



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년09월26일

(11) 등록번호 10-1444965

(24) 등록일자 2014년09월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 1/02 (2006.01) *C08G 69/04* (2006.01)

C08G 69/16 (2006.01) *C08G 69/18* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7008273

(22) 출원일자(국제) 2007년10월19일

심사청구일자 2012년10월19일

(85) 번역문제출일자 2009년04월23일

(65) 공개번호 10-2009-0083345

(43) 공개일자 2009년08월03일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/061187

(87) 국제공개번호 WO 2008/049786

국제공개일자 2008년05월02일

(30) 우선권주장

06122862.3 2006년10월24일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

W01997008224 A1

DE000019925906 A

US5703204 A

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 폴리아미드의 제조를 위한 코일형 관 증발기의 용도

(57) 요약

본 발명은 폴리아미드 6 기체의 폴리아미드의 추출로부터의 추출물 수용액을 농축하기 위한 코일형 관 증발기의 용도에 관한 것이다. 폴리아미드 6 기체의 폴리아미드의 제조 방법은 b) 5 내지 40 bar 범위의 압력 및 150 내지 300℃ 범위의 온도의 예비 반응기 내에서 카프로락탐, 아미노카프로니트릴, 아미노카프로산 또는 이의 혼합물이 풍부할 수 있는, 폴리아미드 6 기체의 폴리아미드의 추출로부터의 추출물 수용액의 단일 상 또는 2상 반응 단계(2상 반응에서, 포함된 기체 상은 액체 상으로부터 분리될 수 있음), c) 대략 대기압까지 압력을 감소시키고 기체 상을 분리하면서 220 내지 300℃ 범위의 온도의 코일형 관 증발기에 의해 단계 b)로부터 수득한 반응 혼합물을 방출하여 액체 상을 생성하는 단계, c) 기체 상을 분리하면서, 240 내지 300℃ 범위의 온도 및 대기압 내지 2 bar 범위의 압력에서 단계 c)로부터 수득한 액체 상을 더 반응시키는 단계를 포함한다.

특허청구의 범위

청구항 1

- b) 5 내지 40 bar 범위의 압력 및 150 내지 300℃ 범위의 온도의 예비 반응기 내에서의, 카프로락탐, 아미노 카프로니트릴, 아미노카프로산 또는 이의 혼합물을 함유할 수 있는, 단량체 베이스 단위를 기준으로 60% 이상의 폴리아미드 6 베이스 단위를 갖는 폴리아미드 또는 코폴리아미드의 추출로부터의 추출물 수용액의 단일 상 또는 2상 반응 단계 - 2상 반응의 경우에, 형성된 기체 상은 액체 상으로부터 제거가능함 -,
- c) -0.5 내지 +1 bar 만큼의 편차를 갖는 대기압까지 압력을 감소시키고 기체 상을 제거하면서 220 내지 300℃ 범위의 온도의 나선형 관 증발기를 통해 단계 b)로부터의 반응 혼합물을 방출하여 액체 상을 수득하는 단계,
- d) 기체 상을 제거하면서 240 내지 300℃ 범위의 온도 및 대기압 내지 2 bar 범위의 압력에서 단계 c)로부터의 액체 상을 더 반응시키는 단계

를 포함하는, 단량체 베이스 단위를 기준으로 60% 이상의 폴리아미드 6 베이스 단위를 갖는 폴리아미드 또는 코폴리아미드의 농축 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 농축이 연속적으로 수행되는 것인 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 단계 b)의 반응이 VK (Vereinfacht Kontinuierlich, 단순화 연속) 관 내에서 수행되는 것인 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 추출물 수용액이 단계 c)에서 90 중량% 초과까지 농축되는 것인 방법.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 b) 이전에, 단량체 베이스 단위를 기준으로 60% 이상의 폴리아미드 6 베이스 단위를 갖는 폴리아미드 또는 코폴리아미드의 추출로부터의 수성 추출물의 예비 증발이 단계 a)에서 수행되어, 농도를 60 내지 80 중량%의 범위까지 농축하는 것인 방법.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 d) 이후에, 단량체 베이스 단위를 기준으로 60% 이상의 폴리아미드 6 베이스 단위를 갖는 폴리아미드 또는 코폴리아미드가 단계 e)에서 과립화되는 것인 방법.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 c)에서 운반 기체가 첨가되는 것인 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리아미드의 제조에 있어서 나선형 관 증발기의 용도 및 폴리아미드 6 기체의 폴리아미드의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최종 생성물의 수용성 비율이 전형적으로 10 내지 13%의 범위가 되게 하는 온도 의존성 평형이, 예를 들어, 카프로락탐의 폴리아미드 6(PA6)으로의 중합에서 확립됨이 공지되어 있다. 상기 미전환된 비율은 더 처리될 수 있기 이전에 폴리아미드로부터 제거되어야 한다.

[0003] 전형적으로, 제거는 물로 추출함으로써 달성된다. 추출수(extraction water)는 그 후 다시 농축되어야 한다. 경제적인 이유로, 유기 분획을 제조 공정으로 다시 도입하는 것이 바람직하다.

[0004] EP-B-0 847 415는 재순환된 락탐을 이용하여 폴리아미드 6을 연속 제조하는 방법에 관한 것이다. 재순환된 락탐을 이용하는 폴리아미드 6의 기술된 제조에 있어서, 새로운 락탐을 첨가하면서 재순환된 락탐을 밀폐계에 도입하고, 이를 용융 액체 상으로 3 내지 15%의 물 함량 및 220 내지 280℃ 범위의 온도에서 가수분해에 의해 가압 하에 처리함으로써, 재순환된 락탐을 락탐에 용해된 올리고머와 함께 더 처리한다. 전부 4 단계를 갖는 공정이 기술되어 있고, 여기서 농축은 열 교환기 및 조절 밸브에 의해 수행된다. 올리고머 또는 2량체의 침전을 방지하기 위하여, 유기 상은 120℃ 초과로 상대적으로 높은 온도에서 일정하게 유지되어야 한다. 그러나, 고온에서의 긴 체류 시간은 종종 최종 생성물의 품질의 열화를 야기한다. 예를 들어, 색도(APHA)가 증가할 수 있고, 휘발성 염기의 함량도 마찬가지로 증가할 수 있다. 이러한 현상은, 특히 착색된 중합체의 추출에서 발생하는 바와 같이, 추출수가 무기 성분을 여전히 포함하는 경우에 특히 현저하다.

[0005] 또한, 반응 혼합물은 가수분해 시 단일 상 액체로 존재해야 하며, 이는 고도의 제어 복잡성을 의미한다. 더욱이, 추출수는 선행하는 공정 단계에서 매우 고도로 농축되어야 하는데 왜냐하면 상대적으로 다량의 물은 추가의 공정 과정에서 충분히 제거될 수 없기 때문이다. 그러나, 고농축 추출수는 시스템 내에 침착물을 형성하는 경향이 극도로 높다. 특히 통상의 열 교환기, 예컨대 관형 열 교환기 또는 강하 경막 증발기(falling-film evaporator)를 사용하는 경우에, 때때로 제거되어야 하는 침착물이 종종 형성된다. 이러한 현상은, 특히 추출수가 착색된 중합체의 추출시 얻어지는, 예를 들어, Si, P, Mn, Sb 또는 Ti 유래의 무기 성분을 또한 포함하는 경우에 특히 현저하다. 따라서, 상기 공정은 공정 기술의 관점에서 보면, 낮은 색도 및 낮은 총 회분 함량을 갖는 생성물의 제조에 있어서 성가시고, 비경제적이며 부적절한 것으로 보인다.

[0006] EP-B-1 194 473은 락탐 및 폴리아미드 추출물로부터 폴리아미드를 제조하는 방법에 관한 것이다. 반응은 불균일 촉매로서의, 도핑될 수 있는 금속 산화물, 베타-제올라이트, 시트 실리케이트 또는 실리카겔의 존재 하에 수행된다. 불균일 촉매는 반응 혼합물로부터 물리적으로 제거될 수 있는 형태로 사용되며, 이는 중합 과정에서 또는 중합의 종료 이후 반응 혼합물로부터 제거된다. 반응 혼합물의 물 함량은 0.5 내지 13 중량%이다. 예를 들어, 제1 단계에서 170 내지 310℃ 범위의 온도 및 5 내지 40 bar 범위의 압력에서 작동하는 것이 가능한 한편, 제2 단계에서는 단열 감압이 수행되며, 이때 물 및 임의의 락탐 단량체 및 올리고머가 플래쉬 증발에 의해 방출된다.

[0007] EP-B-1 058 705는 불균일 촉매로서의 금속 산화물의 존재 하에 락탐을 중합함으로써 폴리아미드를 제조하는 방법에 관한 것이다. 금속 산화물은 과립, 압출물, 고정층 또는 촉매로 코팅된 무작위 충전물 또는 내장물의 형태로 사용되며, 반응 혼합물로부터 물리적으로 제거될 수 있다. 이는 중합의 과정에서 또는 중합의 종료 이후 반응 혼합물로부터 제거된다. 반응 혼합물의 물 함량은 더 바람직하게는 0.005 내지 1 중량%이다. 반응 혼합물은 3단계에서 전환될 수 있다. 이러한 경우, 반응물이 단일 상 액체 형태로 존재하는 제1 고압 단계에 이어서 개방 반응기 내에서 2상 고압 단계가 수행되어 중합 생성물의 제거를 가능하게 한다. 제3 저압 단계에서, 후속 및 효과적 물 제거에 의해 목적하는 중합도가 최종적으로 달성된다.

발명의 상세한 설명

[0008] 본 발명의 목적은 공지된 공정의 단점을 피하면서, 폴리아미드 6 기체의 폴리아미드의 추출로부터의 추출물 수용액으로부터 발생하는 폴리아미드 6 기체의 폴리아미드를 제조하는 방법을 제공하는 것이다. 특히, 폴리아미드의 용액 점도(RV)가 1.7 초과이고, 폴리아미드가 수증 과립화의 도움으로 과립화될 수 있는 연속 공정이 제공된다. 더욱이, 제조된 폴리아미드는 매우 우수한 중합체 특징, 예컨대 낮은 Si 함량, 카르복실 말단기에 대한 아미노 말단기의 비(AEG/CEG)가 바람직하게는 1.25 이하인 균형을 이룬 말단기 당량을 갖는다.

생성물은 바람직하게는 낮은 고유 색 및 낮은 휘발성 염기 함량을 갖는다.

- [0009] 상기 목적은 폴리아미드 6 기체의 폴리아미드의 추출로부터의 추출물 수용액을 농축시키는 나선형 관 증발기를 이용함으로써 본 발명에 따라 달성된다.
- [0010] 상기 목적은 하기 단계를 포함하는, 폴리아미드 6 기체의 폴리아미드의 제조 방법에 의해 더 달성된다:
- [0011] b) 5 내지 40 bar 범위의 압력 및 150 내지 300℃ 범위의 온도의 예비 반응기 내에서의, 카프로락탐, 아미노 카프로니트릴, 아미노카프로산 또는 이의 혼합물이 풍부할 수 있는, 폴리아미드 6 기체의 폴리아미드의 추출로부터의 추출물 수용액의 단일 상 또는 2상 반응 단계 - 2상 반응의 경우에, 형성된 기체 상은 액체 상으로부터 제거가능함 -,
- [0012] c) 약 대기압까지 압력을 감소시키고 기체 상을 제거하면서 220 내지 300℃ 범위의 온도의 나선형 관 증발기를 통해 단계 b)로부터의 반응 혼합물을 방출하여 액체 상을 수득하는 단계,
- [0013] c) 기체 상을 제거하면서 240 내지 300℃ 범위의 온도 및 대기압 내지 2 bar 범위의 압력에서 단계 c)로부터의 액체 상을 더 반응시키는 단계.
- [0014] 본 발명에 따르면 나선형 관 증발기는 폴리아미드 6 기체의 폴리아미드의 추출로부터의 추출물 수용액의 전환 및 농축에 유리하게 이용되어 매우 고 농도를 달성할 수 있음이 발견되었다. 바람직하게는, 90 중량% 이상, 특히 95 중량% 이상의 최종 농도가 달성된다. 또한, 정기적 간격으로 증발기를 물리적으로 세정하는 것을 필요로 하는 안료에 의한 임의의 침착물 또는 침전물의 형성 없이, 안료를 포함하는 추출물 수용액을 농축하는 것도 가능하다.
- [0015] 나선형 관 증발기는 특히, 가열 매질이 가열 재킷 내부에서 전달되어 온도 조절의 역할을 하는 재킷형 관이다. 본 발명에 따라 바람직하게 사용되는 산업용 재킷형 관은 20 내지 70 m, 더 바람직하게는 40 내지 50 m 범위의 길이를 갖고, 이는 바람직하게는 3 내지 20 cm, 특히 5 내지 10 cm의 내부 직경을 갖는다. 본 발명의 수성 추출물에 있어서, 나선형 관 증발기는 물 증발을 야기하여, 따라서 부피의 팽창이 발생한다. 본 발명에 따른 공정에 있어서, 반응 압력은 나선형 관 증발기에 걸쳐 연속적으로 감소된다. 전형적으로, 나선형 관 증발기의 다운스트림 영역에서, 기체(수증기)에 의한 코어 유동이 존재하는 한편, 벽 필름은 액체 상으로서 존재한다. 필요에 따라, 코어 스트림을 발생시키거나 또는 이를 강화시키기 위하여, 불활성 기체, 예를 들어, 수증기, N₂, Ar, CO₂ 또는 이를 포함하는 기체 혼합물, 예를 들어, 16 bar의 수증기가 나선형 관의 유입구 또는 "상부"에서 계량 투입될 수 있다. 이는, 예를 들어, 불충분한 물이 유기 상 중에 존재하는 경우, 예를 들어 98% 초과 농도에서 요구될 수 있다. 첨가된 기체는 그 후 운반 기체로서 기능한다. 통상, 나선형 관 증발기의 말단에서, 수증기 상 및 액체 상 간의 상 분리가 존재한다. 기체에 의한 코어 유동은, 예를 들어, 나선형 관의 단면적을 기준으로, 15 내지 35%, 특히 약 25%의 영역 비율을 구성할 수 있는 한편, 벽 필름, 즉 액체 상은 단면적의 65 내지 85%, 특히 약 75%를 구성할 수 있다. 본 발명에 따른 공정에 있어서, 나선형 관 증발기는 밸브로서 기능할 수 있는데, 왜냐하면 증발기 유입구에서는 고압, 예를 들어, 20 bar가 존재하는 한편, 반응기의 유출구에서는 대략 대기압이 존재하기 때문이다. 이에 따라 압력은 나선형 관의 길이에 걸쳐 연속적으로 감소된다.
- [0016] 나선형 관 증발기는, 예를 들어, 유기 혼합물을 저 비등물 및 고 비등물로 분리하는 것으로부터 공지되어 있다.
- [0017] 본 발명의 문맥에서, 폴리아미드 6 기체의 폴리아미드는, 단량체 베이스 단위를 기준으로, 60% 이상의 폴리아미드 6 베이스 단위를 갖는 폴리아미드 또는 코폴리아미드이다. 이는, 예를 들어, 카프로락탐, 아미노카프로니트릴, 아미노카프로산 또는 이의 혼합물로부터 형성될 수 있다. 가능한 코폴리아미드 단위는, 특히 폴리아미드 66의 경우에서와 같이, 디카르복실산 및 디아민으로부터 유도될 수 있다. 공단량체의 비율은, 코폴리아미드를 기준으로, 바람직하게는 40 중량% 이하이고, 더 바람직하게는 20 중량% 이하이며, 특히 10 중량% 이하이다. 구조 중에 임의의 공단량체를 포함하기보다는, 적절한 경우, 그 구조 중에 사슬 조절제 또는 광 안정제를 갖는 순수한 폴리아미드 6를 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0018] 폴리아미드 6 또는 폴리아미드 6 코폴리아미드는 전형적으로, 제조 이후, 물, 종종 고온수로 추출된다. 폴리아미드의 제조 시, 예를 들어, 카프로락탐으로부터 발생하는 제조 시, 수득되는 추출물 수용액은, 출발 단량체에 따라, 수용액 중에 약 80 중량%의 카프로락탐 및 약 20 중량%의 카프로락탐의 2량체, 3량체 및 고급 올리고머를 포함한다. 추출물 함량은 종종 5 내지 15 중량%이고, 특히 종종 10 내지 13 중량%이다. 본 발명에 따르면, 상기 추출수 또는 추출물 수용액은 폴리아미드의 제조에 사용되며, 이때 나선형 관 증발기 내에서 농

축이 수행된다. 나선형 관 증발기 내에서의 농축 이전에 추가의 농축이 선행될 수 있다. 첫번째 농축 결과, 예를 들어, 60 내지 80 중량%의 용액, 특히 약 70 중량%의 용액이 될 수 있다. 상기 용액은 그 후 나선형 관 증발기 내에서 바람직하게는 90 중량% 이상, 더 바람직하게는 95 중량% 이상의 최종 농도까지 농축된다. 또한, 무기 성분을 포함하는 착색된 폴리아미드의 추출수를 사용하는 것도 가능하다. 무기 성분의 예로서 Si, P, Mn, Sb 또는 Ti 유래의 것을 들 수 있다. 예를 들어, TiO_2 가 폴리아미드 중에 존재할 수 있고, 추출 이후에는, 추출수에도 존재할 수 있다. 상기 안료 함유 추출수는, 강하 경막 증발기의 경우, 열 교환기 영역의 유착을 야기하며, 이는 증발 특성을 유의하게 열화시킨다. 그 결과 증발기의 고장 및 빈번한 세정의 필요성이 초래된다.

[0019] 예를 들어, 강하 경막 증발기와는 달리, 나선형 관 증발기 내에서는, 특히 220 내지 300℃ 범위의 온도에서 다량의 수증기가 형성되므로, 유속이 빠르다. 다량의 수증기의 형성 결과 매우 짧은 체류 시간 및 나선형 관의 자가 세정이 야기된다. 따라서 강하 경막 증발기로부터 공지된 문제점을 피할 수 있다.

[0020] 본 발명에 따르면, 추출물 수용액 농축 이전에, 새로운 단량체, 예를 들어, 카프로락탐, 아미노카프로니트릴 또는 아미노카프로산을 첨가하는 것이 가능하다. 새로운 락탐을 첨가하는 것이 바람직하다. 카프로락탐의 첨가는 용액 중의 올리고머를 유지하는 것을 도울 수 있다.

[0021] 본 발명에 따른 공정은 3개 이상의 단계(들)를 포함한다. 첫번째 단계 b)에서, 카프로락탐, 아미노카프로니트릴, 아미노카프로산 또는 이의 혼합물이 풍부할 수 있는, 폴리아미드 6 기체의 폴리아미드의 추출물로부터의 추출물 수용액의 단일 상 또는 2상 반응이 5 내지 40 bar 범위의 압력 및 150 내지 300℃ 범위의 온도의 예비 반응기 내에서 수행된다. 2상 반응에 있어서, 형성된 기체 상은 액체 상으로부터 제거될 수 있다. 바람직한 압력은 10 내지 30 bar의 범위이고, 바람직한 온도는 180 내지 240℃의 범위이다. 단계 b)를 약 18 내지 22 bar의 압력에서 수행하는 것이 특히 바람직하다.

[0022] 추출물 수용액은 바람직하게는 10 내지 80 중량%, 특히 40 내지 75 중량%의 농도로 존재할 수 있다. 선택된 압력 및 온도 조건에 따라, 액체 상, 또는 액체 상 및 기체 상(2상)이 형성된다. 상기 단계에서, 물의 사용으로 올리고머의 절단이 수행된다. 본 발명에 따르면, 예를 들어, 새로운 락탐을 상기 단계에 첨가하는 것이 유리할 수 있다. 안료의 첨가도 가능하다. 카프로락탐, 아미노카프로니트릴, 아미노카프로산 또는 이의 혼합물이 풍부한 경우, 첨가되는 비율은, 혼합물 중에 이미 함유되어 있는 비율을 기준으로, 바람직하게는 60% 이하이고, 더 바람직하게는 30% 이하이며, 특히 15% 이하이다. 폴리아미드 6 기체의 착색된 폴리아미드에 있어서, 안료 함량은 전체 폴리아미드의 기준으로, 바람직하게는 0.03 내지 3 중량%이고, 특히 0.3 내지 2 중량%이다. 본 발명에 따른 공정에 있어서, 실질적으로 첫번째 반응의 시작시 적절한 안료 함량을 도입하는 것이 따라서 가능하다. 추가의 반응 단계 중 하나에서 안료를 혼합하는 것도 가능하다.

[0023] 단계 c)에서, 약 대기압까지 압력이 감소되고 기체 상이 제거되면서 220 내지 300℃ 범위의 온도의 나선형 관 증발기를 통해 단계 b)로부터의 반응 혼합물이 방출되어 액체 상이 수득된다. 이에 따라 반응 혼합물을 약 대기압까지 감압시키는 것은 나선형 관을 통해 이를 전달함으로써 수행된다. 빠른 유속 덕분에 나선형 관의 봉쇄는 확실히 방지된다. 기체 상은 수증기를 상당한 주성분으로 포함하고, 이는 배출구의 다운스트림에서 나선형 관 증발기로부터 제거된다. 또한, 용융물은 220 내지 300℃, 바람직하게는 220 내지 260℃의 온도에서 수득된다. 증기 상은, 예를 들어, 칼럼을 통해 제거될 수 있고, 칼럼은 물로 세정된다.

[0024] 표현 "약 대기압"은 - 0.5 내지 + 1 bar, 특히 ± 0.5 bar 만큼의 편차를 갖는 대기압을 나타낸다.

[0025] 액체 상은 이어서, 단계 d)에서, 기체 상의 제거와 함께, 240 내지 300℃, 바람직하게는 250 내지 280℃ 범위의 온도, 및 대기압 내지 2 bar, 특히 대기압 내지 1.3 bar 범위의 압력에서 더 반응된다. 상기 추가의 반응은 또한 후축합/후중합으로서 이해될 수 있다.

[0026] 본 발명에 따르면, 추가의 단계 a)를 초기에 본 공정에 삽입하는 것이 가능하며, 여기서 폴리아미드 6 기체의 폴리아미드의 추출물로부터의 추출물 수용액을 60 내지 80 중량%, 더 바람직하게는 70 내지 80 중량%, 특히 약 75 중량%의 농도까지 농축시키기 위한 예비 증발이 수행된다. 상기 예비 증발은, 예를 들어, 통상의 증발기, 예컨대 강하 경막 증발기 내에서 수행될 수 있다.

[0027] 본 발명에 따른 공정은 배치식 또는 바람직하게는 연속식으로 수행될 수 있다. 단계 d)의 반응은 바람직하게는 VK 관 내에서 수행된다. VK 관은 이를 통해 연속적으로 흐르는 관형 반응기이다. 적절한 반응기는 당업자에게 공지되어 있다. 바람직하게는, 단계 c)에서, 추출물 수용액은 90 중량% 초과, 더 바람직하게는 95 중량% 이상까지 농축된다.

- [0028] 이와 관련하여, 중량% 단위의 모든 데이터는 완전한 추출물 용액을 의미한다. 따라서 90 중량%의 용액은 10 중량%의 물 함량 및 90 중량%의(무수) 추출물 함량을 갖는다.
- [0029] 단계 d)에 이어서 추가의 단계 e)가 뒤따를 수 있으며, 여기서 폴리아미드 6 기체의 폴리아미드의 과립화가 수행된다. 과립화는, 예를 들어, 수중 과립화로서 수행될 수 있다. 적절한 공정은 당업자에게 공지되어 있다.
- [0030] 과립화에 이어서 전형적으로 추출이 뒤따르며, 생성되는 추출수는 본 발명의 반응에 재순환될 수 있다.
- [0031] 추출물 수용액을 단계 b)로 공급하기 이전에, 열 교환기의 도움으로 이는 연속적으로 가열될 수 있다. 단계 d)의 반응은, 예를 들어, 필요에 따라 내장물, 예컨대 역혼합을 방지하기 위한 솔처(Sulzer) 혼합 부재를 포함할 수 있는, 그를 통해 연속적으로 흐르는 반응기 내에서 수행될 수 있다.
- [0032] 코폴리아미드의 제조 시, 예를 들어, 디카르복실산, 디아민 또는 디카르복실산 및 디아민의 염을 사용하는 것도 가능하다. 적절한 디카르복실산은, 예를 들어, 지방족 C_{4-10} - α, ω -디카르복실산, 예컨대 석신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아셀라산, 세박산이고, 바람직하게는 아디프산 및 세박산이며, 더 바람직하게는 아디프산이다. 방향족 C_{8-20} -디카르복실산, 예컨대 테레프탈산을 사용하는 것도 가능하다.
- [0033] 사용되는 탄소수 4 내지 10의 α, ω -디아민은 테트라메틸렌디아민, 펜타메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 헵타메틸렌디아민, 옥타메틸렌디아민, 노나메틸렌디아민 및 데카메틸렌디아민일 수 있으며, 헥사메틸렌디아민이 특히 바람직하다.
- [0034] 언급된 디카르복실산 및 디아민의 적절한 염 중에서, 아디프산 및 헥사메틸렌디아민의 염, 소위 AH 염이 특히 바람직하다.
- [0035] 연속 공정에 있어서, 상이한 단계에서의 체류 시간은 전환율 및 또한 촉매의 사용에 의존할 수 있다. 체류 시간은, 예를 들어, 단계 b)에서 10 내지 120분일 수 있고, 단계 c)에서 0.1 내지 30분일 수 있으며, 단계 d)에서 6 내지 20시간일 수 있다. 단계 b)의 경우 20 내지 90분 범위의 체류 시간, 단계 c)의 경우 1 내지 10분 범위의 체류 시간, 그리고 단계 d)의 경우 8 내지 15시간의 체류 시간이 바람직하다. 본 발명에 따르면, 반응 혼합물 중의 물 함량은, 한편으로는 비말 동반된 물이 유기 생성물 스트림으로부터 실질적으로 정량적으로 분리되나, 다른 한편으로는 중합 반응을 목적하는 점도까지 수행하기에 충분한 물이 유기 상 내에 남아있도록 조절된다.
- [0036] 본 발명에 따른 공정에 있어서 기체 상 및 증기 상과 함께 단량체도 제거되는 경우, 이는 증류 칼럼의 도움으로 제거되고 반응으로 재순환될 수 있다.
- [0037] 존재하는 임의의 물을 불활성 기체, 예컨대 질소에 의해 액체 상으로부터 내보내는 것도 가능하다.
- [0038] 단계 d)에서 반응 혼합물의 체류 시간은 제조될 폴리아미드의 목적하는 상대 점도 및 선택적 온도에 의해 주로 좌우된다. 예를 들어, 카프로락탐, 올리고머 및 물의 혼합물을 12시간의 체류 시간 및 250 내지 270°C 범위의 온도로 사용하는 것은 2.2의 상대 점도를 갖는 폴리아미드 6을 제공하는 한편, 다른 점에서는 동일한 조건 하에 24시간의 체류 시간은 2.7의 상대 점도를 제공할 수 있다. 상기 점도는 25°C의 온도 및 96 중량%의 황산 100 ml당 1 g의 중합체의 농도에서 항상 결정된다.
- [0039] 반응 폐기물은, 예를 들어, 펌프의 도움으로 단계 d)로부터 방출될 수 있다. 후속 후처리는, 예를 들어, DE-A-43 21 683에서 기술된 바와 같이 수행될 수 있다. 상기 문헌의 페이지 3의 라인 54 내지 페이지 4의 라인 3이 특히 참고된다. 수중 과립화가 특히 바람직하다.
- [0040] 본 발명에 따르면 카프로락탐의 수용액으로 폴리아미드를 먼저 추출한 후 물로 추출하거나, 또는, 예를 들어, EP-A-0 284 968에 기술된 바와 같이, 기체 상 추출을 수행함으로써 폴리아미드 6 중의 시클릭 2량체의 함량을 더 감소시키는 것이 가능하다.
- [0041] 본 발명에 따르면 통상의 첨가제 및 충전제, 예컨대 안료, 특히 이산화티탄(예추석 및/또는 금홍석), 이산화규소 및 석회, 사슬 조절제, 예컨대 지방족 및 방향족 카르복실산 및 디카르복실산(예컨대 프로피온산, 아세트산, 벤조산, 테레프탈산 및 트리아세톤디아민), 안정제, 예컨대 구리(I) 할라이드 및 알칼리 금속 할라이드, 기핵제, 예컨대 규산마그네슘 또는 질화붕소, 촉매, 예컨대 아인산, 및 또한 산화방지제를, 사용된 단량체의 양을 기준으로, 예를 들어, 0.01 내지 5 중량%, 더 바람직하게는 0.2 내지 2 중량% 범위의 양으로 첨가하는 것도 또한 가능하다. 적절한 촉매는, 예를 들어, EP-B-1 194 473에 기술되어 있다.

[0042] 본 발명에 따라 수득된 폴리아미드는 섬유, 필름 및 재료의 제조에 사용될 수 있다.

[0043] 본 발명은 실시예의 도움으로 하기 상세히 설명된다.

실시예

[0044] 아미노 말단기 및 카르복실 말단기(AEG 및 CEG)를 W0 95/01389, 페이지 6 라인 35 내지 페이지 7 라인 40에 기술된 방법에 의해 결정하였다.

[0045] 상대 점도(RV)를 25℃의 온도 및 96 중량%의 황산 100 ml당 1 g의 중합체의 농도에서 결정하였다.

[0046] 하기 표는 단계 b) 및 c)에 대한 실험 조건을 기술한다. 단계 c)에서, 반응을 나선형 관 내에서 수행하였다. 단계 d)의 후축합을 260℃의 온도, 200 mbar의 압력 및 12시간의 체류 시간에서 수행하였다. 체류 시간은 단계 b)에서 약 10 내지 30분이었고, 단계 c)에서 약 1분이었다.

[0047] 하기 표에서, PAW는 카프로락탐의 사용으로 제조된 폴리아미드 6의 추출물의 농도를 나타낸다. 색 편차 db는 황변도를 나타낸다. 결과는 하기 표에 기록되어 있다.

표 1

실시예	공정 파라미터						단계 3 이후의 생성물 특성						
	농축된 추출물 75% 농도의 PAW %	전도도 $\mu\text{s}/\text{cm}$	Si 함량 PAW ppm	단계 1 Bar	단계 1 $^{\circ}\text{C}$	단계 2 $^{\circ}\text{C}$	RV	추출물	APHA	황변의 색 편차 측정치 dB	Si 함량 ppm	AEG mmol/kg	CEG mmol/kg
1	75	-	10	15	230	215	2.21	12	1	2.6	1	55	43
2	75	-	0	15	222	253	2.27	11	2	2.4	0	52	56
3	80	100	-	13	220	225	2.25	10	1	-	1	52	68
4	70	80	5	18	225	210	2.19	12	1	-	1	60	50

[0049] 단계 1: 전형적인 체류 시간 10분 내지 30분

[0050] 단계 2: 나선형 관: 초-분; 대략 1분