



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2011년01월25일  
 (11) 등록번호 10-1011062  
 (24) 등록일자 2011년01월19일

(51) Int. Cl.  
 C08G 69/04 (2006.01) C08G 69/00 (2006.01)  
 C08G 69/16 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2005-7017851  
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2004년03월19일  
 심사청구일자 2008년11월13일  
 (85) 번역문제출일자 2005년09월23일  
 (65) 공개번호 10-2005-0118203  
 (43) 공개일자 2005년12월15일  
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2004/002875  
 (87) 국제공개번호 WO 2004/085512  
 국제공개일자 2004년10월07일  
 (30) 우선권주장  
 103 13 681.9 2003년03월26일 독일(DE)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 US6472501 A  
 US6479620 A  
 전체 청구항 수 : 총 36 항

(73) 특허권자  
**바스프 에스이**  
 독일 데-67056 루트빅샤펜  
 (72) 발명자  
**다이닝게르, 위르겐**  
 독일 68723 오프테르스하임 로베르트-코호-스트라  
 쟈 48  
**데메테르, 위르겐**  
 독일 67069 루트빅샤펜 브루데르베크 25  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**장수길, 김영**

심사관 : 김장강

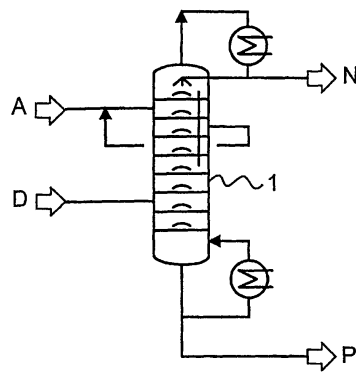
**(54) 폴리아미드의 제조 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 수직 배향된 세로축을 갖는 반응기 (1)에서, 아미노니트릴 또는 디니트릴 및 디아민, 또는 아미노니트릴, 디니트릴 및 디아민을 포함하는 혼합물, 및 경우에 따라 추가의 폴리아미드-형성 단량체 및(또는) 올리고머를 물과 반응시킴으로써, 폴리아미드, 이의 올리고머 또는 이의 혼합물을, 경우에 따라 추가의 반응 생성물과 함께 제조하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법에 따르면, 반응 생성물이 반응기 (1)에서 바닥으로부터 방출되고, 형성된 암모니아 및 형성된 추가의 모든 저분자량 화합물 및 물은 상부 (2)를 통해 제거된다. 본 발명은 상기 반응기 (1)가

- 하나가 다른 하나의 상부에 세로 방향으로 배열된 2개 이상의 챔버 (4)를 갖고,
- 이러한 챔버 (4)가 액밀 트레이 (5)에 의해 서로 격리되어 있으며,
- 각 챔버 (4)가 액체 오버플로우 (6)에 의해 바로 아래의 챔버 (4)에 접속되고, 액상 생성물 스트림이 최저부 챔버 (4)의 액체 오버플로우 (6)에 의해 제거되며,
- 각 챔버 (4) 내의 액면 위의 기체 공간 (7)은, 각 경우 이러한 액면 아래에 있는 기체 배출용 오리피스 (11)를 갖는 기체 분배기 (9)를 개방시키거나 이러한 분배기 내로 개방시키는 1개 이상의 도관 (8)에 의해, 각 경우 바로 위에 배열된 챔버 (4)에 접속되고,
- 각 경우 1개 이상의 격벽 판 (12)을 포함하는데, 이러한 판은 각 기체 분배기 (9) 주변에 수직 방향으로 배열되고, 이의 상부 말단은 액면 아래에서 종결되며, 이의 하부 말단은 챔버 (4)의 액밀 트레이 (5) 위에서 종결되고, 각 챔버 (4)를 하나 이상의 기체 함유 공간 (13)과 하나 이상의 기체 무함유 공간 (14)으로 격리시켜 주는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도4



(72) 발명자

**코리, 가트**

독일 69251 가이베르크 베르크스트라쎄 11

**죄데, 올리베르**

독일 68199 만하임 프라이하이쯔플라쯔 13

**빈데르링, 헬무트**

독일 67061 루드빅샤펜 비텔스바하스트라쎄 7

**체네르, 페테르**

독일 67071 루드빅샤펜 에리히-케스트네르-스트라쎄 15

**히게르, 미하엘**

독일 67071 루드빅샤펜 달베르크스트라쎄 20

**간, 마르틴**

독일 67251 프라인스하임 안 데어 켈레 6

**폴트, 악셀**

독일 67059 루드빅샤펜 단찌게르 플라쯔 9

**트로이링, 올리히**

독일 64625 반스하임 멜리보쿠스스트라쎄 24

**바인레, 베르네르**

독일 74177 바트 프리드리히살 프리드리히-에베르트-스트라쎄 4

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

수직 배향된 세로축을 갖는 반응기 (1)에서, 아미노니트릴, 또는 디니트릴 및 디아민, 또는 아미노니트릴, 디니트릴 및 디아민을 포함하는 혼합물을 물과 반응시키는 것을 포함하고,

상기 반응기 (1)에서는, 반응 생성물이 바닥으로부터 방출되고, 형성된 암모니아와 형성된 추가의 모든 저분자량 화합물 및 물은 상부 (2)를 통해 제거되며,

상기 반응기 (1)가

- 하나가 다른 하나의 상부에 세로 방향으로 배열된 2개 이상의 챔버 (4)를 갖고,
- 이러한 챔버 (4)가 액밀 (liquid-tight) 트레이 (5)에 의해 서로 격리되어 있으며,
- 각 챔버 (4)가 액체 오버플로우 (6)에 의해 바로 아래의 챔버 (4)에 접속되고, 액상 생성물 스트림이 최저부 챔버 (4)의 액체 오버플로우 (6)에 의해 제거되며,
- 각 챔버 (4) 내의 액면 (liquid level) 위의 기체 공간 (7)은, 각 경우 이러한 액면 아래에 있는 기체 배출용 오리피스 (11)를 갖는 기체 분배기 (9)를 개방시키거나 이러한 분배기 내로 개방시키는 1개 이상의 도관 (8)에 의해, 각 경우 바로 위에 배열된 챔버 (4)에 접속되고,
- 각 경우 1개 이상의 격벽 판 (12)을 포함하는데, 이러한 판은 각 기체 분배기 (9) 주변에 수직 방향으로 배열되고, 이의 상부 말단은 액면 아래에서 종결되며, 이의 하부 말단은 챔버 (4)의 액밀 트레이 (5) 위에서 종결되고, 각 챔버 (4)를 하나 이상의 기체 함유 공간 (13)과 하나 이상의 기체 무함유 공간 (14)으로 격리시켜 주는 것인, 폴리아미드, 이의 올리고머 또는 이의 혼합물을 제조하는 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 아미노니트릴, 또는 디니트릴 및 디아민, 또는 아미노니트릴, 디니트릴 및 디아민을 포함하는 혼합물 외에 추가의 폴리아미드-형성 단량체 또는 올리고머 또는 이들의 조합이 물과 반응하는 방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 반응기 (1)의 기체 분배기 (9)는 상부가 밀봉된 후드 (10) 형태의 빨대형인 방법.

### 청구항 4

제3항에 있어서, 빨대형 기체 분배기 (9)의 후드는 하단 부가 개방된 것인 방법.

### 청구항 5

제3항 또는 제4항에 있어서, 빨대형 기체 분배기(들) (9)의 후드(들) (10)가 서로 접속되어 횡단면에서 십자형으로 또는 평행하게 또는 동심적으로 또는 방사상으로 배열되는 2개 이상의 부분으로부터 형성되는 방법.

### 청구항 6

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 기체 배출용 오리피스 (11)의 수와 크기, 및 챔버 (4)의 액면으로부터의 이의 거리는 기체 분배기 (9) 내의 기체 스트림의 압력 강하가 0.5 내지 50 mbar가 되도록 하는 방식으로 설정되는 방법.

### 청구항 7

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 기체 배출용 오리피스 (11)가 각 경우 서로에 대해 동일한 높이로 배열되는 방법.

### 청구항 8

제3항 또는 제4항에 있어서, 기체 배출용 오리피스 (11)가, 후드(들) (10)의 하부 말단으로부터 1 내지 15 cm 떨어진 거리에서 후드(들) (10)의 하단 부에 배열되는 방법.

**청구항 9**

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 격벽 판(들)이 각 경우 이러한 격벽 판(들) (12)을 통한 액체 흐름의 감속이 실질적으로 전혀 발생하지 않도록 챔버 (4)의 트레이로부터 및 액면으로부터 일정 거리 떨어져 있는 방법.

**청구항 10**

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 각 경우 각 기체 분배기 (9) 주변에 수직 방향으로 배열된 1개 이상의 격벽 판 (12)이 삽입된 형태인 방법.

**청구항 11**

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 격벽 판(들)과 기체 분배기(들) (9)가 기체 함유 횡단면적과 기체 무함유 횡단면적의 총 합을 기준으로 하여 기체 무함유 횡단면적이 10 내지 80%가 되도록 하는 방식으로 배열되는 방법.

**청구항 12**

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 고휘 촉매가 반응기 (1) 중 1개 이상의 챔버 (4)에 도입되는 방법.

**청구항 13**

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 이온 교환 수지가 1개 이상의 챔버 (4)에 도입되는 방법.

**청구항 14**

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 브론스테드 (Broensted) 산 촉매의 존재 하에 수행되는 방법.

**청구항 15**

제14항에 있어서, 브론스테드 산 불균질 촉매가 사용되는 방법.

**청구항 16**

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 반응이 자생 압력 하에 수행되는 방법.

**청구항 17**

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 반응기 (1)가 다수의 이론적 또는 실제적 판을 갖는 방법.

**청구항 18**

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 전체 공정을 기준으로 하여 1:1 내지 1:20의 물 비의 아미노니트릴과 물이 폴리아미드-형성 단량체로서 사용되는 방법.

**청구항 19**

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 스팀으로부터의 물이 사용되는 방법.

**청구항 20**

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 불활성 기체로 스트리핑시키는 과정이 상기 반응에서 부가적으로 수행되는 방법.

**청구항 21**

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 추가의 반응기가 반응기 (1)의 상류에 위치되는 방법.

**청구항 22**

제21항에 있어서, 추가의 상류 반응기가 1-상 과정을 사용하여 작동되는 방법.

**청구항 23**

제21항에 있어서, 추가의 상류 반응기가 2-상 과정을 사용하여 작동되는 방법.

**청구항 24**

제21항에 있어서, 기상을 통하여 반응 생성물을 분리 제거시키기 위한 장치가 추가의 상류 반응기와 반응기 (1) 사이에 존재하는 방법.

**청구항 25**

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 추가의 반응기가 반응기 (1)의 하류에 위치하는 방법.

**청구항 26**

제25항에 있어서, 추가의 하류 반응기가 1-상 과정을 사용하여 작동되는 방법.

**청구항 27**

제25항에 있어서, 추가의 하류 반응기가 2-상 과정을 사용하여 작동되는 방법.

**청구항 28**

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 챔버 (4) 중의 하나 이상이 열 교환기를 갖는 방법.

**청구항 29**

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 물이 액상 또는 기상 형태로 하나 이상의 챔버 (4) 내로 공급되는 방법.

**청구항 30**

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 반응기 (1)의 바닥 영역이 2개 이상의 챔버 (4)로 분할되는 방법.

**청구항 31**

제30항에 있어서, 챔버들이 나란히 배열되는 방법.

**청구항 32**

제30항에 있어서, 챔버들이 하나가 다른 하나의 상부에 존재하도록 배열되는 방법.

**청구항 33**

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 반응기 (1)의 바닥 영역으로부터 제거된 생성물 스트림의 일부가 액체 형태로 열 교환기에 공급되고, 이러한 생성물 스트림 내에 함유된 물 중의 일부 또는 전부가 상기 열 교환기의 도움 하에 기체 상태로 전환되고, 열 교환기를 떠나는 혼합물이 반응기 (1)에 공급되는 방법.

**청구항 34**

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 반응기 (1)의 바닥 영역으로부터 제거된 생성물 스트림의 일부가 액체 형태로 열 교환기에 공급되고, 이러한 생성물 스트림 내에 함유된 물 중의 일부 또는 전부가 상기 열 교환기의 도움 하에 기체 상태로 전환되고, 기상 물이 반응기 (1)에 공급되며, 열 교환기를 떠나는 액상 생성물이 목적 생성물로서 수득되는 방법.

**청구항 35**

제30항에 있어서, 액체 형태의 생성물이 반응기 (1)의 바닥 영역에 존재하는 챔버들 중의 하나 이상으로부터 열 교환기에 공급되고, 이러한 생성물 스트림 내에 함유된 물 중의 일부 또는 전부가 상기 열 교환기의 도움 하에 기체 상태로 전환되고, 열 교환기를 떠나는 혼합물이 반응기 (1)에 공급되는 방법.

**청구항 36**

제30항에 있어서, 액체 형태의 생성물이 반응기 (1)의 바닥 영역에 존재하는 챔버들 중의 하나 이상으로부터 열 교환기에 공급되고, 이러한 생성물 스트림 내에 함유된 물 중의 일부 또는 전부가 상기 열 교환기의 도움 하에 기체 상태로 전환되고, 기상 물이 반응기 (1)에 공급되며, 열 교환기를 떠나는 액상 생성물이 목적 생성물로서 수득되는 방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 아미노니트릴 또는 디니트릴 및 디아민, 또는 아미노니트릴, 디니트릴 및 디아민을 포함하는 혼합물, 및 경우에 따라 추가의 폴리아미드-형성 단량체 및(또는) 올리고머를 물과 반응시킴으로써, 폴리아미드, 이의 올리고머 또는 이의 혼합물을, 경우에 따라 추가의 반응 생성물과 함께 제조하는 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 아미노니트릴 또는 디니트릴 및 디아민, 또는 아미노니트릴, 디니트릴 및 디아민을 포함하는 혼합물, 및 경우에 따라 추가의 폴리아미드-형성 단량체 및(또는) 올리고머를 물과 반응시킴으로써, 폴리아미드, 이의 올리고머 또는 이의 혼합물을, 경우에 따라 추가의 반응 생성물과 함께 제조하는 방법, 특히 이러한 유형의 연속식 방법은 공지되어 있다.

[0003] 따라서, WO 99/43732에는 반응성 증류 장치의 하단 부에서 열이 도입되는 반응성 증류 장치 내에서, 특히 연속식으로 제조하는 방법이 기재되어 있다. 반응 생성물은 반응성 증류 장치의 바닥으로부터 꺼내고, 반응 중에 형성된 암모니아, 형성된 추가의 모든 저분자량 화합물 및 물은 상부로부터 꺼낸다. 트레이 칼럼, 버블 칼럼 및 분할 벽 칼럼이 가능한 반응성 증류 칼럼으로서 언급되어 있다.

[0004] US 6,201,096에는 반응성 증류 장치의 하단 부에서 스팀이 도입되는 반응성 증류 장치 내에서, 특히 연속식으로 제조하는 방법이 기재되어 있다. 생성물로서 수득된 고분자량 화합물은 반응성 증류 장치의 바닥으로부터 꺼낸다. 트레이 칼럼, 예를 들면, 천공 트레이를 갖는 칼럼이 가능한 반응성 증류 칼럼으로서 언급되어 있다. US 6,437,089에 따르면, 6-아미노카프로니트릴과 카프롤락탐의 혼합물이 US 6,201,096에 기재된 방법에서 출발 단량체로서 사용될 수 있다.

[0005] 균일한 온도를 보장하기 위해서는, US 6,201,096 및 US 6,437,089에 따르면 칼럼 트레이 전부 또는 대부분에, 트레이의 온도를 독립적으로 조절시켜 주는 보조 장치, 예를 들어 가열 요소를 장착시켜야 한다.

[0006] WO 99/43732에 따르면, 상기 방법에 있어서 트레이 상에서의 액체 저장량이 작기 때문에 상 혼합이 제한된다. 상 혼합을 개선시키기 위해, 트레이 상에서의 액체 저장량을 증가시킬 수 있다. 그러나, 이렇게 하면 트레이 위의 기체 면 상에서 보다 높은 압력 강하가 일어난다. 이로써, 트레이 전반에 걸쳐 보다 높은 온도 분포가 발생하여, 결과적으로 극히 상이한 반응 속도를 가져다 준다. 이로 인해, 반응기 하단 부 내의 생성물은 분해될 수 있는 반면, 반응기 상단 부에서는 과도하게 낮은 온도로 인해 반응이 중지된다.

[0007] 더우기, 상기 방법의 목적은 생성물을 상부와 바닥 내로 정류시킴으로써, 물과 암모니아의 혼합물, 및 중합체성 생성물을 분리시키는 것이다. 목적하는 분리 효과를 달성하기 위해서는, 해당 장치의 높이 전반에 걸친 온도 구배가 요구된다.

[0008] 따라서, WO 00/24808에 따르면, 언급된 다단계 반응기의 상단 부에서는, 한편으론 충분한 가수분해가 보장되고, 또 다른 한편으론 기상 형태의 저분자량 반응 생성물의 이탈을 피하는 방식으로 온도와 수분 함량을 확립시켜야 한다.

[0009] 따라서, 상기 다단계 반응기에서의 중합 반응은, 장치 상단부에 기상 형태의 저분자량 유기 화합물의 이탈을 제한하기 위해 요구되는 저온으로 인해, 니트릴기와 아미도기를 적당한 체류 시간 내에 최적으로 가수분해시킬 수 없다는 단점을 지니고 있다. 다단계 반응기의 하단 부에서는, 이러한 낮은 수분 함량이 고온 하에서 존재하여 생성물 용융 점도가 증가하므로, 기체 면 상에서의 높은 유동 손실이 발생하고 충분한 혼합을 보장하기 위해서는 교반 에너지 형태의 부가의 외부 에너지를 공급해야만 한다. 더우기, 생성물은 고온에서 손상된다.

[0010] 이들 방법에서 목적하는 바는 반응기의 세로축 (종축) 전반에 걸쳐 보다 균일한 온도 프로필을 달성시키고 반응

성분들의 혼합을 개선시켜, 평균 반응 시간을 단축시킴으로써, 상기 단점은 피하면서 기술적으로 간단하고 경제적인 방식으로 폴리아미드의 제조 방법을 수행할 수 있게 하는 것이다.

**발명의 상세한 설명**

- [0011] 따라서, 본 발명자들은 수직 배향된 세로축을 갖는 반응기 (1)에서, 아미노니트릴 또는 디니트릴 및 디아민, 또는 아미노니트릴, 디니트릴 및 디아민을 포함하는 혼합물, 및 경우에 따라 추가의 폴리아미드-형성 단량체 및 (또는) 올리고머를 물과 반응시킴으로써, 폴리아미드, 이의 올리고머 또는 이의 혼합물을, 경우에 따라 추가의 반응 생성물과 함께 제조하는 방법을 밝혀내었는데, 상기 반응기 (1)에서는, 반응 생성물이 바닥으로부터 방출되고, 형성된 암모니아와 형성된 추가의 모든 저분자량 화합물 및 물은 상부를 통해 제거되며, 상기 반응기 (1)은
- [0012] - 하나가 다른 하나의 상부에 세로 방향으로 배열된 2개 이상의 챔버 (4)를 갖고,
- [0013] - 이러한 챔버 (4)가 액밀 (liquid-tight) 트레이 (5)에 의해 서로 격리되어 있으며,
- [0014] - 각 챔버 (4)가 액체 오버플로우 (6)에 의해 바로 아래의 챔버 (4)에 접속되고, 액상 생성물 스트림이 최저부 챔버 (4)의 액체 오버플로우 (6)에 의해 제거되며,
- [0015] - 각 챔버 (4) 내의 액면 (liquid level) 위의 기체 공간 (7)은, 각 경우 이러한 액면 아래에 있는 기체 배출용 오리피스 (11)를 갖는 기체 분배기 (9)를 개방시키거나 이러한 분배기 내로 개방시키는 1개 이상의 도관 (8)에 의해, 각 경우 바로 위에 배열된 챔버 (4)에 접속되고,
- [0016] - 각 경우 1개 이상의 격벽 판 (12)을 포함하는데, 이러한 판은 각 기체 분배기 (9) 주변에 수직 방향으로 배열되고, 이의 상부 말단은 액면 아래에서 종결되며, 이의 하부 말단은 챔버 (4)의 액밀 트레이 (5) 위에서 종결되고, 각 챔버 (4)를 하나 이상의 기체 함유 공간 (13)과 하나 이상의 기체 무함유 공간 (14)으로 격리시켜 준다.
- [0017] 본 발명의 방법은 바람직하게는, 연속식으로 수행할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 방법은 유리하게는, 반응기 (1)를 통하여, 바람직하게는 챔버 (4)를 통하여, 특히 최저부 챔버 (4)를 제외한 챔버 (4)를 통하여 단열적으로 수행할 수 있다.
- [0019] 반응기 (1)는 반응을 완료시킨 후 액상과 기상 간을 동시에 간단히 격리시켜 주면서, 장치 부품들을 이동시키지 않고서도 액체의 에어-리프트 순환에 의해, 각 경우 각 챔버 내의 총 용적에 걸쳐, 즉 이의 횡단면과 특히 액체 높이 전반에 걸쳐 반응 혼합물의 거의 일정한 조성을 보장해 주고 다단계 반응에서 탁월한 상 혼합을 보장해 주는 장치이다. 기체를 기체 분배기로부터, 이러한 기체 분배기와 기체 분배기 주변에 수직 방향으로 배열된 격벽 판(들) 사이의 액체 공간 내로 배출시킴으로써, 이러한 액체 공간 내의 정수압 (hydrostatic pressure)이 기체 무함유 액체 공간에 비해 떨어져, 운동 에너지로 전환되는 압력 구배가 생성된다. 이러한 압력 구배는 에어-리프트 순환을 기체 함유 공간, 즉 기체 분배기와 이러한 기체 분배기 주변에 배열된 격벽 판(들) 사이 공간의 위쪽 방향으로 흐르는 유동 형태의 작동으로 유입시켜 주고, 격벽 판(들)의 최상부 위의 영역과 액면 아래의 영역에서 격벽 판(들)에 의해 편향되며, 격벽 판(들) 외부의 기체 무함유 액체 공간을 통하여 상부에서부터 바닥으로 유동시켜 주고, 챔버의 액밀 트레이 위와 격벽 판(들)의 최저부 말단 아래에서 다시 편향시켜 바닥에서부터 상부 방향으로 유동시켜 주므로, 루프 운동을 중지시키는 결과를 가져다 준다.
- [0020] 상기 반응기는 수직으로 배향된 세로축을 포함하는 장치, 즉 이의 상단 영역에 하나 이상의 액체, 액체/고체, 기체/액체 또는 기체/액체/고체 출발 물질 스트림이 공급되고, 이의 하단 영역에는 기체 스트림 (출발 물질 및 (또는) 불활성 기체)이 공급되는, 즉 액체, 액체/고체 또는 기체 스트림이 역류 공급되는 직립형 장치이다.
- [0021] 더욱이, 하나 이상의 액체, 액체/고체, 기체/액체 또는 기체/액체/고체 스트림 (출발 물질, 중간체, 생성물 또는 불활성 기체, 또는 이러한 물질의 다수 또는 전부의 혼합물)을 반응기 (1)의 가운데 또는 하단 영역 내로 공급할 수 있다. 특히 디니트릴 및 디아민으로부터 또는 아미노니트릴, 디니트릴 및 디아민을 포함하는 혼합물로부터 폴리아미드를 제조하는데 있어서, 니트릴기를 갖지 않는 화합물, 바람직하게는 디아민이 반응기 (1)의 가운데 또는 하단 영역 내로 공급하는데 유리하다.
- [0022] 반응기 (1)는 바람직하게는 하나가 다른 하나의 위에 배열된 다수의 챔버를 포함한다.
- [0023] 챔버의 수는 유리하게는 200개 이하, 바람직하게는 50개 이하, 특히 10개 이하일 수 있다.
- [0024] 챔버의 수는 유리하게는 2개 이상, 특히 3개 이상일 수 있다.

- [0025] 반응기의 기하 (형태)는 주로 실린더형이지만, 다른 형태도 가능하다.
- [0026] 챔버들은 액밀 트레이에 의해 서로 격리되어 있고, 각 챔버는 하나의 액체 오버플로우에 의해 바로 아래에 위치한 챔버에 각각 접속된다. 이러한 액체 오버플로우는, 예를 들어, 관 또는 샤프트 (shaft)의 형태일 수 있고, 이는 반응기의 내부와 외부 둘 다에 배열될 수 있다. 특히, 2개의 연속되는 챔버의 액체 오버플로우는 각 경우 반응기의 반대 면 상에 배열될 수 있다. 액상 생성물 스트림은 이의 액체 오버플로우를 통하여 최저부 챔버로부터 제거된다. 반응기 (1)의 최저부 챔버, 즉 바닥 영역은 2개 이상의 챔버로 나눌 수 있다. 이들 2개 이상의 챔버는 나란히 배열될 수 있거나, 또는 하나가 다른 하나의 상부에 배열되거나 하나가 다른 하나의 상부에 나란히 배열될 수 있다.
- [0027] 바람직한 양태에서는, 반응기 (1)의 바닥 영역으로부터 제거된 생성물 스트림의 일부를 액체 형태로 열 교환기에 공급할 수 있고, 이러한 생성물 스트림 내에 함유된 물 중의 일부 또는 전부가 상기 열 교환기의 도움 하에 기체 상태로 전환될 수 있으며, 이러한 열 교환기를 떠나는 혼합물을 반응기 (1)에 공급할 수 있다. 본 발명에 따라서 수득된 폴리아미드, 이의 올리고머 또는 혼합물은 바람직하게는, 특히 바닥 영역 내에서 액체 형태의 생성물로서 반응기 (1)로부터 꺼낼 수 있다.
- [0028] 또 다른 바람직한 양태에서는, 반응기 (1)의 바닥 영역으로부터 꺼낸 생성물 스트림의 일부 또는 전부를 액체 형태로 열 교환기에 공급할 수 있고, 이러한 생성물 스트림 내에 함유된 물 중의 일부 또는 전부가 상기 열 교환기의 도움 하에 기체 상태로 전환될 수 있으며, 기상 물을 반응기 (1)에 공급할 수 있고, 이러한 열 교환기를 떠나는 액상 생성물을 목적 생성물로서 수득할 수 있다.
- [0029] 추가의 바람직한 양태에서는, 액체 형태의 생성물을 반응기 (1)의 바닥 영역에 존재하는 챔버들 중의 적어도 하나로부터 열 교환기 내로 공급할 수 있고, 이러한 생성물 스트림 내에 함유된 물 중의 일부 또는 전부가 상기 열 교환기의 도움 하에 기체 상태로 전환될 수 있으며, 이러한 열 교환기를 떠나는 혼합물을 반응기 (1)에 공급할 수 있다. 본 발명에 따라서 수득된 폴리아미드, 이의 올리고머 또는 혼합물은 바람직하게는, 특히 바닥 영역 내에서 액체 형태의 생성물로서 반응기 (1)로부터 꺼낼 수 있다.
- [0030] 추가의 바람직한 양태에서는, 액체 형태의 생성물을 반응기 (1)의 바닥 영역에 존재하는 챔버들 중의 적어도 하나로부터 열 교환기 내로 공급할 수 있고, 이러한 생성물 스트림 내에 함유된 물 중의 일부 또는 전부가 상기 열 교환기의 도움 하에 기체 상태로 전환될 수 있으며, 기상 물을 반응기 (1)에 공급할 수 있고, 이러한 열 교환기를 떠나는 액상 생성물을 목적 생성물로서 수득할 수 있다.
- [0031] 이들 바람직한 양태에서 사용된 열 교환기는 반응기 (1) 내에 존재하거나, 또는 반응기 (1)의 외부 또는 반응기 (1)의 부분적 내부 또는 부분적 외부에 존재할 수 있다. 더우기, 열 교환기는 하나의 장치를 포함하거나, 또는 다수의 별개 장치를 포함할 수 있다.
- [0032] 각 챔버 내의 액면 위의 기체 공간은, 각 경우 액면 아래에 있는 기체 배출용 오리피스를 갖는 기체 분배기를 개방시키거나 이러한 분배기 내로 개방되는 1개 이상의 도관에 의해, 각 경우 바로 위에 배열된 챔버에 접속된다. 원칙적으로, 상기 도관의 수와 배열에 대한 제한 사항은 없으며, 단일의 중추 도관을 제공하거나, 또는 반응기 횡단면 전반에 걸쳐 분포된 다수의 도관을 제공하는 것이 가능하다. 챔버당 단일 기체 분배기 대신, 다수의 별개의 기체 분배기를 제공하는 것이 가능한데, 각각에는 1개 이상의 도관을 통하여 기체가 공급된다. 기체 스트림은 반응기의 외부로부터 및(또는) 바닥 영역으로부터 1개 이상의 도관을 통하여 반응기의 인접 챔버의 기체 분배기 내로 통과시킨다.
- [0033] 따라서, 1개 이상의 도관을 통하여 기체를 공급하는 단일 기체 분배기와, 각각 1개 이상의 도관을 통하여 기체를 공급하고 서로 접속되지 않은 다수의 기체 분배기를 제공하는 것이 가능하다.
- [0034] 본원에 사용될 수 있는 기체 분배기에 대한 기본적인 제한 사항은 없으며, 중요한 것은 기체 분배기가, 도관(들)을 통하여 이에 공급된 기체를, 기체 분배기가 배열된 챔버의 액면 바로 아래에 위치한 챔버의 기체 공간으로부터 발생시킬 수 있다는 것이다. 바람직하게는, 기체 배출은 가능한 한 균일하게 수행되어야 한다. 원칙적으로, 시판용 기체 발생 수단, 예를 들면, 기체 배출 오리피스가 장착되어 있고 예를 들어, 수평적으로, 즉 챔버의 액밀 트레이에 대해 수평면으로 배열될 수 있는 관 형태의 기체 분배기를 기체 분배기로서 사용할 수 있다. 환상 기체 분배기를 제공하는 것이 또한 가능하다. 그러나, 기체 배출용 오리피스는 챔버 내의 액면 아래에 항상 존재해야만 하는데, 바람직하게는 챔버 내의 총 액체 높이의 10% 이상, 바람직하게는 30% 이상, 특히 바람직하게는 50% 이상이 액면으로부터 떨어진 거리에 존재해야 한다. 챔버 내의 액면 아래 기체 배출용 오리피스의 특히 유리한 액침 깊이는 50 mm 이상인 것으로 밝혀졌다.

- [0035] 바람직한 양태에서는, 기체 분배기(들)가 상부가 밀봉된 후드 형태의 빨대 (siphon)형이고, 이의 하단 부에 기체 배출용 오리피스를 갖는다.
- [0036] 이의 하단 부에 기체 배출용 오리피스와 기체 공급용 도관(들)에 대한 통로와는 별도로, 후드를 완전히 밀봉시킬 수 있다.
- [0037] 그러나, 후드를 하단 부가 개방된 방식으로 이를 형성시키는 것 또한 가능하다.
- [0038] 후드의 상단 밀봉 말단이 액면 아래에서 종결될 수 있지만, 액면 너머 기체 공간까지 연장될 수도 있다.
- [0039] 빨대형 기체 분배기의 후드는 원칙적으로, 어떠한 기하 형태를 지닐 수도 있으며; 예를 들어, 서로 접촉되어 횡단면에 바람직하게는 십자형으로 및(또는) 평행하게 또는 동심적으로 또는 방사상으로 배열되는 다수의 부분을 포함하는 것이 가능하다.
- [0040] 챔버 내의 액면으로부터의 거리, 수 및 횡단면에 관해서는, 바람직하게는, 기체 배출용 오리피스가 기체 분배기 내의 기체 스트림의 압력 강하가 0.1 내지 50 mbar가 되도록 하는 방식으로 형성된다.
- [0041] 기체 분배기에 대한 오리피스는 서로에 대해 동일한 높기로 배열되는 것이 바람직하다.
- [0042] 이들은 원칙적으로 모든 기하 형태를 지닐 수 있지만, 예를 들어, 환상, 삼각형 또는 슬롯형일 수 있다.
- [0043] 바람직하게는, 오리피스의 중심선은 후드의 하부 말단으로부터 약 1 내지 15 cm의 거리이다. 또 다른 한편, 오리피스 대신, 튕니 모양의 가장 자리를 갖는 후드의 하부 말단을 형성시키는 것이 또한 가능하다. 추가의 대체 방안에서는, 환 분배기 형태의 후드의 하부 말단을 형성시키는 것이 가능하다.
- [0044] 서로에 대해 상이한 높이에 오리피스를 배열하는 것은 2가지 이상의 하중 범위로 작동시키는데 유리할 수 있다.
- [0045] 기체 배출용 오리피스의 높이는, 한편으론 특징의 기체/액체 또는 기체/액체/고체 반응에 대해 충분한 질량 전이 면적이 제공되고, 또 다른 한편으론 액체의 에어-리프트 순환을 위한 충분한 구동력이 제공되는 방식으로 반응기 내에서 수행될 특정 반응의 함수로서 요구 사항에 따라 선택된다.
- [0046] 상단 말단이 챔버 내의 액면 아래에서 종결되고 챔버의 트레이로부터 일정 거리 떨어져 있으며 각 챔버를 하나 이상의 기체 함유 공간과 하나 이상의 기체 무함유 공간으로 격리시켜 주는 1개 이상의 수직 격벽 판이 신규한 반응기 내의 각 기체 분배기 주변에 배열된다.
- [0047] 바람직한 양태에서는, 이러한 격벽 판이 관 삽입된 실린더 형태일 수 있다. 그러나, 예를 들어, 단순한 편평 금속 시트 형태도 가능하다.
- [0048] 1개 이상의 격벽 판은, 바람직하게는 이러한 격벽 판에 의한 액체 흐름의 감속이 실질적으로 전혀 발생하지 않도록 챔버의 트레이로부터 및 액면으로부터 일정 거리 떨어져 있다. 따라서, 액면으로부터 및 챔버의 트레이로부터의 격벽 판(들)의 거리는 바람직하게는, 격벽 판에 의한 편향시 액체의 유속이 변한다 할지라도 단지 약간만 변하도록 설정되어야 한다.
- [0049] 원칙적으로, 격벽 판의 총 높이에 대한 제한 사항은 없다. 이는 충분한 혼합을 보장해줌과 동시에, 특히 챔버 당 목적하는 체류 시간의 함수를 나타내는 적절한 치수일 수 있다.
- [0050] 바람직한 양태에서는, 고품 촉매를 특히 고품 상으로서 또는 촉매-피복된 적층식 패킹재, 예를 들면, 일체형 (monolith) 형태로, 반응기의 1개 이상의 챔버 또는 바람직하게는 모든 챔버에 도입할 수 있다.
- [0051] 보다 바람직하게는, 이온 교환 수지를 1개 이상의, 바람직하게는 모든 챔버에 도입할 수 있다.
- [0052] 따라서, 본 발명의 반응기는 기체/액체 또는 기체/액체/고체 반응에 대해, 매우 우수한 상 혼합을 보장하므로 높은 전환을 제공하고, 혼합과 반응을 완료한 후, 기상과 액상의 실질적인 분리를 제공해 준다는 이점을 지닌다. 에어-리프트 순환을 구동시키는데 요구되는 것은, 기체 분배기로부터의 기체 배출이 챔버의 액면 아래에서 일어난다는 것이 전부이고, 기체 배출구로부터 액면까지의 거리가 원칙적으로 매우 광범위하게 다양할 수 있기 때문에, 본 발명의 신규한 반응기는 액체 체류 시간과 기체 압력 강하를 실질적으로 분리시켜 주는 장치를 제공한다.
- [0053] 본 발명의 반응기는 다음 도면을 참조로 하여 보다 상세히 설명한다:
- [0054] 도 1은 도 1a의 횡단면을 갖는, 반응기 (1)의 챔버 (4)의 제1 양태를 통한 세로축 단면을 도시한 것이다.

- [0055] 도 2는 도 2a의 횡단면을 갖는, 반응기 (1)의 제2 양태의 챔버 (4)를 통한 세로축 단면을 도시한 것이다.
- [0056] 도 3은 도 3a의 횡단면을 갖는, 반응기 (1)의 제3 양태의 챔버 (4)를 통한 세로축 단면을 도시한 것이다.
- [0057] 도 1은 한 예로써, 하나가 다른 하나의 상부에 세로축 방향으로 배열된, 반응기 (1)의 다수의 챔버들 (4) 중의 하나를 도시한 것인데, 이는 상단 영역에 액체 또는 기체/고체 출발 물질 스트림의 공급물 (2)을 포함하고 반응기 (1)의 하단 영역에 기체 스트림 (3)을 포함하며, 각 경우 챔버 (4)당 1개의 트레이 (5)와, 반응기 (1)에 내부적으로 예로써 제시된 액체 오버플로우 (6)를 포함하며, 각 경우 각 챔버 (4) 내의 액면 위에 기체 공간 (7)을 포함하고, 이러한 공간은 한 예로써, 도관 (8)에 의해 각 경우 위에 위치한 챔버 (4)에 접속되고, 상부가 밀봉된 후드 (10) 형태의 빨대형 기체 분배기 (9) 내로 개방되고, 이의 하단 부에 기체 배출용 오리피스 (11)를 갖는다. 빨대형 기체 분배기 (9) 주변에 배열된 것이 격벽 판 (12)인데, 이는 각 경우 액면으로부터 및 챔버 (4)의 트레이로부터 일정 거리 떨어져 있고 챔버 (4)를 다수의 기체 함유 공간 (13)과 다수의 기체 무함유 공간 (14)으로 분리시켜 준다.
- [0058] 도 1a의 횡단면 다이어그램에서는, 기체 분배기 (9)의 후드 (10)의 외형이 이 경우에는 예를 들어 나란하게 배열된 부분 형태로 예시되어 있다.
- [0059] 도 2에서 추가의 예시 양태의 세로축 단면에서는, 동일한 참조 숫자가 도 1에서와 동일한 양상을 나타낸다.
- [0060] 도입된 촉매 (15)는 부가적으로 기체 무함유 공간 (14) 영역에 지시되었다.
- [0061] 도 2a의 횡단면 다이어그램에서는, 기체 분배기 (9)의 후드 (10)의 외형이 이 경우에는 예를 들어 나란하게 배열된 부분 형태로 예시되어 있다.
- [0062] 도 3에서 추가의 예시 양태의 세로축 단면에서는, 동일한 참조 숫자가 도 1에서와 동일한 양상을 나타낸다.
- [0063] 도 3a의 횡단면 다이어그램은 빨대형 기체 분배기 (9)의 후드 (10)의 부분 배열을 예시하는데, 이러한 배열은 한 예로써 방사상이다.
- [0064] 가능한 과정에서는, 예를 들어, 아미노니트릴 또는 디니트릴 및 디아민, 또는 아미노니트릴, 디니트릴 및 디아민을 포함하는 혼합물, 및 물을 반응기 (1)의 상단 절반에 공급한다. 이어서, 이 반응 동안 형성된 저비점 물질 (암모니아 및 물)을 반응기 (1)의 상부에 풍부하게 한 다음 제거하고, 이 동안에 올리고머와 폴리아미드를 포함하는 목적 생성물을 바닥에서 고비점 물질로서 수득하였다.
- [0065] 추가의 가능한 과정에서는, 예를 들어, 니트릴기를 함유하는 화합물, 특히 아미노니트릴 또는 디니트릴, 또는 아미노니트릴과 디니트릴을 함유하는 혼합물과 물을 반응기 (1)의 상단 절반에 공급하고, 니트릴기를 함유하지 않는 화합물, 특히 디아민은 반응기 (1)의 가운데 또는 하단 부에 공급한다. 이어서, 이 반응 동안 형성된 저비점 물질 (암모니아 및 물)을 반응기 (1)의 상부에 풍부하게 한 다음 제거하고, 이 동안에 올리고머와 폴리아미드를 포함하는 목적 생성물을 바닥에서 저비점 물질로서 수득하였다.
- [0066] 이와 같이 연속적인 생성물 분리를 수반한 통합 과정은 고 에너지 효율을 나타내는 이상적이면서 나란한 열 교환과 물질 이동을 가져다 주고, 더우기 출발 물질을 신속하게 가열시키고 이들을 균일하게 혼합시키는 것을 특징으로 한다. 이 반응은 자생 압력 하에 수행할 수 있다.
- [0067] 본 반응 시스템의 경우, 반응기 (1)의 상부 생성물을 통하여 암모니아를 연속적으로 제거하는 것과 조합하여, 예비중합체 및 반응 생성물 암모니아를 역류 수송하는 것이, 목적 생성물로 실질적으로 전환된 아미노니트릴을 함유하는 장치 부분 내에 극히 낮은 함량의 암모니아가 존재하도록 해준다.
- [0068] 목적 생성물로의 보다 높은 전환은, 상부 생성물을 통하여 암모니아를 연속적으로 제거하지 않는 것 보다는 본 발명의 신규한 방법에 의해 달성되는데, 그 결과 반응 시간이 단축되고 바람직하지 못한 2차 성분의 형성이 감소된다는 사실이 밝혀졌다.
- [0069] 반응을 증진시키기 위해, 가수분해 및(또는) 축합 반응을 가속시키는 목적하는 어떠한 촉매도 사용할 수 있다. 바람직한 촉매는 고체 형태로 도입되어 결과적으로 목적 생성물로부터 용이하게 분리될 수 있거나, 또는 반응기 부분 상에 피막으로서 존재하는 것이다.
- [0070] 본 발명은 바람직하게는, 아미노니트릴 또는 디니트릴 및 디아민, 또는 아미노니트릴, 디니트릴 및 디아민을 포함하는 혼합물을 가수분해 반응시켜 폴리아미드 및(또는) 이의 전구체를 수득하고, 경우에 따라 추가의 폴리아미드-형성 단량체 및(또는) 올리고머를 가수분해 반응시켜 폴리아미드를 수득하는 연속적 방법에 관한 것이다.

- [0071] 아미노니트릴 또는 디니트릴 및 디아민, 또는 아미노니트릴, 디니트릴 및 디아민을 포함하는 혼합물은 반응기 (1)의 상단 부 내의 중간 트레이 상에서 계량하는 것이 바람직하다. 이때, 아미노니트릴 또는 디니트릴 및 디아민, 또는 아미노니트릴, 디니트릴 및 디아민을 포함하는 혼합물은 중력 하에 해당 장치 내로 유동하거나 장치 아래 방향으로 유동하고 물과 연속적으로 반응한다. 이로써 생성된 암모니아는 이의 휘발성으로 인해 연속해서 위로 상승하기 때문에, 상부에서 분리 제거할 수 있다.
- [0072] 추가의 바람직한 양태에서는, 예를 들어, 니트릴기를 함유하는 화합물, 특히 아미노니트릴 또는 디니트릴, 또는 아미노니트릴과 디니트릴을 함유하는 혼합물을 반응기 (1)의 상단 부 내의 중간 트레이 상에서 계량하고, 니트릴기를 함유하지 않는 화합물, 특히 디아민은 반응기 (1)의 가운데 또는 하단 부 내로 공급할 수 있다. 이때, 니트릴기를 함유하는 화합물은 중력 하에 장치를 통해 아래 방향으로 유동한다. 이로써 생성된 암모니아는 이의 휘발성으로 인해 연속해서 위로 상승하기 때문에, 상부에서 분리 제거할 수 있다.
- [0073] 출발 물질은, 경우에 따라 임의의 상부 응축기를 통하여 예열시킬 수 있다.
- [0074] 도면에서, 도 4는 신규한 방법의 원리를 예시하는 다이어그램을 도시한 것이다:
- [0075] 도 4는 반응기 (1)를 사용함으로써, 아미노니트릴을 반응시켜 폴리아미드를 수득하는 방법을 도시한 다이어그램이다. A는 아미노니트릴이고, D는 스팀이며, N은 암모니아이고 P는 폴리아미드 예비중합체이다.
- [0076] 도 4a는 반응기 (1)를 사용함으로써, 디니트릴과 디아민을 반응시켜 폴리아미드를 수득하는 방법을 도시한 다이어그램이다. A1는 디니트릴이고, A2는 디아민이며, D는 스팀이며, N은 암모니아이고 P는 폴리아미드 예비중합체이다.
- [0077] 촉매 펠릿을 장치 내로 도입하는 것이, 칼럼 내의 기체 및 액체 흐름을 보다 균일하게 만든다는 사실이 또한 밝혀졌다.
- [0078] 용융물 중의 암모니아 감소는 부가적으로, 불활성 기체 (예: 질소) 또는 스팀으로 스트립핑함으로써 뒷받침될 수 있다.
- [0079] 사용된 아미노니트릴은 원칙적으로 모든 아미노니트릴, 즉 하나 이상의 아미노기와 하나 이상의 니트릴기를 갖는 화합물일 수 있다. 이들 중에서  $\omega$ -아미노니트릴이 바람직하며, 특히 알킬렌 라디칼 내에 4 내지 12개, 보다 바람직하게는 4 내지 9개의 탄소 원자를 갖는  $\omega$ -아미노알킬니트릴, 또는 8 내지 13개의 탄소 원자를 갖는 아미노알킬아릴니트릴이 사용되며, 이들 중에서 방향족 단위와 아미노 및 니트릴기 사이에 적어도 1개의 탄소 원자의 알킬 스페이서를 갖는 것이 바람직하다. 아미노알킬아릴니트릴 중에서, 서로에 대해 1,4-위치에 아미노기와 니트릴기를 갖는 것이 특히 바람직하다.
- [0080] 기타 바람직하게 사용된  $\omega$ -아미노알킬니트릴은 선형  $\omega$ -아미노알킬니트릴, 바람직하게는 4 내지 12개, 보다 바람직하게는 4 내지 9개의 탄소 원자를 함유하는 알킬렌 라디칼 ( $-\text{CH}_2-$ ), 예를 들면, 6-아미노-1-시아노펜탄 (6-아미노카프로니트릴), 7-아미노-1-시아노헥산, 8-아미노-1-시아노헵탄, 9-아미노-1-시아노옥탄 또는 10-아미노-1-시아노노난, 특히 바람직하게는 6-아미노카프로니트릴이다.
- [0081] 6-아미노카프로니트릴은 통상적으로, 공지된 방법, 예를 들면, DE-A-836,938, DE-A 848,654 또는 US 5,151,543 에 기재된 방법에 의해 아디포디니트릴을 수소화시킴으로써 수득한다.
- [0082] 물론, 다수의 아미노니트릴의 혼합물, 또는 아미노니트릴과 추가의 코모노머 (예: 카프롤락탐)의 혼합물, 또는 다음에 규정된 혼합물을 사용할 수도 있다.
- [0083] 원칙적으로, 모든 디니트릴, 즉 2개 이상의 니트릴기를 갖는 화합물을 디니트릴로서 사용할 수 있다. 이들 중에서,  $\alpha, \omega$ -디니트릴이 바람직하며, 특히 알킬렌 라디칼 내에 4 내지 12개, 보다 바람직하게는 4 내지 9개의 탄소 원자를 갖는  $\alpha, \omega$ -디니트릴, 또는 7 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 시아노알킬아릴니트릴이 사용되며, 이들 중에서 방향족 단위와 2개의 니트릴기 사이에 적어도 1개의 탄소 원자의 알킬 스페이서를 갖는 것이 바람직하다. 시아노알킬아릴니트릴 중에서, 서로에 대해 1,4-위치에 2개의 니트릴기를 갖는 것이 특히 바람직하다.
- [0084] 기타 바람직하게 사용된  $\alpha, \omega$ -알킬렌디니트릴은 선형  $\alpha, \omega$ -알킬렌디니트릴, 바람직하게는 3 내지 11개, 보다 바람직하게는 3 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 알킬렌 라디칼 ( $-\text{CH}_2-$ ), 예를 들면, 1,4-디시아노부탄 (아디포디니트릴), 1,5-디시아노펜탄, 1,6-디시아노헥산, 1,7-디시아노헵탄, 1,8-디시아노옥탄, 1,9-디시아노노난 또는 1,10-디시아노데칸, 특히 바람직하게는 아디포디니트릴이다.

- [0085] 원칙적으로, 모든 디아민, 즉 2개 이상의 아미노기를 갖는 화합물을 디아민으로서 사용할 수 있다. 이들 중에서,  $\alpha, \omega$ -디아민이 바람직한데, 특히 알킬렌 라디칼 내에 4 내지 14개, 보다 바람직하게는 4 내지 10개의 탄소 원자를 갖는  $\alpha, \omega$ -디아민, 또는 7 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 아미노알킬아릴아민이 사용되며, 이들 중에서 방향족 단위와 2개의 니트릴기 사이에 적어도 1개의 탄소 원자의 알킬 스페이서를 갖는 것이 바람직하다. 아미노알킬아릴아민 중에서, 서로에 대해 1,4-위치에 2개의 아미노기를 갖는 것이 특히 바람직하다.
- [0086] 기타 바람직하게 사용된  $\alpha, \omega$ -알킬렌디아민은 선형  $\alpha, \omega$ -알킬렌디아민, 바람직하게는 3 내지 12개, 보다 바람직하게는 3 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 알킬렌 라디칼 ( $-\text{CH}_2-$ ), 예를 들면, 1,4-디아미노부탄, 1,5-디아미노헵탄, 1,6-디아미노헥산 (헥사메틸렌디아민), 1,7-디아미노헵탄, 1,8-디아미노옥탄, 1,9-디아미노노난 또는 1,10-디아미노데칸, 특히 바람직하게는 헥사메틸렌디아민이다.
- [0087] 경우에 따라, 분지된 알킬렌, 아릴렌 또는 알킬아릴렌으로부터 유도되는 디아민, 디니트릴 및 아미노니트릴, 예를 들면, 2-메틸글루타로디니트릴 또는 2-메틸-1,5-디아미노헵탄을 사용할 수도 있다.
- [0088] 폴리아미드의 신규한 제조 방법에서 디니트릴 및 디아민, 또는 디니트릴, 디아민 및 아미노니트릴을 함유하는 혼합물을 사용할 경우에는, 출발 물질 내에 존재하고 폴리아미드를 형성할 수 있는 아미노기에 대한, 출발 물질 내에 존재하고 폴리아미드를 형성할 수 있는 니트릴기의 몰 비가 0.9 내지 1.1, 바람직하게는 0.95 내지 1.05, 특히 0.99 내지 1.01, 특히 바람직하게는 1인 것이 유리한 것으로 입증되었다.
- [0089] 예를 들어, 디카복실산, 예를 들면, 6 내지 12개, 특히 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알칸디카복실산, 예를 들면, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산 또는 세박산, 및 테레프탈산, 이소프탈산 및 시클로헥산디카복실산, 또는 아미노산, 예를 들면, 5 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알칸아미노산, 특히  $\alpha, \omega$ - $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$ -아미노산을 추가의 폴리아미드-형성 단량체로서 사용할 수 있다.
- [0090] 5-아미노펜타노산, 6-아미노헥사노산, 7-아미노헵타노산, 8-아미노옥타노산, 9-아미노노나노산, 10-아미노데카노산, 11-아미노운데카노산 및 12-아미노도데카노산, 바람직하게는 6-아미노헥사노산, 또는 이의 내부 아미드, 즉 락탐, 특히 카프롤락탐을  $\alpha, \omega$ - $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$ -아미노산으로서 사용할 수 있다.
- [0091] 본 발명의 신규한 방법에 적합한 출발 물질은 추가로, 다음 화학식 I의 아미노카복실산 화합물과의 혼합물이다:
- 화학식 I**
- [0092]  $\text{R}^2\text{R}^3\text{N}-(\text{CH}_2)_m-\text{C}(\text{O})\text{R}^1$
- [0093] 상기식에서,
- [0094]  $\text{R}^1$ 은  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OC}_{1-12}$ -알킬 또는  $-\text{NR}^2\text{R}^3$ , 서로 독립적으로 수소,  $\text{C}_{1-12}$ -알킬 및  $\text{C}_{5-8}$ -시클로알킬이고,  $m$ 은 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 또는 12이다.
- [0095] 특히 바람직한 아미노카복실산 화합물은  $\text{R}^1$ 이  $\text{OH}$ ,  $-\text{O}-\text{C}_{1-4}$ -알킬, 예를 들면,  $-\text{O}$ -메틸,  $-\text{O}$ -에틸,  $-\text{O}-n$ -프로필,  $-\text{O}$ -이소프로필,  $-\text{O}-n$ -부틸,  $-\text{O}$ -2급-부틸,  $-\text{O}$ -3급-부틸, 및  $-\text{NR}^2\text{R}^3$ , 예를 들면,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHMe}$ ,  $-\text{NHET}$ ,  $-\text{NMe}_2$  및  $-\text{NEt}_2$ 이고,  $m$ 이 5인 화합물이다.
- [0096] 6-아미노카프로산, 메틸 6-아미노카프로에이트, 에틸 6-아미노카프로에이트, 6-아미노카프로산 메틸아미드, 6-아미노카프로산 디메틸아미드, 6-아미노카프로산 에틸아미드, 6-아미노카프로산 디에틸아미드 및 6-아미노카프로아미드가 매우 특히 바람직하다.
- [0097] 출발 화합물은 시판중이거나, 또는 예를 들어, 문헌 [참조: EP-A 0 234 295 및 Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 17 (1978), 9-16]에 따라서 제조할 수 있다.
- [0098] 상기 화합물, 아미노카복실산 화합물, 락탐, 디아민 및 이산, 및 이들의 염의 목적하는 모든 혼합물을 사용하는 것 역시 가능하다.
- [0099] 바람직하게 사용되는 폴리아미드-형성 단량체는, 총 공정을 기준으로 하여 특히 바람직하게는 1:1 내지 1:20의 몰 비로 아미노니트릴 또는 디니트릴 및 디아민, 또는 아미노니트릴, 디니트릴 및 디아민을 포함하는 혼합물과 물을 함유하는 것이다. 총 공정을 기준으로 하여 1:1 내지 1:10의 아미노카프로니트릴 (ACN):물의 몰 비를 수

반하는 아미노카프로니트릴이 특히 바람직하다. 아디포디니트릴과 헥사메틸렌디아민의 총 합 대 물의 몰비가 전체 공정에서 1:1 내지 1:10인, 아디포디니트릴과 헥사메틸렌디아민의 혼합물이 더욱 특히 바람직하다. 아디포디니트릴, 헥사메틸렌디아민 및 아미노카프로니트릴의 총 합 대 물의 몰 비가 전체 공정에서 1:1 내지 1:10인, 아디포디니트릴, 헥사메틸렌디아민 및 아미노카프로니트릴의 혼합물이 보다 특히 바람직하다.

- [0100] 폴리아미드-형성 단량체와 올리고머의 혼합물을 사용할 수도 있다.
- [0101] 아미노카프로니트릴 이외에도, 경우에 따라 카프롤락탐 및(또는) 헥사메틸렌디아민모늄 아디페이트 (AH 염)를 폴리아미드-형성 단량체로서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0102] 아디포디니트릴과 헥사메틸렌디아민 이외에도, 경우에 따라 카프롤락탐 및(또는) 헥사메틸렌디아민모늄 아디페이트 (AH 염)를 폴리아미드-형성 단량체로서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0103] 당해 분야의 문헌에 광범위하게 보고된 산 촉매, 예를 들면, 인산 이외에도, 적합한 촉매는 특히 불균질한 촉매이다. 70 내지 100%의 아나타제 및 0 내지 30%의 루틸 (rutile)로서의  $TiO_2$ 를 상당량 포함하는 (여기서,  $TiO_2$ 의 40% 이하를 산화텅스텐으로 대체시킬 수 있다), 베타-제올라이트, 시트 실리케이트 또는 고정상 촉매 중에서 선택된 브론스테드 산 (Bronsted acid)이 바람직하게 사용된다.
- [0104] 예를 들어, 상응하는  $TiO_2$  변형물, 예를 들면, FINNTi S150 (공급처: Kemira Pigments Oy, Finland)를 사용할 수 있다.
- [0105] 불균질한 촉매는, 예를 들어, 현탁액으로서, 패키징재 상에 소결된 상태로, 또는 임의로 피복된 촉매 패키징 또는 층 또는 내부물로서 본 발명의 장치에 도입할 수 있다. 이들은 반응 혼합물로부터의 분리가 용이하게 수행되도록 하기 위해 장치 내의 벽 상에 벽 피막 또는 층으로서 존재할 수도 있다.
- [0106] 아미노니트릴 또는 디니트릴 또는 디아민, 또는 디니트릴, 디아민 및 아미노니트릴을 함유하는 혼합물의 공급 지점 아래에 위치하는, 반응기 (1)의 대다수의 챔버 내의 수분 농도는 극히 높은 농도 (고비점 물질 대 물의 몰비는 약 1:4 내지 1:50, 바람직하게는 1:10 내지 1:40이다)에 도달하여, 이들 성분을 상기 장치 내로 화학양론적으로 계량한 경우일지라도, 수분은 장치 자체 내에 초화학양론적 양으로 존재할 수 있도록 하는데, 이는 반응 평형을 생성물 측으로 이동시킬 수 있고 평형을 확립시키는 속도를 증가시킬 수 있다.
- [0107] 반응기 (1)의 반응 부, 즉 출발 물질 공급기 아래에서의 반응 온도는 수분 농도, 체류 시간, 촉매의 사용, 및 출발 물질의 조성 또는 농도에 따라서, 약 180 내지 300°C, 바람직하게는 200 내지 280°C, 특히 바람직하게는 220 내지 270°C여야 한다. 반응기 (1)의 챔버 (4) 내의 온도는 유리하게는, 협소한 범위내, 바람직하게는 15°C 이내, 바람직하게는 10°C 이내, 특히 8°C 이내여야 한다.
- [0108] 2-상 과정은 본 반응에 요구되는 압력 수준 강하를 허용해주는데, 이는 기체 성분들을 1-상 과정의 경우에서와 같이 액상으로 유지시킬 필요가 없기 때문이다. 바람직하게는, 시스템의 자생 압력 만이 시간의 함수로서 설정된다. 이는 약 10 내지 60 바이다. 공정 작동, 예를 들면, 열 교환 및 물질 이동을 1개의 동일한 장치 내에 통합시킴으로써 장치의 복잡성을 감소시킨다.
- [0109] 챔버 (4)의 수를 증가시킴에 따라, 장치 내의 액상의 유동 프로파일은 이상적인 플러그 유동에 접근하게 되며, 이로써 장치 내에서 극히 균일한 체류 시간 스펙트럼이 생겨난다.
- [0110] 수득된 목적 생성물은 반응기 (1) 내에서의 체류 시간, 공정 온도, 압력 조건 및 추가의 공정 공학 파라미터에 따라서 상이한 특성과 광범위한 제한 내에서 조절 가능한 상이한 분자량을 갖는다. 경우에 따라, 목적 생성물 특성을 정립하기 위해 생성물을 추가로 처리하는 것은 반응 후에 수행할 수 있다.
- [0111] 유리하게는, 생성물을 대상으로 하여 중축합 반응을 수행하여 분자량을 증가시킬 수 있다. 이러한 중축합 반응은, 예를 들어, 완전한 연속식 유동 튜브 (VK 튜브) 내에서, 폴리아미드를 제조 및 후처리하는 것으로 공지된 공정들에 의해 수행할 수 있다.
- [0112] 수득된 폴리아미드는, 예를 들어, DE-A 43 21 683 (제3면 제54행 내지 제4면 제3행)에 상세히 기재된 바와 같은 공지된 방법에 의해 후처리할 수 있다.
- [0113] 바람직한 양태에서는, 본 발명에 따라서 수득된 폴리아미드 6 내의 사이클릭 이량체의 함량은, 폴리아미드를 먼저 카프롤락탐의 수용액으로 추출시킨 다음, 물로 추출시키고/시키거나 이를 기상 추출 [예를 들어, EP-A 0 284 968에 기재됨]시킴으로써 추가로 감소시킬 수 있다. 이러한 후처리시 수득된 저분자량 성분, 예를 들면, 카프

플라탐 및 선형 및 사이클릭 올리고머를 신규한 공정에 재순환시키거나 또는 상류 반응기에 재순환시킬 수 있다.

[0114] 추출 후 수득된 폴리아미드는 일반적으로, 공지된 방식으로 후속 건조시킬 수 있다.

[0115] 유리하게는, 이러한 과정을, 예를 들어, 역류 방법에 의해 가열 매질로서 불활성 기체, 예를 들면, 질소 또는 과열 스팀의 존재 하에 수행할 수 있다. 이러한 방식으로, 승온, 예를 들면, 150 내지 190°C 하에 가열함으로써, 25°C 하에 96% 황산 중의 1중량% 농도 용액에서 결정된 목적 점도를 정립할 수 있다.

[0116] 본 발명의 신규 방법은 장치의 복잡성이 비교적 낮다는 점에서 에너지와 피드백 비용이 저렴하고, 연속적 반응 과정으로써 특징지워진다. 따라서, 본 발명의 방법은 공지된 방법 보다 더 경제적으로 작동할 수 있고 보다 유용한 생성물을 제공해줄 수 있다.

[0117] 다음 실시예는 본 발명을 예시한다:

### 실시예

#### [0118] 실시예 1

[0119] 카프롤라탐 (9.7 중량%)과 물 (4.6 중량%)의 연속 스트림 (나머지는 US 6,437,089의 실시예 1에서 사용된 바와 같은 나일론 6 예비중합체이다)을, 반응기의 상단 부에 5개의 스테이지와 바닥 영역을 포함하는, 본 발명의 청구 범위에 따르는 반응기 (1)에 공급하였다.

[0120] 이러한 공급 스트림은 처리량이 20.4 kg/h이고 온도는 250°C였다.

[0121] 반응기 내의 압력을 조절하면, 이는 18.25 바 게이지 압력이었다. 바닥 온도를 조절하면, 이는 265°C였다.

[0122] 250°C 하의 과열 스팀 (14.5 kg/h)을 바닥에 연속적으로 가하였다.

[0123] 반응기 내의 온도 곡선은 단열 경향을 나타내었는데, 수학적 모델은 다음 온도 곡선을 산정하였다: 제1 챔버 257.6°C, 제2 챔버 257.1°C, 제3 챔버 256.8°C, 제4 챔버 256.1°C 및 제5 챔버 254°C.

[0124] 반응기 내에서의 총 체류 시간은 바닥 영역에서의 10분 미만의 체류 시간을 포함하여 1.75시간이었다.

[0125] 산정 결과는 14.8 kg/h의 처리 능력을 나타내는 반응기 상부로부터의 기체 스트림을 제공한다. 기체 스트림은 1.8 중량%의 NH<sub>3</sub>, 0.0015 중량%의 ACN, 1.2 중량%의 카프롤라탐 및 약 97 중량%의 물을 포함한다.

[0126] 수학적 모델은 5.5 중량%의 물을 수반한 20.1 kg/h의 나일론 6 생성물 스트림을 제공해준다. 언급된 말단기에 대해 다음 결과가 수득되었다: 241 mmol/kg의 아미노, 233 mmol/kg의 카복실, 3 mmol/kg의 아미도 및 5 mmol/kg의 니트릴 말단기. 생성물에서는, 분자당 단량체 단위의 평균 수가 24.3이었다.

[0127] 결과적으로, US 6,437,089의 실시예 1에서와 필적하는 질을 나타내는 목적 생성물이, 기술적으로 보다 간단하고 보다 경제적인 방식으로 수득되었다.

#### [0128] 실시예 2

[0129] 와류형 반응기에서 250°C의 온도 및 80바의 게이지 압력 하에 6-아미노카프로니트릴과 물의 혼합물로부터 예비 중합체를 제조하였다. 예비 중합체가 975 mmol/kg의 아미노, 547 mmol/kg의 카복실, 423 mmol/kg의 아미도 및 5 mmol/kg의 니트릴 말단기를 포함하도록 체류 시간을 선택하였다.

[0130] 카프롤라탐 (12.3 중량%), 물 (22.4 중량%) 및 NH<sub>3</sub> (0.53 중량%)의 연속 스트림 (나머지는 상기 언급된 나일론 6 예비중합체이다)을, 반응기의 상단 부에 5개의 스테이지와 바닥 영역을 포함하는, 본 발명의 청구 범위에 따르는 반응기 (1)에 공급하였다.

[0131] 이러한 공급 스트림은 처리량이 37.7 kg/h이고 온도는 235°C였다.

[0132] 반응기 내의 압력을 조절하면, 이는 28 바 게이지 압력이었다. 바닥 온도를 조절하면, 이는 275°C였다.

[0133] 반응기 내의 온도 곡선은 단열 경향을 나타내었는데, 수학적 모델은 다음 온도 곡선을 산정하였다: 제1 챔버 238.2°C, 제2 챔버 239.9°C, 제3 챔버 240.7°C, 제4 챔버 241°C 및 제5 챔버 241.6°C.

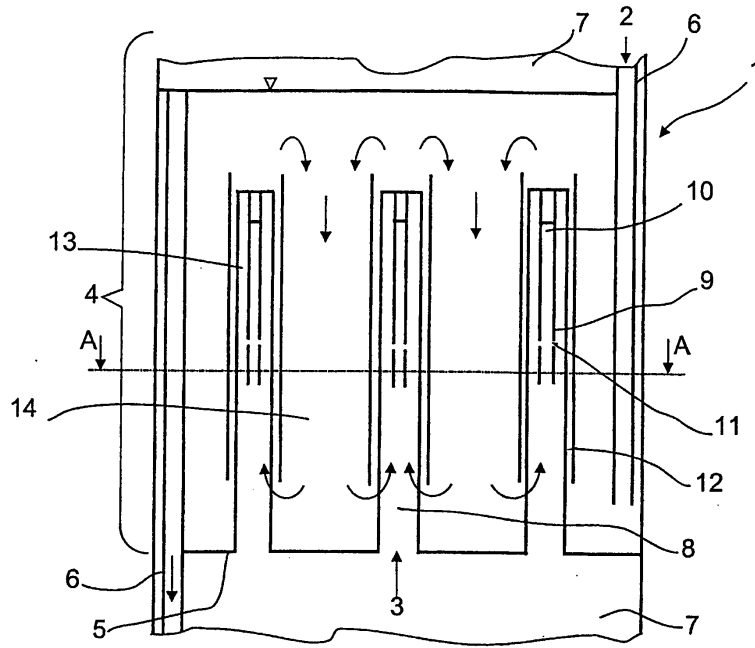
[0134] 반응기 내에서의 총 체류 시간은 바닥 영역에서의 10분 미만의 체류 시간을 포함하여 1.65시간이었다.

[0135] 산정 결과는 6.3 kg/h의 처리 능력을 나타내는 반응기 상부로부터의 기체 스트림을 제공한다. 기체 스트림은 7.5 중량%의 NH<sub>3</sub>, 0.000086 중량%의 ACN, 0.077 중량%의 카프롤락탐 및 약 92.4 중량%의 물을 포함한다.

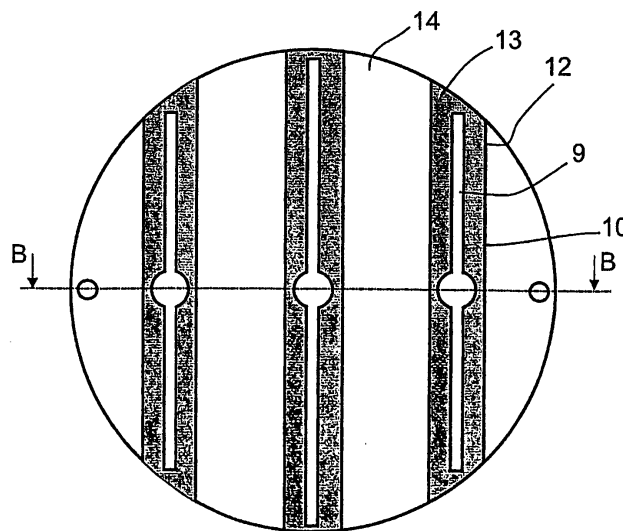
[0136] 수학적 모델은 8.9 중량%의 물을 수반한 31.4 kg/h의 나일론 6 생성물 스트림을 제공해준다. 말단기에 대한 결과는 다음과 같다: 338.2 mmol/kg의 아미노, 334.6 mmol/kg의 카복실, 3.3 mmol/kg의 아미도 및 0.3 mmol/kg의 니트릴 말단기. 생성물에서는, 분자당 단량체 단위의 평균 수가 21.9였다.

도면

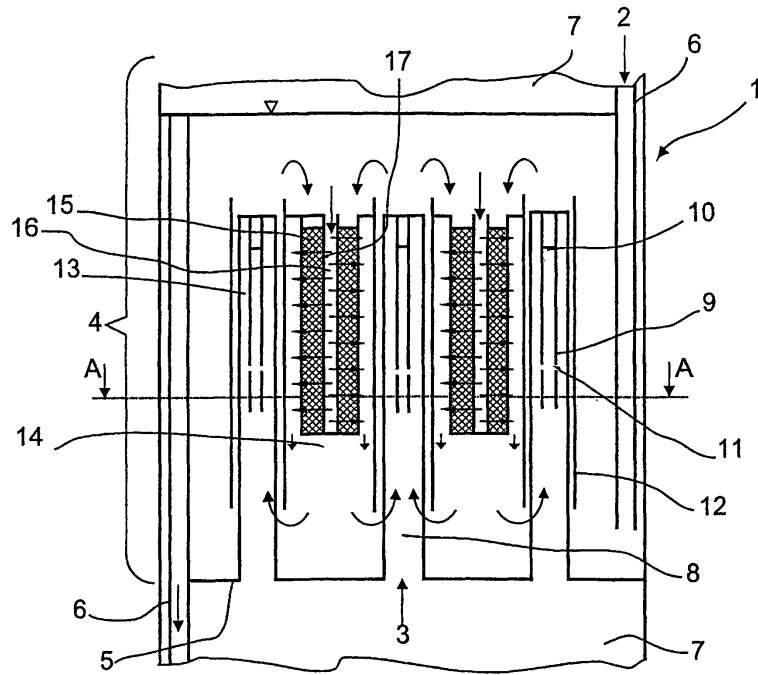
도면1



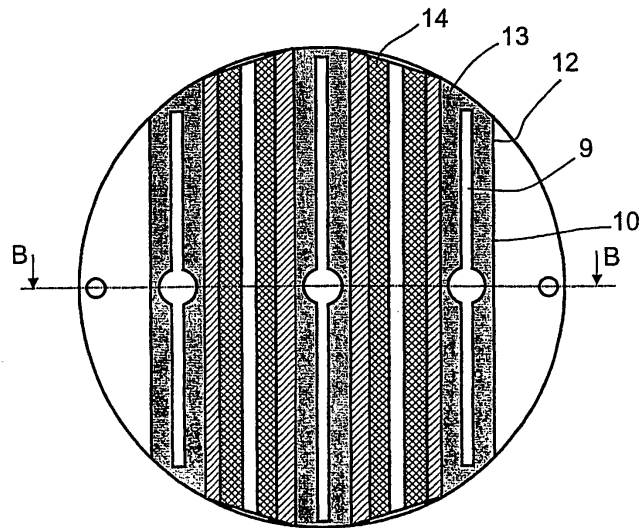
도면1a



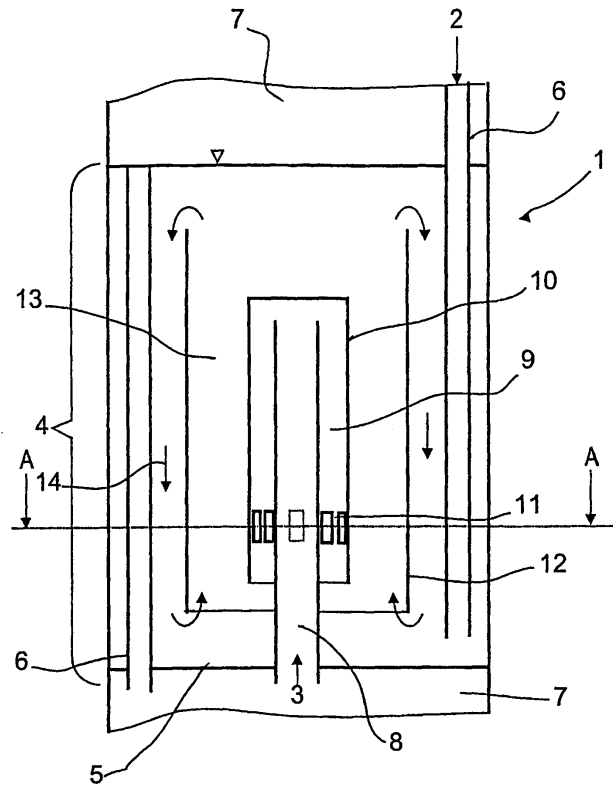
도면2



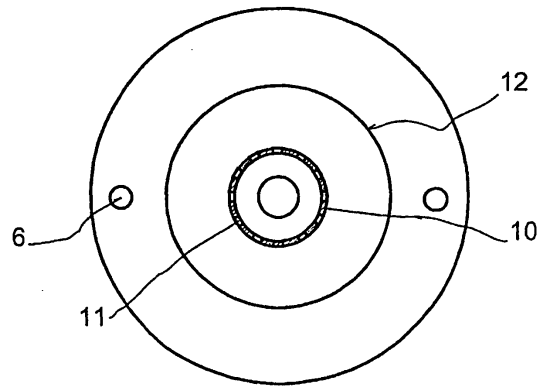
도면2a



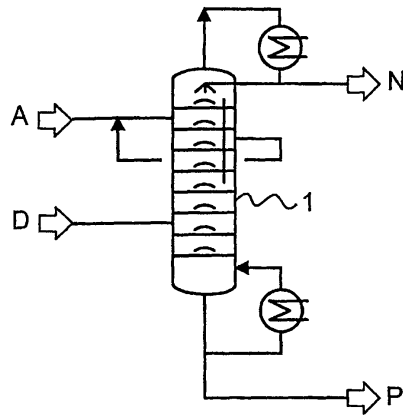
도면3



도면3a



도면4



도면4a

