, 각종 용기, 일용품, 생활잡화 및 위생용품 등 각종 용도에 이용할 수 있다. 특히, 인성 및 강성이 요구되는 항공기용 부품, 전기·전자부품 용도에 특히 바람직하게 사용된다. 구체적으로는 랜딩 기어 포드, 윙렛, 스포일러, 엷지, 래더, 엘리베이터, 페어링, 리브 등의 항공기 관련 부품, 전기·전자 부품으로서, 예를 들면 발전기, 전동기, 변압기, 변류기, 전압 조정기, 정류기, 저항기, 인버터, 계전기, 전력용 접점, 개폐기, 차단기, 스위치, 나이프 스위치, 다극 로드, 모터 케이스, 텔레비전 하우징, 노트북 하우징 및 내부 부품, CRT 디스플레이 하우징 및 내부 부품, 프린터 하우징 및 내부 부품, 휴대전화, 모바일 퍼스널 컴퓨터, 핸드헬드형 모바일 등의 휴대 단말 하우징 및 내부 부품, IC나 LED 대응 하우징, 콘덴서 좌판, 퓨즈 폴더, 각종 기어, 각종 케이스, 캐비넷 등의 전기 부품, 커넥터, SMT 대응의 커넥터, 카드 커넥터, 잭, 코일, 코일 보빈, 센서, LED 램프, 소켓, 저항기, 릴레이,

릴레이 케이스, 리플렉터, 소형 스위치, 전원 부품, 코일 보빈, 콘덴서, 배리콘 케이스, 광 픽업 새시, 발진자, 각종 단자판, 변성기, 플러그, 프런트 기판, 튜너, 스피커, 마이크, 헤드폰, 소형 모터, 자기 헤드 베이스, 파워 모듈, Si 파워 모듈이나 SiC 파워 모듈, 반도체, 액정, FDD 캐리지, FDD 새시, 모터 브러쉬 홀더, 트랜스 부재, 파라볼라 안테나, 컴퓨터 관련 부품 등의 전자 부품 등을 들 수 있다.

[0081] 실시예

[0082] 이하, 실시예를 들어서 본 발명을 설명하지만, 본 발명은 이들의 예의 의해 한정되는 것은 아니다.

[0083] 각 실시예에는 이하의 원료를 사용했다.

[0084] · 사용 원료의 비강화 폴리아미드6제 파스너 부품(수지 성분 중의 폴리아미드6 함유 비교적 99질량% 이상)

[0085] · 사용 원료의 유리 섬유 강화 폴리아미드6제 휴대전화 하우징(수지 성분 중의 폴리아미드6 함유 비율이 99질량% 이상, 수지 조성물 중의 유리 섬유 비율은 45질량%)

[0086] <<평가 방법>>

[0087] [ϵ -카프로락탐의 수율(HPLC)]

[0088] 본 발명의 ϵ -카프로락탐 수율(HPLC)의 산출은 고속 액체 크로마토그래피 측정에 의해 실시했다. 측정 조건을 하기한다.

[0089] 장치: Shimadzu Corporation제 LC-10Avp시리즈

[0090] 컬럼: Mightysil RP-18GP150-4.6

[0091] 검출기: 포토다이오드 어레이 검출기(UV=205nm)

[0092] 유속: 1mL/min

[0093] 컬럼 온도: 40℃

[0094] 이동상: 0.1% 아세트산 수용액/아세토니트릴

[0095] 샘플: 반응 혼합물을 약 0.1g 양 취하고, 약 10g의 탈이온수로 희석, 여과에 의해 탈이온수에 불용한 성분을 분리 제거함으로써 고속 액체 크로마토그래피 분석 샘플을 조제했다.

[0096] ϵ -카프로락탐의 정량: 절대 검량선법에 의해 폴리아미드6에 대한 ϵ -카프로락탐량을 정량했다.

[0097] [폴리아미드6 올리고머의 분석(HPLC)]

[0098] 본 발명의 폴리아미드6 올리고머의 분석은 고속 액체 크로마토그래피 측정에 의해 실시했다. 측정 조건을 하기한다.

[0099] 장치: Shimadzu Corporation제 LC-10Avp시리즈

[0100] 컬럼: Mightysil RP-18GP150-4.6

[0101] 검출기: 포토다이오드 어레이 검출기(UV=205nm)

[0102] 유속: 1mL/min

[0103] 컬럼 온도: 40℃

[0104] 이동상: 0.1% 포름산 수용액/0.1% 포름산 아세토니트릴 용액

[0105] 폴리아미드6 올리고머 조성: 각 폴리아미드6 올리고머의 피크 면적 비율로부터 폴리아미드6 올리고머에 있어서의 선상 2~12량체 올리고머량을 산출

[0106] [폴리아미드6의 열특성 분석]

[0107] 여기에서의 폴리아미드6의 용점은 시차 주사형 열량계 분석을 사용하고, 질소 가스 분위기 하, 폴리아미드를 용융 상태에서부터 20℃/분의 강온 속도로 30℃까지 강온한 후, 20℃/분의 승온 속도로 용점+40℃까지 승온했을 때에 나타나는 흡열 피크의 온도로 했다. 단, 흡열 피크가 2개 이상 검출되는 경우에는, 피크 강도가 가장 큰 흡열 피크의 온도를 용점으로 했다.

- [0108] [폴리아미드6의 용액 점도 측정]
- [0109] 여기에서, 폴리아미드6의 용액 점도 η_r 는 98% 농황산의 0.01g/mL 용액을 사용하여 25℃에서 측정했다.
- [0110] [참고예 1] 폴리아미드6의 열수 추출
- [0111] 70리터의 오토클레이브에, ϵ -카프로락탐 20kg과 벤조산 4.32g, 이온교환수 3.0kg을 투입하고, 중합통 내를 밀폐화하고, 충분히 질소 치환한 후에 교반하면서, 중합 반응 장치의 통내 압력이 0.98MPa가 될 때까지 승온시키고, 이 통내 압력을 유지한 채 250℃까지 승온을 계속했다. 250℃ 도달 후, 40분에 걸쳐 대기압이 될 때까지 방압을 행했다. 그 후, 대기압에서 250℃에서 180분 유지한 후, 폴리아미드6폴리머를 토출하여 냉각/컷팅하고, 펠릿상으로 했다.
- [0112] 이 펠릿을 20배량의 98℃의 열수를 사용하여 추출을 행하고, 미반응 카프로락탐 및 폴리아미드6 올리고머를 포함하는 추출액을 회수했다. 추출액 중의 미반응 카프로락탐 및 폴리아미드6 올리고머의 합계량은 0.5질량%이며, 폴리아미드6 올리고머는 0.1질량%이었다.
- [0113] [실시에 1]
- [0114] 사용 완료의 비강화 폴리아미드6제 파스너 부품(폴리아미드6 함유 비율이 99질량% 이상)을 회수하고, 7mm 직경의 스크린을 갖는 파쇄기에 투입하여 평균 입경 6mm의 파쇄품을 얻고, 목시로 확인 가능한 혼입 이물의 제거를 행했다.
- [0115] 교반기, 바닥 스톱퍼 밸브 및 바닥부에 유리제 필터(평균 눈크기 10 μ m)를 구비한 SUS316L제 오토클레이브에, 상기 파쇄품을 20.0g, 탈이온수 60.0g을 투입했다. 파스너 부품의 폴리아미드6 함유 비율이 99질량% 이상임으로써, 물과 폴리아미드6의 질량비(X:1)는 3:1이다.
- [0116] 반응 용기의 질소 치환을 행하고, 질소 가압 0.5MPa 하에 밀폐한 후, 200rpm으로 교반하면서 320℃에서 15분간 유지하여 반응을 행했다. 반응 중의 도달 압력은 10.5MPa이었다. 반응 온도 Y℃는 320℃이므로 X와 Y의 곱은 960, 또한 반응 온도 320℃에서의 체류 시간이 15분이므로 X와 Y와 Z의 곱은 14,400이다.
- [0117] 반응 종료 후, 내온을 50℃까지 냉각하고, 50℃로 유지한 상태에서 바닥 스톱퍼 밸브를 개방하여 고액 분리(I)를 행했다. 여과 속도가 저하한 단계에서 오토클레이브 내에 0.3MPa로 질소를 도입하면서 고액 분리(I)를 행했다. 또한, 여상물에 대하여 약 3배량(질량)의 탈이온수를 오토클레이브에 도입하여 50℃에서의 여상물의 린스 세정을 3회 실시하고, 여액 및 웨트상의 여상물을 회수했다.
- [0118] 고액 분리(I)에 의해 얻어진 여상물을 50℃에서 12시간 진공 건조에 처하여 고형분을 2.7g 회수했다. 얻어진 고형분을 상기 기재된 조건으로 고속 액체 크로마토그래피 분석을 행한 결과, 선상 2~12량체를 96.5질량% 포함하는 폴리아미드6 올리고머인 것을 알았다. 이 폴리아미드6 올리고머는 순도가 높기 때문에 해중합 원료로서 더욱 이활용하는 것이 가능하다.
- [0119] 또한, 고액 분리(I)에 의해 얻어진 여액의 고속 액체 크로마토그래피 측정을 행한 결과, 여액 중에 포함되는 ϵ -카프로락탐은 15.0g이며, 원료에 사용한 파쇄품에 있어서의 폴리아미드6에 대한 수율은 75.2%이었다.
- [0120] 또한, 상기 회수 여액을 감압 30mmHg에서 55℃로 가열함으로써 물의 증류 분리를 행함으로써 농축 ϵ -카프로락탐 수용액을 얻고, 또한 감압 5mmHg, 가열 온도 150~170℃에서 증류함으로써 유출 ϵ -카프로락탐을 회수했다. ϵ -카프로락탐의 농축, 증류 수율은 95.8%이었다. 또한, 유출 ϵ -카프로락탐의 HPLC 불순물은 0.48%이며, 폴리아미드6의 중합 원료로서도 사용 가능한 품질이었다.
- [0121] 다음에, 얻어진 ϵ -카프로락탐을 원료로 해서 중합을 행했다. 시험관에 회수한 ϵ -카프로락탐 10g, 벤조산 2.2mg, 이온교환수 10.0g을 칭량했다. 시험관을 오토클레이브 내에 투입하여 오토클레이브 내를 질소 치환한 후, 재킷 온도를 250℃로 설정하고 가온을 개시했다. 내압을 1.0MPa에 도달한 후, 내압을 1.0MPa에서 3시간 유지했다. 그 후, 1.5시간에 걸쳐서 내압을 상압으로 방압, 내온이 228℃에 도달한 시점에서 가열을 정지했다. 중합 완료 후, 시험관으로부터 폴리머를 회수하여 파쇄 처리를 행했다. 파쇄 폴리머를 95℃ 열수 중에서 15시간 처리하고, 미반응 모노머나 저중합물을 추출 제거했다. 추출 후의 폴리머는 80℃에서 24시간 진공 건조에 처하여 용점 225℃, η_r =2.69의 폴리아미드6 수지를 얻었다.
- [0122] [실시에 2]
- [0123] 사용 완료의 유리 섬유 강화 폴리아미드6제 휴대전화 하우징(수지 중의 폴리아미드6 함유 비율이 99질량% 이상,

수지 조성물 중의 유리 섬유 함유 비율은 45질량%)을 회수하고, 7mm 직경의 스크린을 갖는 파쇄기에 투입하여 평균 입경 6mm의 파쇄품을 얻고, 목시로 확인 가능한 혼입 이물의 제거를 행했다.

- [0124] 교반기, 바닥 스톱퍼 밸브 및 바닥부에 유리제 필터(평균 눈크기 10 μ m)를 구비한 SUS316L제 오토클레이브에, 상기 파쇄품을 36.4g, 탈이온수 60.0g을 투입했다. 휴대전화 하우징에 있어서의 수지 성분 중의 폴리아미드6 함유 비율이 99질량% 이상이며, 수지 조성물 중의 유리 섬유 함유 비율이 45질량%임으로써, 물과 폴리아미드6의 질량 비(X:1)는 3:1이다.
- [0125] 반응 용기의 질소 치환을 행하고, 질소 가압 0.5MPa 하에 밀폐한 후, 200rpm으로 교반하면서 340 $^{\circ}$ C에서 15분간 유지하여 반응을 행했다. 반응 온도 Y $^{\circ}$ C는 340 $^{\circ}$ C이므로 X와 Y의 곱은 1,020, 또한 반응 온도 340 $^{\circ}$ C에서의 체류 시간이 15분이므로 X와 Y와 Z의 곱은 15,300이다.
- [0126] 반응 종료 후, 내온을 50 $^{\circ}$ C까지 냉각하고, 50 $^{\circ}$ C로 유지한 상태에서 바닥 스톱퍼 밸브를 개방하여, 비용용물의 고액 분리(I)를 행했다. 여과 속도가 저하한 단계에서 오토클레이브 내에 0.3MPa로 질소를 도입하면서 고액 분리(I)를 행했다. 또한, 여상물에 대하여 약 3배량(질량)의 탈이온수를 오토클레이브에 도입하여 50 $^{\circ}$ C에서의 여상물의 린스 세정을 3회 실시하고, 여액 및 웨트상의 여상물을 회수했다.
- [0127] 고액 분리(I)에 의해 얻어진 여액의 고속 액체 크로마토그래피 측정을 행한 결과, 여액 중에 포함되는 ϵ -카프로락탐은 14.4g이며, 원료에 사용한 파쇄품에 있어서의 폴리아미드6에 대한 수율은 71.9%이었다.
- [0128] 또한, 상기 회수 여액을 감압 30mmHg에서 55 $^{\circ}$ C로 가열함으로써 물의 증류 분리를 행함으로써 농축 ϵ -카프로락탐 수용액을 얻고, 또한 감압 5mmHg, 가열 온도 150~170 $^{\circ}$ C에서 증류함으로써 유출 ϵ -카프로락탐을 회수했다. ϵ -카프로락탐의 농축, 증류 수율은 95.8%이었다. 또한, 유출 ϵ -카프로락탐의 HPLC 불순물은 0.48%이며, 폴리아미드6의 중합 원료로서도 사용 가능한 품질이었다.
- [0129] 다음에, 얻어진 ϵ -카프로락탐을 원료로 해서 중합을 행했다. 시험관에 회수한 ϵ -카프로락탐 10g, 벤조산 2.2mg, 이온교환수 10.0g을 칭량했다. 시험관을 오토클레이브 내에 투입하여 오토클레이브 내를 질소 치환한 후, 재킷 온도를 250 $^{\circ}$ C로 설정하고 가열을 개시했다. 내압을 1.0MPa에 도달한 후, 내압을 1.0MPa에서 3시간 유지했다. 그 후 1.5시간에 걸쳐서 내압을 상압으로 방압, 내온이 228 $^{\circ}$ C에 도달한 시점에서 가열을 정지했다. 중합 완료 후, 시험관으로부터 폴리머를 회수하여 파쇄 처리를 행했다. 파쇄 폴리머를 95 $^{\circ}$ C 열수 중에서 15시간 처리하고, 미반응 모노머나 저중합물을 추출 제거했다. 추출 후의 폴리머는 80 $^{\circ}$ C에서 24시간 진공 건조에 처하여 용점 225 $^{\circ}$ C, $n_r=2.69$ 의 폴리아미드6 수지를 얻었다.
- [0130] [실시예 3]
- [0131] 사용 원료의 유리 섬유 강화 폴리아미드6제 휴대전화 하우징(수지 중의 폴리아미드6 함유 비율이 99질량% 이상, 수지 조성물 중의 유리 섬유 함유 비율은 45질량%)을 회수하고, 7mm 직경의 스크린을 갖는 파쇄기에 투입하여 평균 입경 6mm의 파쇄품을 얻고, 목시로 확인 가능한 혼입 이물의 제거를 행했다.
- [0132] 교반기, 바닥 스톱퍼 밸브 및 바닥부에 유리제 필터(평균 눈크기 10 μ m)를 구비한 SUS316L제 오토클레이브에, 상기 파쇄품을 36.4g, 탈이온수 60.0g을 투입했다. 휴대전화 하우징에 있어서의 수지 성분 중의 폴리아미드6 함유 비율이 99질량% 이상이며, 수지 조성물 중의 유리 섬유 함유 비율이 45질량%임으로써, 물과 폴리아미드6의 질량 비(X:1)는 3:1이다.
- [0133] 반응 용기의 질소 치환을 행하고, 질소 가압 0.5MPa 하에 밀폐한 후, 200rpm으로 교반하면서 340 $^{\circ}$ C에서 15분 유지하여 반응을 행했다. 반응 온도 Y $^{\circ}$ C는 340 $^{\circ}$ C이므로 X와 Y의 곱은 1,020, 또한 반응 온도 340 $^{\circ}$ C에서의 체류 시간이 15분이므로 X와 Y와 Z의 곱은 15,300이다.
- [0134] 반응 종료 후, 내온을 90 $^{\circ}$ C까지 냉각하고, 90 $^{\circ}$ C로 유지한 상태에서 바닥 스톱퍼 밸브를 개방하여 고액 분리에 의해 비용용물인 유리 섬유의 분리를 행했다((b1)공정). 여과 속도가 저하한 단계에서 오토클레이브 내에 0.3MPa로 질소를 도입하면서 고액 분리를 행했다. 또한, 여상물에 대하여 약 3배량(질량)의 90 $^{\circ}$ C에 가온한 탈이온수를 사용하여 여상물의 린스 세정을 실시하고, 여액 및 웨트상의 여상물을 회수했다.
- [0135] 또한, (b1)공정에 의해 얻어진 여액은 내온 25 $^{\circ}$ C까지 냉각하고, 평균 눈크기 10~16 μ m의 유리 필터를 사용하여 고액 분리를 더 행했다((b2)공정). 또한, 여상물에 대하여 약 3배량의 25 $^{\circ}$ C에 가온한 탈이온수를 사용하여 여상물의 린스 세정을 3회 실시하고, 여액 및 웨트상의 여상물을 회수했다.
- [0136] (b2)공정에 의해 얻어진 여액의 고속 액체 크로마토그래피 측정을 행한 결과, 여액 중에 포함되는 ϵ -카프로락

탐은 14.1g이며, 원료에 사용한 파쇄품에 있어서의 폴리아미드6에 대한 수율은 70.5%이었다.

- [0137] 또한, 상기 회수 여액을 감압 30mmHg에서 55℃로 가열함으로써 물의 증류 분리를 행함으로써 농축 ε-카프로락탐 수용액을 얻고, 또한 감압 5mmHg, 가열 온도 150~170℃에서 증류함으로써 유출 ε-카프로락탐을 회수했다. ε-카프로락탐의 농축, 증류 수율은 95.8%이었다. 또한, 유출 ε-카프로락탐의 HPLC 불순물은 0.48%이며, 폴리아미드6의 중합 원료로서도 사용 가능한 품질이었다.
- [0138] 다음에, 얻어진 ε-카프로락탐을 원료로 하는 중합을 행했다. 시험관에 회수한 ε-카프로락탐 10g, 벤조산 2.2mg, 이온교환수 10.0g을 칭량했다. 시험관을 오토클레이브 내에 투입하여 오토클레이브 내를 질소 치환한 후, 재킷 온도를 250℃로 설정하고 가열을 개시했다. 내압을 1.0MPa에 도달한 후, 내압을 1.0MPa에서 3시간 유지했다. 그 후 1.5시간에 걸쳐서 내압을 상압으로 방압, 내온이 228℃에 도달한 시점에서 가열을 정지했다. 중합 완료 후, 시험관으로부터 폴리머를 회수하여 파쇄 처리를 행했다. 파쇄 폴리머를 95℃ 열수 중에서 15시간 처리하고, 미반응 모노머나 저중합물을 추출 제거했다. 추출 후의 폴리머는 80℃에서 24시간 진공 건조에 처하여 용점 225℃, $n_r=2.69$ 의 폴리아미드6 수지를 얻었다.
- [0139] 또한, (b1)공정에서 얻어진 웨트상의 여상물을 50℃에서 12시간 진공 건조에 처하여 유리 섬유를 16.2g 회수했다. 회수한 유리 섬유를 1.0g 도가니에 칭량하고, 600℃로 가열한 전기로 중에서 공기 분위기 하에 3시간 처리를 행하고, 질량 감소로부터 회수 유리 섬유에 부착된 유기물량의 평가를 행한 결과, 질량 감소는 1.3질량%이며, 회수 유리 섬유는 유기물 부착량이 적은 고순도의 유리 섬유인 것을 알았다.
- [0140] 또한, (b2)공정에서 얻어진 웨트상의 여상물을 50℃에서 12시간 진공 건조에 처하여 고액 분리(I) 고형분을 2.0g 회수했다. 얻어진 고형분을 상기에 기재된 조건으로 고속 액체 크로마토그래피 분석을 행한 결과, 선상 2~12량체 올리고머를 97.6질량% 포함하는 폴리아미드6 올리고머인 것을 알았다. 이 폴리아미드6 올리고머는 순도가 높기 때문에 해중합 원료로서 더욱 이활용할 수 있다.
- [0141] [실시예 4]
- [0142] 사용 완료의 유리 섬유 강화 폴리아미드6계 휴대전화 하우징(수지 중의 폴리아미드6 함유 비율이 99질량% 이상, 수지 조성물 중의 유리 섬유 함유 비율은 45질량%)을 회수하고, 7mm 직경의 스크린을 갖는 파쇄기에 투입하여 평균 입경 6mm의 파쇄품을 얻고, 목시로 확인 가능한 혼입 이물의 제거를 행했다.
- [0143] 교반기, 바닥 스톱퍼 밸브 및 바닥부에 유리체 필터(평균 눈크기 10 μ m)를 구비한 SUS316L계 오토클레이브에, 상기 파쇄품을 32.7g, 탈이온수 27.8g을 칭량하고, 또한 실시예 3에 기재된 방법으로 회수한 폴리아미드6 올리고머를 사용하여 조제한 5.8질량% 농도의 폴리아미드6 올리고머 수용액 34.5g을 첨가했다. 휴대전화 하우징에 있어서의 수지 성분 중의 폴리아미드6 함유 비율이 99질량% 이상이며, 수지 조성물 중의 유리 섬유 함유 비율이 45질량%임으로써, 물과 폴리아미드6 및 폴리아미드6 올리고머의 합계의 질량비(X:1)는 3:1이다.
- [0144] 반응 용기의 질소 치환을 행하고, 질소 가압 0.5MPa 하에 밀폐한 후, 200rpm으로 교반하면서 320℃에서 15분간 유지하여 반응을 행했다. 반응 온도 Y℃는 320℃이므로 X와 Y의 곱은 960, 또한 반응 온도 320℃에서의 체류 시간이 15분이므로 X와 Y와 Z의 곱은 14,400이다.
- [0145] 반응 종료 후, 내온을 90℃까지 냉각하고, 90℃로 유지한 상태에서 바닥 스톱퍼 밸브를 개방하여 고액 분리를 행했다((b1)공정). 여과 속도가 저하한 단계에서 오토클레이브 내에 0.3MPa로 질소를 도입하면서 고액 분리를 행했다. 또한, 여상물에 대하여 약 3배량(질량)의 90℃에 가온한 탈이온수를 사용하여 여상물의 린스 세정을 실시하고, 여액 및 웨트상의 여상물을 회수했다.
- [0146] 또한, (b1)공정에 의해 얻어진 여액은 내온 30℃까지 냉각하고, 평균 눈크기 10~16 μ m의 유리 필터를 사용하여 고액 분리를 행했다((b2)공정). 또한, 여상물에 대하여 약 3배량의 30℃에 가온한 탈이온수를 사용하여 여상물의 린스 세정을 3회 실시하고, 여액 및 웨트상의 여상물을 회수했다.
- [0147] (b2)공정에 의해 회수한 여액의 고속 액체 크로마토그래피 측정을 행한 결과, 여액 중에 포함되는 ε-카프로락탐은 13.8g이며, 원료에 사용한 파쇄품에 있어서의 폴리아미드6에 대한 수율은 76.7%이었다. 실시예 3과의 비교에 의해, 폴리아미드6과 물의 반응을 행할 때에, 또한 폴리아미드6 올리고머 수용액을 사용함으로써, ε-카프로락탐의 폴리아미드6에 대한 수율이 높아지는 것을 알았다.
- [0148] 또한, 상기 회수 여액을 감압 30mmHg에서 55℃로 가열함으로써 물의 증류 분리를 행함으로써 농축 ε-카프로락탐 수용액을 얻고, 또한 감압 5mmHg, 가열 온도 150~170℃에서 증류함으로써 유출 ε-카프로락탐을 회수했다. ε-카프로락탐의 농축, 증류 수율은 95.8%이었다. 또한, 유출 ε-카프로락탐의 HPLC 불순물은 0.48%이며, 폴리아미드6에 대한 수율은 70.5%이었다.

드6의 중합 원료로서도 사용 가능한 품질이었다.

- [0149] 다음에, 얻어진 ε-카프로락탐을 원료로 하는 중합을 행했다. 시험관에 회수한 ε-카프로락탐 10g, 벤조산 2.2mg, 이온교환수 10.0g을 칭량했다. 시험관을 오토클레이브 내에 투입하여 오토클레이브 내를 질소 치환한 후, 재킷 온도를 250℃로 설정하고 가열을 개시했다. 내압을 1.0MPa에 도달한 후, 내압을 1.0MPa에서 3시간 유지했다. 그 후 1.5시간에 걸쳐서 내압을 상압으로 방압, 내온이 228℃에 도달한 시점에서 가열을 정지했다. 중합 완료 후, 시험관으로부터 폴리머를 인출하여 파쇄 처리를 행했다. 파쇄 폴리머를 95℃ 열수 중에서 15시간 처리하고, 미반응 모노머나 저중합물을 추출 제거했다. 추출 후의 폴리머는 80℃에서 24시간 진공 건조에 처하여 용점 225℃, $\eta_r=2.70$ 의 폴리아미드6 수지를 얻었다.
- [0150] 또한, (b1)공정에서 얻어진 웨트상의 여상물을 50℃에서 12시간 진공 건조에 처하여 유리 섬유를 14.7g 회수했다. 회수한 유리 섬유를 1.0g 도가니에 칭량하고, 600℃로 가열한 전기로 중에서 공기 분위기 하에 3시간 처리를 행하고, 질량 감소로부터 회수 유리 섬유에 부착된 유기물량의 평가를 행한 결과, 질량 감소는 1.4질량%이며, 회수 유리 섬유는 유기물 부착량이 적은 고순도의 유리 섬유인 것을 알았다.
- [0151] 또한, (b2)공정에서 얻어진 웨트상의 여상물을 50℃에서 12시간 진공 건조에 처하여 고액 분리(I) 고형분을 2.0g 회수했다. 얻어진 고형분을 상기에 기재된 조건으로 고속 액체 크로마토그래피 분석을 행한 결과, 선상 2~12량체 올리고머를 97.8질량% 포함하는 폴리아미드6 올리고머인 것을 알았다. 이 폴리아미드6 올리고머는 순도가 높기 때문에 해중합 원료로서 더욱 이활용하는 것이 가능하다.
- [0152] [비교예 1]
- [0153] 사용 완료의 비강화 폴리아미드6제 파스너 부품(폴리아미드6 함유 비율이 99질량% 이상)을 회수하고, 7mm 직경의 스크린을 갖는 파쇄기에 투입하여 평균 입경 6mm의 파쇄품을 얻고, 목시로 확인 가능한 혼입 이물의 제거를 행했다.
- [0154] 교반기를 구비한 SUS316L제 오토클레이브에, 상기 파쇄품을 20.0g, 탈이온수 60.0g을 투입했다. 파스너 부품의 폴리아미드6 함유 비율이 99질량% 이상임으로써, 물과 폴리아미드6의 질량비(X:1)는 3:1이다.
- [0155] 반응 용기의 질소 치환을 행하고, 질소 가압 0.5MPa 하에 밀폐한 후, 200rpm으로 교반하면서 320℃에서 15분간 유지하여 반응을 행하고, 냉각함으로써 반응 혼합물의 회수를 행했다. 반응 온도 Y℃는 320℃이므로 X와 Y의 곱은 960, 또한 반응 온도 320℃에서의 체류 시간이 15분이므로 X와 Y와 Z의 곱은 14,400이다.
- [0156] 얻어진 반응 혼합물의 고속 액체 크로마토그래피 측정을 행한 결과, ε-카프로락탐은 15.0g이며, 원료에 사용한 파쇄품에 있어서의 폴리아미드6에 대한 수율은 75.2%이었다.
- [0157] 또한, 상기 반응 혼합물을 감압 30mmHg에서 55℃로 가열함으로써 물의 증류 분리를 행함으로써 농축 ε-카프로락탐 수용액을 얻고, 또한 감압 5mmHg, 가열 온도 150~170℃에서 증류함으로써 유출 ε-카프로락탐을 회수했다. 한편, 증류 잔사의 분석을 행한 결과, 증류 시의 고온에서의 장시간의 가열 때문에, 용체에 불용의 성분이 생성되고 있어, 더 이상의 이활용은 곤란하고 산업 폐기물 처리로 했다.
- [0158] 실시예 1과 비교예 1의 비교에 의해, 고액 분리(I)를 행함으로써 원료 폴리아미드6 성분 중 산업 폐기물 처리가 되는 폴리아미드 성분이 대폭 감소 가능하기 때문에, 본 수법은 화석 자원의 순환 이용을 행하는 방법으로서 우수하고 있는 것을 알았다.
- [0159] [실시예 5]
- [0160] 사용 완료의 비강화 폴리아미드6제 파스너 부품(폴리아미드6 함유 비율이 99질량% 이상)을 회수하고, 7mm 직경의 스크린을 갖는 파쇄기에 투입하여 평균 입경 6mm의 파쇄품을 얻고, 목시로 확인 가능한 혼입 이물의 제거를 행했다.
- [0161] 교반기, 바닥 스톱퍼 밸브 및 바닥부에 유리체 필터(평균 눈크기 10 μ m)를 구비한 SUS316L제 오토클레이브에, 상기 파쇄품을 45.0g, 탈이온수 135.0g을 투입했다. 파스너 부품의 폴리아미드6 함유 비율이 99질량% 이상임으로써, 물과 폴리아미드6의 질량비(X:1)는 3:1이다.
- [0162] 반응 용기의 질소 치환을 행하고, 질소 가압 5.0MPa 하에 밀폐한 후, 200rpm으로 교반하면서 320℃에서 15분간 유지하여 반응을 행했다. 반응 시의 도달 압력은 19.6MPa이었다. 또한, 반응 온도 Y℃는 320℃이므로 X와 Y의 곱은 960, 또한 반응 온도 320℃에서의 체류 시간이 15분이므로 X와 Y와 Z의 곱은 14,400이다.

- [0163] 반응 종료 후, 내온을 50℃까지 냉각하고, 50℃로 유지한 상태에서 바닥 스톱퍼 밸브를 개방하여 고액 분리(I)를 행했다. 여과 속도가 저하한 단계에서 오토클레이브 내에 0.3MPa로 질소를 도입하면서 고액 분리(I)를 행했다. 또한, 여상물에 대하여 약 3배량(질량)의 탈이온수를 오토클레이브에 도입하고, 50℃에서의 여상물의 린스 세정을 3회 실시하고, 여액 및 웨트상의 여상물을 회수했다.
- [0164] 고형 분리(I)에 의해 얻어진 여상물을 50℃에서 12시간 진공 건조에 처하여 고액분을 4.8g 회수했다. 얻어진 고형분을 상기 기재된 조건으로 고속 액체 크로마토그래피 분석을 행한 결과, 선상 2~12량체를 97.1질량% 포함하는 폴리아미드6 올리고머인 것을 알았다. 이 폴리아미드6 올리고머는 순도가 높기 때문에 해중합 원료로서 더욱 이활용하는 것이 가능하다.
- [0165] 또한, 고액 분리(I)에 의해 얻어진 여액의 고속 액체 크로마토그래피 측정을 행한 결과, 여액 중에 포함되는 ε-카프로락탐은 37.4g이며, 원료에 사용한 파쇄품에 있어서의 폴리아미드6에 대한 수율은 83.0%이었다.
- [0166] 실시예 1과의 비교에 의해 반응 시의 압력을 포화 증기압 이상의 고압으로 함으로써, 얻어지는 ε-카프로락탐의 수율이 항상 경향이 있는 것을 알았다.
- [0167] 또한, 상기 회수 여액을 감압 30mmHg에서 55℃로 가열함으로써 물의 증류 분리를 행함으로써 농축 ε-카프로락탐 수용액을 얻고, 또한 감압 5mmHg, 가열 온도 150~170℃에서 증류함으로써 유출 ε-카프로락탐을 회수했다. ε-카프로락탐의 농축, 증류 수율은 95.8%이었다. 또한, 유출 ε-카프로락탐의 HPLC 불순물은 0.48%이며, 폴리아미드6의 중합 원료로서도 사용 가능한 품질이었다.
- [0168] 다음에, 얻어진 ε-카프로락탐을 원료로 해서 중합을 행했다. 시험관에 회수한 ε-카프로락탐 10.0g, 벤조산 2.2mg, 이온교환수 10.0g을 칭량했다. 시험관을 오토클레이브 내에 투입하여 오토클레이브 내를 질소 치환한 후, 재킷 온도를 250℃로 설정하고 가온을 개시했다. 내압 1.0MPa에 도달한 후, 내압을 1.0MPa에서 3시간 유지했다. 그 후, 1.5시간에 걸쳐서 내압을 상압으로 방압, 내온이 228℃에 도달한 시점에서 가열을 정지했다. 중합 완료 후, 시험관으로부터 폴리머를 회수하여 파쇄 처리를 행했다. 파쇄 폴리머를 95℃ 열수 중에서 15시간 처리하고, 미반응 모노머나 저중합물을 추출 제거했다. 추출 후의 폴리머는 80℃에서 24시간 진공 건조에 처하여 용점 225℃, $n_r=2.69$ 의 폴리아미드6 수지를 얻었다.
- [0169] [실시예 6]
- [0170] 사용 완료의 유리 섬유 강화 폴리아미드6제 휴대전화 하우징(수지 중의 폴리아미드6 함유 비율이 99질량% 이상, 수지 조성물 중의 유리 섬유 함유 비율은 45질량%)을 회수하고, 7mm 직경의 스크린을 갖는 파쇄기에 투입하여 평균 입경 6mm의 파쇄품을 얻고, 목시로 확인 가능한 혼입 이물의 제거를 행했다.
- [0171] 교반기, 바닥 스톱퍼 밸브 및 바닥부에 유리제 필터(평균 눈크기 10 μ m)를 구비한 SUS316L제 오토클레이브에, 상기 파쇄품을 68.0g, 탈이온수 112.0g을 투입했다. 휴대전화 하우징에 있어서의 수지 성분 중의 폴리아미드6 함유 비율이 99질량% 이상이며, 수지 조성물 중의 유리 섬유 함유 비율이 45질량%임으로써, 물과 폴리아미드6의 질량비(X:1)는 3:1이다.
- [0172] 반응 용기의 질소 치환을 행하고, 질소 가압 5.0MPa 하에 밀폐한 후, 200rpm으로 교반하면서 320℃에서 15분간 유지하여 반응을 행했다. 반응 시의 도달 압력은 19.8MPa이었다. 또한, 반응 온도 Y℃는 320℃이므로 X와 Y의 곱은 960, 또한 반응 온도 320℃에서의 체류 시간이 15분이므로 X와 Y와 Z의 곱은 14,400이다.
- [0173] 반응 종료 후, 내온을 90℃까지 냉각하고, 90℃로 유지한 상태에서 바닥 스톱퍼 밸브를 개방하여 고액 분리에 의해 비용융물인 유리 섬유의 분리를 행했다((b1)공정). 여과 속도가 저하한 단계에서 오토클레이브 내에 0.3MPa로 질소를 도입하면서 고액 분리를 행했다. 또한, 여상물에 대하여 약 3배량(질량)의 90℃에 가온한 탈이온수를 사용하여 여상물의 린스 세정을 실시하고, 여액 및 웨트상의 여상물을 회수했다.
- [0174] 또한, (b1)공정에 의해 얻어진 여액은 내온 25℃까지 냉각하고, 평균 눈크기 10~16 μ m의 유리 필터를 사용하여 고액 분리를 더 행했다((b2)공정). 또한, 여상물에 대하여 약 3배량의 25℃에 가온한 탈이온수를 사용하여 여상물의 린스 세정을 3회 실시하고, 여액 및 웨트상의 여상물을 회수했다.
- [0175] (b2)공정에 의해 얻어진 여액의 고속 액체 크로마토그래피 측정을 행한 결과, 여액 중에 포함되는 ε-카프로락탐은 29.9g이며, 원료에 사용한 파쇄품에 있어서의 폴리아미드6에 대한 수율은 80.0%이었다.
- [0176] 또한, 상기 회수 여액을 감압 30mmHg에서 55℃로 가열함으로써 물의 증류 분리를 행함으로써 농축 ε-카프로락탐 수용액을 얻고, 또한 감압 5mmHg, 가열 온도 150~170℃에서 증류함으로써 유출 ε-카프로락탐을 회수했다. ε-

카프로락탐의 농축, 증류 수율은 95.8%이었다. 또한, 유출 ϵ -카프로락탐의 HPLC 불순물은 0.48%이며, 폴리아미드6의 중합 원료로서도 사용 가능한 품질이었다.

[0177] 다음에, 얻어진 ϵ -카프로락탐을 원료로 하는 중합을 행했다. 시험관에 회수한 ϵ -카프로락탐 10.0g, 벤조산 2.2mg, 이온교환수 10.0g을 칭량했다. 시험관을 오토클레이브 내에 투입하여 오토클레이브 내를 질소 치환한 후, 재킷 온도를 250℃로 설정하고, 가열을 개시했다. 내압이 1.0MPa에 도달한 후, 내압을 1.0MPa에서 3시간 유지했다. 그 후, 1.5시간에 걸쳐서 내압을 상압으로 방압, 내온이 228℃에 도달한 시점에서 가열을 정지했다. 중합 완료 후, 시험관으로부터 폴리머를 회수하여 파쇄 처리를 행했다. 파쇄 폴리머를 95℃ 열수 중에서 15시간 처리하고, 미반응 모노머나 저중합물을 추출 제거했다. 추출 후의 폴리머는 80℃에서 24시간 진공 건조에 처하여 용점 225℃, $n_r=2.69$ 의 폴리아미드6 수지를 얻었다.

[0178] 또한, (b1)공정에서 얻어진 웨트상의 여상물을 50℃에서 12시간 진공 건조에 처하여 유리 섬유를 30.6g 회수했다. 회수한 유리 섬유를 1.0g 도가니에 칭량하고, 600℃로 가열한 전기로 중에서 공기 분위기 하에 3시간 처리를 행하고, 질량 감소로부터 회수 유리 섬유에 부착된 유기물량의 평가를 행한 결과, 질량 감소는 1.2질량%이며, 회수 유리 섬유는 유기물 부착량이 적은 고순도의 유리 섬유인 것을 알았다.

[0179] 또한, (b2)공정에서 얻어진 웨트상의 여상물을 50℃에서 12시간 진공 건조에 처하여 고액 분리(I) 고형분을 3.6g 회수했다. 얻어진 고형분을 상기에 기재된 조건으로 고속 액체 크로마토그래피 분석을 행한 결과, 선상 2~12량체 올리고머를 97.4질량% 포함하는 폴리아미드6 올리고머인 것을 알았다. 이 폴리아미드6 올리고머는 순도가 높기 때문에 해중합 원료로서 더욱 이활용할 수 있다.

[0180] [실시예 7]

[0181] 사용 원료의 비강화 폴리아미드6계 파스너 부품(폴리아미드6 함유 비율이 99질량% 이상)을 회수하고, 7mm 직경의 스크린을 갖는 파쇄기에 투입하여 평균 입径 6mm의 파쇄품을 얻고, 목시로 확인 가능한 혼입 이물의 제거를 행했다.

[0182] 교반기, 바닥 스톱퍼 밸브 및 바닥부에 유리체 필터(평균 눈크기 10 μ m)를 구비한 SUS316L계 오토클레이브에, 상기 파쇄품을 30.0g, 탈이온수 60.0g을 투입했다. 파스너 부품의 폴리아미드6 함유 비율이 99질량% 이상임으로써, 물과 폴리아미드6의 질량비(X:1)는 2:1이다.

[0183] 반응 용기의 질소 치환을 행하고, 질소 가압 0.5MPa 하에 밀폐한 후, 200rpm으로 교반하면서 320℃에서 15분간 유지하여 반응을 행했다. 반응 온도 Y℃는 320℃이므로 X와 Y의 곱은 640, 또한 반응 온도 320℃에서의 체류 시간이 15분이므로 X와 Y와 Z의 곱은 9,600이다.

[0184] 반응 종료 후, 내온을 50℃까지 냉각하고, 50℃로 유지한 상태에서 바닥 스톱퍼 밸브를 개방하여 고액 분리(I)를 행했다. 여과 속도가 저하한 단계에서 오토클레이브 내에 0.3MPa로 질소를 도입하면서 고액 분리(I)를 행했다. 또한, 여상물에 대하여 약 3배량(질량)의 탈이온수를 오토클레이브에 도입하고, 50℃에서의 여상물의 린스 세정을 3회 실시하고, 여액 및 웨트상의 여상물을 회수했다.

[0185] 고액 분리(I)에 의해 얻어진 여상물을 50℃에서 12시간 진공 건조에 처하여 고형분을 6.5g 회수했다. 얻어진 고형분을 상기 기재된 조건으로 고속 액체 크로마토그래피 분석을 행한 결과, 선상 2~12량체를 97.5질량% 포함하는 폴리아미드6 올리고머인 것을 알았다. 이 폴리아미드6 올리고머는 순도가 높기 때문에, 해중합 원료로서 더욱 이활용하는 것이 가능하다.

[0186] 또한, 고액 분리(I)에 의해 얻어진 여액의 고속 액체 크로마토그래피 측정을 행한 결과, 여액 중에 포함되는 ϵ -카프로락탐은 19.5g이며, 원료에 사용한 파쇄품에 있어서의 폴리아미드6에 대한 수율은 65.0%이었다.

[0187] 또한, 상기 회수 여액을 감압 30mmHg에서 55℃로 가열함으로써 물의 증류 분리를 행함으로써 농축 ϵ -카프로락탐 수용액을 얻고, 또한 감압 5mmHg, 가열 온도 150~170℃에서 증류함으로써 유출 ϵ -카프로락탐을 회수했다. ϵ -카프로락탐의 농축, 증류 수율은 95.8%이었다. 또한, 유출 ϵ -카프로락탐의 HPLC 불순물은 0.48%이며, 폴리아미드6의 중합 원료로서도 사용 가능한 품질이었다.

[0188] 다음에, 얻어진 ϵ -카프로락탐을 원료로 해서 중합을 행했다. 시험관에 회수한 ϵ -카프로락탐 10.0g, 벤조산 2.2mg, 이온교환수 10.0g을 칭량했다. 시험관을 오토클레이브 내에 투입하여 오토클레이브 내를 질소 치환한 후, 재킷 온도를 250℃로 설정하고 가온을 개시했다. 내압이 1.0MPa에 도달한 후, 내압 1.0MPa에서 3시간 유지했다. 그 후, 1.5시간에 걸쳐서 내압을 상압으로 방압, 내온이 228℃에 도달한 시점에서 가열을 정지했다. 중합 완료 후, 시험관으로부터 폴리머를 회수하여 파쇄 처리를 행했다. 파쇄 폴리머를 95℃ 열수 중에서 15시간 처리

하고, 미반응 모노머나 저중합물을 추출 제거했다. 추출 후의 폴리머는 80℃에서 24시간 진공 건조에 처하여 용점 225℃, $\eta_r=2.69$ 의 폴리아미드6 수지를 얻었다.

[0189] [실시에 8]

[0190] 사용 완료의 비강화 폴리아미드6제 파스너 부품(폴리아미드6 함유 비율이 99질량% 이상)을 회수하고, 7mm 직경의 스크린을 갖는 파쇄기에 투입하여 평균 입경 6mm의 파쇄품을 얻고, 목시로 확인 가능한 혼입 이물의 제거를 행했다.

[0191] 교반기, 바닥 스톱퍼 밸브 및 바닥부에 유리제 필터(평균 눈크기 10 μ m)를 구비한 SUS316L제 오토클레이브에, 상기 파쇄품을 60.0g, 탈이온수 120.0g을 투입했다. 파스너 부품의 폴리아미드6 함유 비율이 99질량% 이상임으로써, 물과 폴리아미드6의 질량비(X:1)는 2:1이다.

[0192] 반응 용기의 질소 치환을 행하고, 질소 가압 5.0MPa 하에 밀폐한 후, 200rpm으로 교반하면서 320℃에서 15분 유지하여 반응을 행했다. 반응시의 도달 압력은 19.6MPa이었다. 또한, 반응 온도 Y℃는 320℃이므로 X와 Y의 곱은 640, 또한 반응 온도 320℃에서의 체류 시간이 15분이므로 X와 Y와 Z의 곱은 9,600이다.

[0193] 반응 종료 후, 내온을 50℃까지 냉각하고, 50℃로 유지한 상태에서 바닥 스톱퍼 밸브를 개방하여 고액 분리(I)를 행했다. 여과 속도가 저하한 단계에서 오토클레이브 내에 0.3MPa로 질소를 도입하면서 고액 분리(I)를 행했다. 또한, 여상물에 대하여 약 3배량(질량)의 탈이온수를 오토클레이브에 도입하고, 50℃에서의 여상물의 린스 세정을 3회 실시하고, 여액 및 웨트상의 여상물을 회수했다.

[0194] 고액 분리(I)에 의해 얻어진 여상물을 50℃에서 12시간 진공 건조에 처하여 고형분을 9.2g 회수했다. 얻어진 고형분을 상기 기재된 조건으로 고속 액체 크로마토그래피 분석을 행한 결과, 선상 2~12량체를 97.1질량% 포함하는 폴리아미드6 올리고머인 것을 알았다. 이 폴리아미드6 올리고머는 순도가 높기 때문에 해중합 원료로서 더욱 이활용하는 것이 가능하다.

[0195] 또한, 고액 분리(I)에 의해 얻어진 여액의 고속 액체 크로마토그래피 측정을 행한 결과, 여액 중에 포함되는 ϵ -카프로락탐은 45.0g이며, 원료에 사용한 파쇄품에 있어서의 폴리아미드6에 대한 수율은 75.0%이었다. 실시예 7과의 비교에 의해, 반응 시의 압력을 포화 증기압 이상의 고압으로 함으로써 얻어지는 ϵ -카프로락탐의 수율이 향상 경향이 있는 것을 알았다.

[0196] 또한, 상기 회수 여액을 감압 30mmHg에서 55℃로 가열함으로써 물의 증류 분리를 행함으로써 농축 ϵ -카프로락탐 수용액을 얻고, 또한 감압 5mmHg, 가열 온도 150~170℃에서 증류함으로써 유출 ϵ -카프로락탐을 회수했다. ϵ -카프로락탐의 농축, 증류 수율은 95.8%이었다. 또한, 유출 ϵ -카프로락탐의 HPLC 불순물은 0.48%이며, 폴리아미드6의 중합 원료로서도 사용 가능한 품질이었다.

[0197] 다음에, 얻어진 ϵ -카프로락탐을 원료로 해서 중합을 행했다. 시험관에 회수한 ϵ -카프로락탐 10.0g, 벤조산 2.2mg, 이온교환수 10.0g을 칭량했다. 시험관을 오토클레이브 내에 투입하여 오토클레이브 내를 질소 치환한 후, 재킷 온도를 250℃로 설정하고 가운을 개시했다. 내압이 1.0MPa에 도달한 후, 내압을 1.0MPa에서 3시간 유지했다. 그 후, 1.5시간에 걸쳐서 내압을 상압으로 방압, 내온이 228℃에 도달한 시점에서 가열을 정지했다. 중합 완료 후, 시험관으로부터 폴리머를 회수하여 파쇄 처리를 행했다. 파쇄 폴리머를 95℃ 열수 중에서 15시간 처리하고, 미반응 모노머나 저중합물을 추출 제거했다. 추출 후의 폴리머는 80℃에서 24시간 진공 건조에 처하여 용점 225℃, $\eta_r=2.69$ 의 폴리아미드6 수지를 얻었다.

[0198] [실시에 9]

[0199] 사용 완료의 유리 섬유 강화 폴리아미드6제 휴대전화 하우징(수지 중의 폴리아미드6 함유 비율이 99질량% 이상, 수지 조성물 중의 유리 섬유 함유 비율은 45질량%)을 회수하고, 7mm 직경의 스크린을 갖는 파쇄기에 투입하여 평균 입경 6mm의 파쇄품을 얻고, 목시로 확인 가능한 혼입 이물의 제거를 행했다.

[0200] 교반기, 바닥 스톱퍼 밸브 및 바닥부에 유리제 필터(평균 눈크기 10 μ m)를 구비한 SUS316L제 오토클레이브에, 상기 파쇄품을 60.0g, 탈이온수를 48.9g을 칭량하고, 또한 실시예 3기재된 방법으로 회수한 폴리아미드6 올리고머를 사용하여 조정한 6.5질량% 농도의 폴리아미드6 올리고머 수용액 67.7g을 첨가했다. 휴대전화 하우징에 있어서의 수지 성분 중의 폴리아미드6 함유 비율이 99질량% 이상이며, 수지 조성물 중의 유리 섬유 함유 비율이 45질량%임으로써, 물과 폴리아미드6 및 폴리아미드6 올리고머의 합계의 질량비(X:1)는 3:1이다.

[0201] 반응 용기의 질소 치환을 행하고, 질소 가압 5.0MPa 하에 밀폐한 후, 200rpm으로 교반하면서 320℃에서 15분간

유지하여 반응을 행했다. 이 때, 반응 시의 도달 압력은 19.6MPa이었다. 또한, 반응 온도 Y℃는 320℃이므로 X와 Y의 곱은 960, 또한 반응 온도 320℃에서의 체류 시간이 15분이므로 X와 Y와 Z의 곱은 14,400이다.

- [0202] 반응 종료 후, 내온을 90℃까지 냉각하고, 90℃로 유지한 상태에서 바닥 스톱퍼 밸브를 개방하여 고액 분리를 행했다((b1)공정). 여과 속도가 저하한 단계에서 오토클레이브 내에 0.3MPa로 질소를 도입하면서 고액 분리를 행했다. 또한, 여상물에 대하여 약 3배량(질량)의 90℃에 가온한 탈이온수를 사용하여 여상물의 린스 세정을 실시하고, 여액 및 웨트상의 여상물을 회수했다.
- [0203] 또한, (b1)공정에 의해 얻어진 여액은 내온 50℃까지 냉각하고, 평균 눈크기 10~16 μ m의 유리 필터를 사용하여 고액 분리를 행했다((b2)공정). 또한, 여상물에 대하여 약 3배량의 50℃에 가온한 탈이온수를 사용하여 여상물의 린스 세정을 3회 실시하고, 여액 및 웨트상의 여상물을 회수했다.
- [0204] (b2)공정에 의해 회수한 여액의 고속 액체 크로마토그래피 측정을 행한 결과, 여액 중에 포함되는 ϵ -카프로락탐은 27.1g이며, 원료에 사용한 파쇄품에 있어서의 폴리아미드6에 대한 수율은 82.0%이었다. 실시예 4와의 비교에 의해, 반응 시의 압력을 포화 증기압 이상의 고압으로 함으로써, 얻어지는 ϵ -카프로락탐의 수율이 향상되는 것을 알았다.
- [0205] 또한, 상기 회수 여액을 감압 30mmHg에서 55℃로 가열함으로써 물의 증류 분리를 행함으로써 농축 ϵ -카프로락탐 수용액을 얻고, 또한 감압 5mmHg, 가열 온도 150~170℃에서 증류함으로써 유출 ϵ -카프로락탐을 회수했다. ϵ -카프로락탐의 농축, 증류 수율은 95.8%이었다. 또한, 유출 ϵ -카프로락탐의 HPLC 불순물은 0.48%이며, 폴리아미드6의 중합 원료로서도 사용 가능한 품질이었다.
- [0206] 다음에, 얻어진 ϵ -카프로락탐을 원료로 하는 중합을 행했다. 시험관에 회수한 ϵ -카프로락탐 10.0g, 벤조산 2.2mg, 이온교환수 10.0g을 칭량했다. 시험관을 오토클레이브 내에 투입하여 오토클레이브 내를 질소 치환한 후, 재킷 온도를 250℃로 설정하고, 가열을 개시했다. 내압이 1.0MPa에 도달한 후, 내압을 1.0MPa에서 3시간 유지했다. 그 후, 1.5시간에 걸쳐서 내압을 상압으로 방압, 내온이 228℃에 도달한 시점에서 가열을 정지했다. 중합 완료 후, 시험관으로부터 폴리머를 인출하여 파쇄 처리를 행했다. 파쇄 폴리머를 95℃ 열수 중에서 15시간 처리하고, 미반응 모노머나 저중합물을 추출 제거했다. 추출 후의 폴리머는 80℃에서 24시간 진공 건조에 처하여 용점 225℃, $n_r=2.70$ 의 폴리아미드6 수지를 얻었다.
- [0207] 또한, (b1)공정에서 얻어진 웨트상의 여상물을 50℃에서 12시간 진공 건조에 처하여 유리 섬유를 27.1g 회수했다. 회수한 유리 섬유를 1.0g 도가니에 칭량하고, 600℃로 가열한 전기로 중에서 공기 분위기 하에 3시간 처리를 행하고, 질량 감소로부터 회수 유리 섬유에 부착된 유기물량의 평가를 행한 결과, 질량 감소는 1.4질량%이며, 회수 유리 섬유는 유기물 부착량이 적은 고순도의 유리 섬유인 것을 알았다.
- [0208] 또한, (b2)공정에서 얻어진 웨트상의 여상물을 50℃에서 12시간 진공 건조에 처하여 고액 분리(I) 고형분을 6.3g 회수했다. 얻어진 고형분을 상기에 기재된 조건으로 고속 액체 크로마토그래피 분석을 행한 결과, 선상 2~12량체 올리고머를 97.9질량% 포함하는 폴리아미드6 올리고머인 것을 알았다. 이 폴리아미드6 올리고머는 순도가 높기 때문에 해중합 원료로서 더욱 이활용하는 것이 가능하다.
- [0209] [실시예 10]
- [0210] 여기에서는, 참고예 1에 기재된 방법으로 얻어진 A6 제조 공정에 있어서의 열수 추출액을 미반응 ϵ -카프로락탐 및 폴리아미드6 올리고머의 농도가 5.8질량%가 될 때까지 농축을 행하고, 해중합 원료에 사용한 예를 기록한다.
- [0211] 사용 완료의 유리 섬유 강화 폴리아미드6계 휴대전화 하우징(수지 중의 폴리아미드6 함유 비율이 99질량% 이상, 수지 조성물 중의 유리 섬유 함유 비율은 45질량%)을 회수하고, 7mm 직경의 스크린을 갖는 파쇄기에 투입하여 평균 입경 6mm의 파쇄품을 얻고, 목시로 확인 가능한 혼입 이물의 제거를 행했다.
- [0212] 교반기, 바닥 스톱퍼 밸브 및 바닥부에 유리제 필터(평균 눈크기 10 μ m)를 구비한 SUSU316L계 오토클레이브에, 상기 파쇄품을 32.7g, 탈이온수를 27.8g 칭량하고, 또한 상기의 ϵ -카프로락탐 및 폴리아미드6 올리고머의 농도가 5.8질량%으로 조정된 농축액을 34.5g 첨가했다. 휴대전화 하우징에 있어서의 수지 성분 중의 폴리아미드6 함유 비율이 99질량% 이상이며, 수지 조성물 중의 유리 섬유 함유 비율이 45질량%임으로써, 물과 폴리아미드6 및 폴리아미드6 올리고머의 합계의 질량비(X:1)는 3.3:1이다.
- [0213] 반응 용기의 질소 치환을 행하고, 질소 가압 0.5MPa 하에 밀폐한 후, 200rpm으로 교반하면서 320℃에서 15분간 유지하여 반응을 행했다. 반응 온도 Y℃는 320℃이므로 X와 Y의 곱은 1,050, 또한 반응 온도 320℃에서의 체류

시간이 15분이므로 X와 Y와 Z의 곱은 15,740이다.

- [0214] 반응 종료 후, 내온을 90℃까지 냉각하고, 90℃로 유지한 상태에서 바닥 스토퍼 밸브를 개방하여 고액 분리를 행했다((b1)공정). 여과 속도가 저하한 단계에서 오토클레이브 내에 0.3MPa로 질소를 도입하면서 고액 분리를 행했다. 또한, 여상물에 대하여 약 3배량(질량)의 90℃에 가온한 탈이온수를 사용하여 여상물의 린스 세정을 실시하고, 여액 및 웨트상의 여상물을 회수했다.
- [0215] 또한, (b1)공정에 의해 얻어진 여액은 내온 50℃까지 냉각하고, 평균 눈크기 10~16 μ m의 유리 필터를 사용하여 고액 분리를 행했다((b2)공정). 또한, 여상물에 대하여 약 3배량의 50℃에 가온한 탈이온수를 사용하여 여상물의 린스 세정을 3회 실시하고, 여액 및 웨트상의 여상물을 회수했다.
- [0216] (b2)공정에 의해 회수한 여액의 고속 액체 크로마토그래피 측정을 행한 결과, 여액 중에 포함되는 ϵ -카프로락탐은 13.6g이며, 원료에 사용한 파쇄품에 있어서의 폴리아미드6에 대한 수율은 75.6%이었다. 실시예 4와의 비교에 의해, 폴리아미드6 올리고머 수용액으로서 폴리아미드6 중합 공정에 있어서의 추출액도 문제 없게 사용 가능한 것을 알았다.
- [0217] 또한, 상기 회수 여액을 감압 30mmHg에서 55℃로 가열함으로써 물의 증류 분리를 행함으로써 농축 ϵ -카프로락탐 수용액을 얻고, 또한 감압 5mmHg, 가열 온도 150~170℃에서 증류함으로써 유출 ϵ -카프로락탐을 회수했다. ϵ -카프로락탐의 농축, 증류 수율은 95.8%이었다. 또한, 유출 ϵ -카프로락탐의 HPLC 불순물은 0.48%이며, 폴리아미드6의 중합 원료로서도 사용 가능한 품질이었다.
- [0218] 다음에, 얻어진 ϵ -카프로락탐을 원료로 하는 중합을 행했다. 시험관에 회수한 ϵ -카프로락탐 10.0g, 벤조산 2.2mg, 이온교환수 10.0g을 칭량했다. 시험관을 오토클레이브 내에 투입하여 오토클레이브 내를 질소 치환한 후, 재킷 온도를 250℃로 설정하고, 가열을 개시했다. 내압이 1.0MPa에 도달한 후, 내압 1.0MPa에서 3시간 유지했다. 그 후, 1.5시간에 걸쳐서 내압을 상압에 방압하고, 내온이 228℃에 도달한 시점에서 가열을 정지했다. 중합 완료 후, 시험관으로부터 폴리머를 인출하여 파쇄 처리를 행했다. 파쇄 폴리머를 95℃ 열수 중에서 15시간 처리하고, 미반응 모노머나 저중합물을 추출 제거했다. 추출 후의 폴리머는 80℃에서 24시간 진공 건조에 처하여 용점 225℃, $n_r=2.70$ 의 폴리아미드6 수지를 얻었다.
- [0219] 또한, (b1)공정에서 얻어진 웨트상의 여상물을 50℃에서 12시간 진공 건조에 처하여 유리 섬유를 14.7g 회수했다. 회수한 유리 섬유를 1.0g 도가니에 칭량하고, 600℃로 가열한 전기로 중에서 공기 분위기 하에 3시간 처리를 행하고, 질량 감소로부터 회수 유리 섬유에 부착된 유기물량의 평가를 행한 결과, 질량 감소는 1.3질량%이며, 회수 유리 섬유는 유기물 부착량이 적은 고순도의 유리 섬유인 것을 알았다.
- [0220] 또한, (b2)공정에서 얻어진 웨트상의 여상물을 50℃에서 12시간 진공 건조에 처하여 고액 분리(I) 고형분을 1.8g 회수했다. 얻어진 고형분을 상기에 기재된 조건으로 고속 액체 크로마토그래피 분석을 행한 결과, 선상 2~12량체 올리고머를 97.4질량% 포함하는 폴리아미드6 올리고머인 것을 알았다. 이 폴리아미드6 올리고머는 순도가 높기 때문에 해중합 원료로서 더욱 이활용하는 것이 가능하다.
- [0221] [실시예 11]
- [0222] 여기에서는, 참고예 1에 기재된 방법으로 얻어진 PA6 제조 공정에 있어서의 열수 추출액을 미반응 ϵ -카프로락탐 및 폴리아미드6 올리고머의 합계 농도가 6.5질량%가 될 때까지 농축을 행하고, 해중합 원료에 사용한 예를 기록한다.
- [0223] 사용 원료의 유리 섬유 강화 폴리아미드6계 휴대전화 하우징(수지 중의 폴리아미드6 함유 비율이 99질량% 이상, 수지 조성물 중의 유리 섬유 함유 비율은 45질량%)을 회수하고, 7mm 직경의 스크린을 갖는 파쇄기에 투입하여 평균 입경 6mm의 파쇄품을 얻고, 목시로 확인 가능한 혼입 이물의 제거를 행했다.
- [0224] 교반기, 바닥 스토퍼 밸브 및 바닥부에 유리체 필터(평균 눈크기 10 μ m)를 구비한 SUS316L계 오토클레이브에, 상기 파쇄품을 36.0g, 상기의 ϵ -카프로락탐 및 폴리아미드6 올리고머의 농도가 6.5질량%로 조정된 농축액을 65.0g 칭량했다. 휴대전화 하우징에 있어서의 수지 성분 중의 폴리아미드6 함유 비율이 99질량% 이상이며, 수지 조성물 중의 유리 섬유 함유 비율이 45질량%임으로써, 물과 폴리아미드6 및 폴리아미드6 올리고머의 합계의 질량비(X:1)는 2.9:1이다.
- [0225] 반응 용기의 질소 치환을 행하고, 질소 가압 0.5MPa 하에 밀폐한 후, 200rpm으로 교반하면서 320℃에서 15분간 유지하여 반응을 행했다. 반응 온도 Y℃는 320℃이므로 X와 Y의 곱은 941, 또한 반응 온도 320℃에서의 체류 시

간이 15분이므로 X와 Y와 Z의 곱은 14,112이다.

- [0226] 반응 종료 후, 내온을 90℃까지 냉각하고, 90℃로 유지한 상태에서 바닥 스톱퍼 밸브를 개방하여 고액 분리를 행했다((b1)공정). 여과 속도가 저하한 단계에서 오토클레이브 내에 0.3MPa로 질소를 도입하면서 고액 분리를 행했다. 또한, 여상물에 대하여 약 3배량(질량)의 90℃에 가온한 탈이온수를 사용하여 여상물의 린스 세정을 실시하고, 여액 및 웨트상의 여상물을 회수했다.
- [0227] 또한, (b1)공정에 의해 얻어진 여액은 내온 50℃까지 냉각하고, 평균 눈크기 10~16 μ m의 유리 필터를 사용하여 고액 분리를 행했다((b2)공정). 또한, 여상물에 대하여 약 3배량의 50℃에 가온한 탈이온수를 사용하여 여상물의 린스 세정을 3회 실시하고, 여액 및 웨트상의 여상물을 회수했다.
- [0228] (b2)공정에 의해 회수한 여액의 고속 액체 크로마토그래피 측정을 행한 결과, 여액 중에 포함되는 ϵ -카프로락탐은 14.9g이며, 원료에 사용한 파쇄품에 있어서의 폴리아미드6에 대한 수율은 75.3%이었다.
- [0229] 또한, 상기 회수 여액을 감압 30mmHg에서 55℃로 가열함으로써 물의 증류 분리를 행함으로써 농축 ϵ -카프로락탐 수용액을 얻고, 또한 감압 5mmHg, 가열 온도 150~170℃에서 증류함으로써 유출 ϵ -카프로락탐을 회수했다. ϵ -카프로락탐의 농축, 증류 수율은 95.7%이었다. 또한, 유출 ϵ -카프로락탐의 HPLC 불순물은 0.39%이며, 폴리아미드6의 중합 원료로서도 사용 가능한 품질이었다.
- [0230] 다음에, 얻어진 ϵ -카프로락탐을 원료로 하는 중합을 행했다. 시험관에 회수한 ϵ -카프로락탐 10.0g, 벤조산 2.2mg, 이온교환수 10.0g을 칭량했다. 시험관을 오토클레이브 내에 투입하여 오토클레이브 내를 질소 치환한 후, 제킷 온도를 250℃로 설정하고, 가열을 개시했다. 내압이 1.0MPa에 도달한 후, 내압 1.0MPa에서 3시간 유지했다. 그 후, 1.5시간에 걸쳐서 내압을 상압으로 방압하고, 내온이 228℃에 도달한 시점에서 가열을 정지했다. 중합 완료 후, 시험관으로부터 폴리머를 인출하여 파쇄 처리를 행했다. 파쇄 폴리머를 95℃ 열수 중에서 15시간 처리하고, 미반응 모노머나 저중합물을 추출 제거했다. 추출 후의 폴리머는 80℃에서 24시간 진공 건조에 처하여 용점 225℃, $n_r=2.70$ 의 폴리아미드6 수지를 얻었다.
- [0231] 또한, (b1)공정에서 얻어진 웨트상의 여상물을 50℃에서 12시간 진공 건조에 처하여 유리 섬유를 16.3g 회수했다. 회수한 유리 섬유를 1.0g 도가니에 칭량하고, 600℃로 가열한 전기로 중에서 공기 분위기 하에 3시간 처리를 행하고, 질량 감소로부터 회수 유리 섬유에 부착된 유기물량의 평가를 행한 결과, 질량 감소는 1.3질량%이며, 회수 유리 섬유는 유기물 부착량이 적은 고순도의 유리 섬유인 것을 알았다.
- [0232] 또한, (b2)공정에서 얻어진 웨트상의 여상물을 50℃에서 12시간 진공 건조에 처하여 고액 분리(I) 고형분을 1.7g 회수했다. 얻어진 고형분을 상기에 기재된 조건으로 고속 액체 크로마토그래피 분석을 행한 결과, 선상 2~12량체 올리고머를 97.9질량% 포함하는 폴리아미드6 올리고머인 것을 알았다. 이 폴리아미드6 올리고머는 순도가 높기 때문에 해중합 원료로서 더욱 이활용하는 것이 가능하다.