



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2024-0095200  
(43) 공개일자 2024년06월25일

- |  |   |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/>C07D 223/10 (2006.01) C07D 201/12 (2006.01)<br/>C08G 69/16 (2006.01) C08J 11/28 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/>C07D 223/10 (2013.01)<br/>C07D 201/12 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-7013066</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2022년10월17일<br/>심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2024년04월19일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/038576</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2023/074432<br/>국제공개일자 2023년05월04일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>JP-P-2021-178279 2021년10월29일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인<br/>도레이 카부시키가이샤<br/>일본국 도오교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌 2쥬메 1-1</p> <p>(72) 발명자<br/>야마시타 코헤이<br/>일본국 아이치켄 나고야시 미나토쿠 오에쥬 9-1<br/>도레이 카부시키가이샤 나고야 지교쥬 나이<br/>타카하시 아키히로<br/>일본국 아이치켄 나고야시 미나토쿠 오에쥬 9-1<br/>도레이 카부시키가이샤 나고야 지교쥬 나이<br/>(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인<br/>하영욱</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **ε-카프로락탐의 제조 방법 및 폴리아미드 6의 제조 방법**

**(57) 요약**

폴리아미드 6 수지 조성물로부터의 ε-카프로락탐의 제조 방법에 있어서, 화석 자원 순환 이용과 지구 온난화 가스 배출량 저감을 양립하는, 클린하고 에너지를 절약하는 제조 방법을 제공하는 것. 본 발명은 적어도 폴리아미드 6을 포함하는 수지 조성물(A)과, 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 폴리아미드 6 올리고머 수용액(C)을 접촉, 또는 적어도 폴리아미드 6을 포함하는 수지 조성물(A)과 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 폴리아미드 6 올리고머 수용액(C)에 추가해서, 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 물(B)을 더 첨가해서 접촉시키는 것을 특징으로 하는 ε-카프로락탐의 제조 방법이다.

(52) CPC특허분류

*C08G 69/16* (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 교쵸 나이

**니시무라 미호코**

일본국 아이치켄 나고야시 미나토쿠 오에쵸 9-1 도  
레이 카부시키가이샤 나고야 지교쵸 나이

**카토 교야**

일본국 아이치켄 나고야시 미나토쿠 오에쵸 9-1 도  
레이 카부시키가이샤 나고야 지교쵸 나이

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

적어도 폴리아미드 6을 포함하는 수지 조성물(A)과, 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 폴리아미드 6 올리고머 수용액(C)을 접촉, 또는 적어도 폴리아미드 6을 포함하는 수지 조성물(A)과 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 폴리아미드 6 올리고머 수용액(C)에 추가해서, 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 물(B)을 더 첨가해서 접촉시키는 것을 특징으로 하는  $\epsilon$ -카프로락탐의 제조 방법.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

적어도 폴리아미드 6을 포함하는 수지 조성물(A)과, 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 물(B)을 첨가하여 접촉시켜  $\epsilon$ -카프로락탐을 제조하는 방법에 있어서, 폴리아미드 6 올리고머 수용액(C)을 더 첨가하는 것을 특징으로 하는  $\epsilon$ -카프로락탐의 제조 방법.

#### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 폴리아미드 6 올리고머 수용액(C)에 사용하는 폴리아미드 6 올리고머가, 상기  $\epsilon$ -카프로락탐의 제조 방법에 있어서 부생하는 폴리아미드 6 올리고머인 것을 특징으로 하는  $\epsilon$ -카프로락탐의 제조 방법.

#### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리아미드 6 올리고머에 포함되는 선상 2~12량체 올리고머량이 90질량% 이상인 것을 특징으로 하는  $\epsilon$ -카프로락탐의 제조 방법.

#### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기  $\epsilon$ -카프로락탐의 제조 방법에 있어서 사용하는, 물과 폴리아미드 6 및 폴리아미드 6 올리고머의 합계의 질량비를 X:1, 반응 온도를 Y℃라고 한 경우, X와 Y의 곱이 2,000 이하인 조건으로 접촉시키는 것을 특징으로 하는  $\epsilon$ -카프로락탐의 제조 방법.

#### 청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 적어도 폴리아미드 6을 포함하는 수지 조성물(A)이 알칼리 금속 할로겐화물을 포함하는 것을 특징으로 하는  $\epsilon$ -카프로락탐의 제조 방법.

#### 청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리아미드 6 올리고머 수용액(C)이, 폴리아미드 6 제조시에 생성물인 폴리아미드 6으로부터 폴리아미드 6 올리고머를 열수 추출하는 공정으로 얻어진 추출액인 것을 특징으로 하는  $\epsilon$ -카프로락탐의 제조 방법.

#### 청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 적어도 폴리아미드 6을 포함하는 수지 조성물(A)이 적어도 폴리아미드 6을 함유하는 수지 성형체의 폐기물인 것을 특징으로 하는  $\epsilon$ -카프로락탐의 제조 방법.

**청구항 9**

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 방법에 의해 ε-카프로락탐을 얻어, 폴리아미드 6을 중합하는 폴리아미드 6의 제조 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 화석 자원의 순환 이용과 지구 온난화 가스 배출량 저감을 양립하는 폴리아미드 6의 해중합 방법으로, 보다 자세하게는 비열용량 및 기화열이 높은 수소량과 선상 폴리아미드 6 올리고머로 이루어지는 수용액을 이용해서, 폴리아미드 6의 해중합을 행하여, 고순도의 ε-카프로락탐을 고수율로 회수하는 리사이클 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 최근, 해양 플라스틱 문제를 트리거로 지구 환경 문제에 대한 관심이 높아져, 지속 가능한 사회의 구축이 필요하다고 하는 인식이 확대되어 오고 있다. 지구 환경 문제에는 지구 온난화를 비롯하여, 자원 고갈, 물 부족 등이 있는데, 그 대부분은 산업 혁명 이후의 급속한 인간 활동에 의해, 자원 소비량과 지구 온난화 가스 배출량의 증대가 원인이다. 그 때문에, 지속 가능한 사회 구축을 위해서는, 플라스틱 등의 화석 자원 순환 이용, 및 지구 온난화 가스 배출량 저감에 관한 기술이 점점 중요해진다.

[0003] 플라스틱 재자원화 기술로서, 플라스틱 폐재를 열분해하여, 가스, 오일 등을 회수하는 열분해 유화·가스화 기술이 주목 받아, 수많은 방법이 제안되어 있다. 예를 들면, 특허문헌 1에는 폐플라스틱의 열분해, 스팀 크래킹을 포함하는 프로세스에 의해 탄화수소를 제조하는 방법이 개시되어 있다. 이들 방법은 혼합 폐플라스틱을 열분해 유화할 수 있는 것과 같은 이점이 있지만, 열분해유를 플라스틱 모노머 등의 2차 원료로 변환하기 위해서는 800℃ 이상의 고온에서의 크래킹이 필요하고, 또한 폐플라스틱 중에 예를 들면 폴리염화비닐과 같이 염소, 폴리아릴렌술퍼드와 같이 황을 포함하는 플라스틱이 혼재한 경우에는 플랜트의 부식 과제, 폴리아미드와 같이 산소나 질소를 포함하는 플라스틱이 혼재한 경우에는 폭발의 염려가 있다.

[0004] 섬유, 필름, 엔지니어링 플라스틱으로서 각 분야에서 다량으로 사용되고 있는 폴리아미드 6의 재자원화 방법으로서, 인산 촉매의 존재하, 과열 수증기를 불어넣음으로써 원료인 ε-카프로락탐을 얻는 방법이 개시되어 있다(예를 들면 특허문헌 2 참조).

[0005] 또한, 산이나 염기 등의 촉매를 이용하지 않고 폴리아미드 6의 해중합을 행하는 방법으로서, 폴리아미드 6과 가열수를 280℃ 내지 320℃의 온도에서 접촉시켜 락탐을 회수하는 방법이 개시되어 있다(예를 들면 특허문헌 3, 특허문헌 4 참조).

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0006] (특허문헌 0001) 일본 특허 공표 제2019-533041호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 평 제8-217746호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공표 평 제10-510280호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공표 평 제10-510282호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0007] 특허문헌 2에 개시된 ε-카프로락탐의 회수 방법은 폴리아미드 6의 해중합 수율이 80% 이상으로 고수율의 반응이지만, 해중합 반응에 장시간을 요한다. 또한 나일론 6 섬유에 대하여 약 10배량으로 다량의 과열 수증기가 필요하기 때문에, 화석 자원 순환 이용과 지구 온난화 가스 배출량을 양립하기 위해서는 과제가 남는 기술이다.

또한, 본 수법은 인산을 촉매로서 이용한 반응이기 때문에, 플라스틱 중에 포함되는 첨가제나 페플라스틱에 있어서의 부착 불순물에 의한 촉매 실활 등, 불순물의 영향을 받기 쉬운 반응이다. 실제로, 본 발명자들이 칼륨염을 포함하는 폴리아미드 6을 원료로, 특허문헌 2에 기재된 방법과 동일 조건, 유사 조건에서 해중합 실험을 행한 결과, ε-카프로락탐 수율이 대폭 저하하는 것이 발견되었다. 이것은 칼륨염에 의한 인산 촉매 작용의 실활 때문인 것으로 생각된다.

[0008] 한편, 특허문헌 3, 특허문헌 4에 개시된 ε-카프로락탐의 회수 방법은 해중합 반응에 이용하고 있는 것은 물뿐이고, 상기 인산과 같은 촉매를 이용하고 있지 않기 때문에, 첨가제나 부착 불순물 등에 의한 반응 실활은 일어나지 않는 이점이 있다. 그러나, 개시되어 있는 ε-카프로락탐의 회수 방법은 비열용량이 4.2kJ/kg·K, 기화열이 2,250kJ/kg으로 매우 높은 물을 폴리아미드 6에 대하여 약 10배량으로 다량으로 이용해서 장시간 반응을 행하고 있기 때문에, 해중합 반응 및 저농도의 ε-카프로락탐 수용액으로부터의 ε-카프로락탐의 회수에 있어서 다량의 에너지를 요한다. 또한, 동일 조건 또는 유사 조건에서 단순히 물의 사용량을 낮춰도 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 때문인 것으로 생각된다.

### 과제의 해결 수단

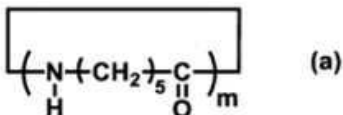
- [0009] 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명은 이하의 구성을 갖는다.
- [0010] 1. 적어도 폴리아미드 6을 포함하는 수지 조성물(A)과, 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 폴리아미드 6 올리고머 수용액(C)을 접촉, 또는 적어도 폴리아미드 6을 포함하는 수지 조성물(A)과 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 폴리아미드 6 올리고머 수용액(C)에 더하고, 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 물(B)을 더 첨가해서 접촉시키는 것을 특징으로 하는 ε-카프로락탐의 제조 방법.
- [0011] 2. 적어도 폴리아미드 6을 포함하는 수지 조성물(A)과, 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 물(B)을 첨가하여 접촉시켜 ε-카프로락탐을 제조하는 방법에 있어서, 폴리아미드 6 올리고머 수용액(C)을 더 첨가하는 것을 특징으로 하는 1항에 기재된 ε-카프로락탐의 제조 방법.
- [0012] 3. 상기 폴리아미드 6 올리고머 수용액(C)에 사용하는 폴리아미드 6 올리고머가, 상기 ε-카프로락탐의 제조 방법에 있어서 부생하는 폴리아미드 6 올리고머인 것을 특징으로 하는 1항 또는 2항에 기재된 ε-카프로락탐의 제조 방법.
- [0013] 4. 상기 폴리아미드 6 올리고머에 포함되는 선상 2~12량체 올리고머량이 90질량% 이상인 것을 특징으로 하는 1항 내지 3항 중 어느 하나에 기재된 ε-카프로락탐의 제조 방법.
- [0014] 5. 상기 ε-카프로락탐의 제조 방법에 있어서 사용하는, 물과 폴리아미드 6 및 폴리아미드 6 올리고머의 합계의 질량비를 X:1, 반응 온도를 Y℃라고 한 경우, X와 Y의 곱이 2,000 이하인 조건으로 접촉시키는 것을 특징으로 하는 1항 내지 4항 중 어느 하나에 기재된 ε-카프로락탐의 제조 방법.
- [0015] 6. 상기 적어도 폴리아미드 6을 포함하는 수지 조성물(A)이 알칼리 금속 할로젠화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 1항 내지 5항 중 어느 하나에 기재된 ε-카프로락탐의 제조 방법.
- [0016] 7. 상기 폴리아미드 6 올리고머 수용액(C)이, 폴리아미드 6 제조시의 생성물인 폴리아미드 6으로부터 폴리아미드 6 올리고머를 열수 추출하는 공정으로 얻어진 추출액인 것을 특징으로 하는 1항 내지 6항 중 어느 하나에 기재된 ε-카프로락탐의 제조 방법.
- [0017] 8. 상기 적어도 폴리아미드 6을 포함하는 수지 조성물(A)이 적어도 폴리아미드 6을 함유하는 수지 성형체의 폐기물인 것을 특징으로 하는 1항 내지 7항 중 어느 하나에 기재된 ε-카프로락탐의 제조 방법.
- [0018] 9. 1항 내지 8항 중 어느 하나의 방법에 의해 ε-카프로락탐을 얻어, 폴리아미드 6을 중합하는 폴리아미드 6의 제조 방법.

### 발명의 효과

[0019] 본 발명은 폴리아미드 6 수지 조성물의 해중합에 있어서, 비열용량이 높은 물의 소량 사용에서의 실시에서도 고수율, 고선택률로 ε-카프로락탐을 제조 가능하기 때문에, 에너지 소비량이 적은 ε-카프로락탐의 제조 방법을 제공할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0020] 이하, 본 발명을 더 상세하게 설명한다.
- [0021] (1) 수지 조성물(A)
- [0022] 본 발명은 적어도 폴리아미드 6을 포함하는 수지 조성물(A)에, 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 물(B)을 첨가하여 접촉시킬 때에, 폴리아미드 6 올리고머 수용액(C)을 더 첨가하는 것을 특징으로 하는 ε-카프로락탐의 제조 방법이다.
- [0023] 본 발명에서 이용되는 폴리아미드 6이란 6-아미노카프론산 및/또는 ε-카프로락탐을 주된 원료로 하는 폴리아미드 수지이다. 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서, 다른 단량체가 공중합된 것이어도 좋다. 여기서, 「주된 원료로 한다」란 폴리아미드 수지를 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.
- [0024] 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, 세바스산, 도데칸산 등의 지방족 디카르복실산, 테레프탈산, 이소프탈산, 2-클로로테레프탈산, 2-메틸테레프탈산, 5-메틸이소프탈산, 5-나트륨술폰이소프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산 등의 방향족 디카르복실산, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 1,3-시클로헥산디카르복실산, 1,2-시클로헥산디카르복실산, 1,3-시클로펜탄디카르복실산 등의 지환족 디카르복실산 등을 들 수 있다. 이것들을 2종 이상 공중합해도 좋다.
- [0025] 또한, 이들 폴리아미드 6은 중합도 조절제, 말단기 조정제 등이 부가되어 있어도 좋다. 중합도 조절제, 말단기 조정제로서는, 예를 들면 아세트산이나 벤조산 등을 들 수 있다.
- [0026] 본 발명의 폴리아미드 6의 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 이와 같은 바람직한 범위에 있음으로써 소량의 물과의 반응 효율이 높아지는 경향이 되기 때문에 바람직하게 예시할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 폴리아미드 6은 하기 식(a)에 나타내는 환상 올리고머를 포함할 수 있다. 폴리아미드 6에 포함되는 하기 식(a)에 나타내는 환상 올리고머량에 특별히 제한은 없지만, 2.0질량% 이하인 것이 바람직하고, 1.8질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 1.5질량% 이하인 것을 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 휘발하고, 라인 폐쇄 등의 원인이 되기 때문에, 환상 올리고머량이 바람직한 범위에 있음으로써 용융 휘발에 의한 라인 폐쇄를 억제할 수 있는 경향이 있다. 또한, 하기 식(a)에 나타내는 m이 5 이상인 환상 올리고머는 그 휘발의 정도를 고려해서 본 발명에서는 주목하고 있지 않다.



- [0028]
- [0029] 본 발명의 수지 조성물(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, 이것들을 2종 이상 병용할 수 있다. 이들 중에서도 입수가 용이하고, 폴리아미드 6으로의 분산성이 우수하고, 라디칼과의 반응성이 보다 높고, 또한 고온에서의 체류 안정성을 보다 향상시킨다고 하는 관점에서 요오드화칼륨이 바람직하다. 또한, 이들 알칼리 금속 할로겐화물은 요오드화구리(I), 브롬화구리(I), 염화구리(I)

등의 제11족 금속 할로겐화물과 병용되는 것이 고온에서의 체류 안정성이 더 향상되기 때문에 보다 바람직하게 이용된다.

[0030] 이들 알칼리 금속 할로겐화물은 폴리아미드 6이 100질량부에 대하여 0.01~1질량부 배합해서 이루어지는 것이 바람직하다. 알칼리 금속 할로겐화물을 이들 바람직한 범위 배합함으로써, 본 프로세스에 있어서의 가수 분해 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 조성물(A)에는 섬유상 충전재를 포함하고 있어도 좋다. 여기서의 섬유상 충전재는 섬유상의 형상을 갖는 어느 충전재여도 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, 록울, 티탄산칼륨 위스커, 질화규소 위스커, 윌라스토나이트, 알루미늄실리케이트 등의 섬유상, 위스커상 충전재, 니켈, 구리, 코발트, 은, 알루미늄, 철 및 이것들의 합금으로 이루어지는 균으로부터 선택되는 1종 이상의 금속으로 피복된 유리 섬유, 탄소 섬유, 방향족 폴리아미드 섬유, 폴리에스테르 섬유 등을 들 수 있다. 이것들을 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, 섬유상 충전재 이외의 충전재, 폴리아미드 6 이외의 열가소성 수지, 각종 첨가제 등을 더 배합할 수 있다. 섬유상 충전재 이외의 충전재로서는, 유기 충전재, 무기 충전재 중 어느 것이어도 좋고, 예를 들면 비섬유상 충전재를 들 수 있고, 이것들을 2종 이상 배합해도 좋다. 비섬유상 충전재로서는, 예를 들면 탭크, 윌라스토나이트, 제올라이트, 세리사이트, 마이카, 카올린, 클레이, 파이로필라이트, 벤토나이트, 아스베스토, 알루미늄실리케이트, 규산칼슘 등의 비팽윤성 규산염, Li형 불소 테니올라이트, Na형 불소 테니올라이트, Na형 사규소 불소 운모, Li형 사규소 불소 운모의 팽윤성 운모 등의 팽윤성 층상 규산염, 산화규소, 산화마그네슘, 알루미늄, 실리카, 규조토, 산화지르코늄, 산화티탄, 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, 바이텔라이트, 논트로나이트, 사포나이트, 헥토라이트, 소코나이트 등의 스�멕타이트계 점토 광물이나 버미클라이트, 할로이사이트, 카네마이트, 케냐이트, 인산지르코늄, 인산티타늄 등의 각종 점토 광물, 유리 비즈, 유리 플레이크, 세라믹 비즈, 질화붕소, 질화알루미늄, 탄화규소, 인산칼슘, 카본블랙, 흑연 등을 들 수 있다. 상기 팽윤성 층상 규산염은 층간에 존재하는 교환성 양이온이 유기 오늄 이온으로 교환되어 있어도 좋다. 유기 오늄 이온으로서, 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, 메르캅토벤즈이미다졸계 화합물, 디티오카바민산계 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·세바스산 중축합물, 실리콘계 화합물 등의 이형제, 차아인산염 등의 착색 방지제, 활제, 자외선 방지제, 착색제, 난연제, 발포제 등을 들 수 있다. 이들 첨가제를 함유하는 경우, 그 함유량은 폴리아미드 6을 100질량부로 한 경우, 10질량부 이하가 바람직하고, 1질량부 이하가 보다 바람직하다.

[0034] 수지 조성물(A)에 포함되는 폴리아미드 6 이외의 열가소성 수지의 구체예로서는, 폴리아미드 6 이외의 폴리아미드 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리올레핀 수지, 변성 폴리페닐렌에테르 수지, 폴리설폰 수지, 폴리케톤 수지, 폴리에테르이미드 수지, 폴리아릴레이트 수지, 폴리에테르설폰 수지, 폴리에테르케톤 수지, 폴리티오에테르케톤 수지, 폴리에테르에테르케톤 수지, 폴리아미드 수지, 폴리아미드이미드 수지, 사불화폴리에틸렌 수지, 폴리페닐렌술폰 수지 등을 들 수 있다. 이것들을 2종 이상 배합해도 좋다. 또한, 여기서의 폴리아미드 6 이외의 열가소성 수지의 배합량은 본 발명의 열가소성 수지(A)에 있어서의 폴리아미드 6을 100질량부에 대하여 30질량부 이하로 하는 것을 바람직하게 예시할 수 있다.

[0035] 본 발명의 폴리아미드 6을 포함하는 수지 조성물(A)은 적어도 폴리아미드 6을 함유하는 수지 성형체의 폐기물이어도 좋다. 폴리아미드 6을 함유하는 수지 성형체의 폐기물로서는, 폴리아미드 6 제품, 폴리아미드 6 제품 제조 과정에서 발생하는 산업 폐기물, 혹은 폴리아미드 6 제품 사용 완료 폐기물 등을 포함한다. 폴리아미드 6 제품으로서, 예를 들면 헌옷, 유니폼, 스포츠 웨어 및 이너 웨어 등의 의료용 섬유 구조물, 커튼, 카펫, 로프, 망, 벨트 및 시트 등의 산업용 섬유 구조물, 주택 건축용 성형 부품, 전기 전자 성형 부품, 항공기 부품, 산업용 기계 부품, 필름 제품, 압출 성형품, 현장 중합 성형품, RIM 성형품 등을 들 수 있다. 추가로, 이것들의 생산 공정에서 발생하는 제품 부스러기, 펠릿 부스러기, 괴상 부스러기, 절삭 가공시의 잘라낸 부스러기 등도 폐기물의 대상이 된다.

[0036] (2) 폴리아미드 6 올리고머

[0037] 본 발명의  $\epsilon$ -카프로락탐의 제조 방법은 적어도 폴리아미드 6을 포함하는 수지 조성물(A)에, 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 폴리아미드 6 올리고머 수용액(C)을 접촉, 또는 적어도 폴리아미드 6을 포함하는 수지 조성물(A)과 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 폴리아미드 6 올리고머 수용액(C)에 추가해서, 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 물(B)을 더 첨가해서 접촉시키는 것을 특징으로 한다.

[0038] 여기서의 폴리아미드 6 올리고머란 6-아미노카프론산 및/또는  $\epsilon$ -카프로락탐을 주된 구성 성분으로 하는 폴리아미드 6 올리고머이다. 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서, 다른 단량체를 포함하고 있어도 좋다. 여기서의 「주된 구성 요소로 한다」란 폴리아미드 6 올리고머를 구성하는 단량체 단위의 합계 100몰% 중, 6-아미노카프론산 유래의 단위 또는  $\epsilon$ -카프로락탐 유래의 단위를 합계 50몰% 이상 포함하는 것을 의미한다. 6-아미노카프론산 유래의 단위 또는  $\epsilon$ -카프로락탐 유래의 단위를 70몰% 이상 포함하는 것이 보다 바람직하고, 90몰% 이상 포함하는 것이 더욱 바람직하다.

[0039] 폴리아미드 6 올리고머에 포함되는 다른 단량체로서는, 예를 들면 11-아미노운데칸산, 12-아미노도데칸산, 파라아미노메틸벤조산 등의 아미노산,  $\omega$ -라우로락탐 등의 락탐, 테트라메틸렌디아민, 헵타메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 2-메틸헵타메틸렌디아민, 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, 세바스산, 도데칸이산 등의 지방족 디카르복실산, 테레프탈산, 이소프탈산, 2-클로로테레프탈산, 2-메틸테레프탈산, 5-메틸이소프탈산, 5-나트륨술포이소프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산 등의 방향족 디카르복실산, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 1,3-시클로헥산디카르복실산, 1,2-시클로헥산디카르복실산, 1,3-시클로헵탄디카르복실산 등의 지환족 디카르복실산 등을 들 수 있다. 이것들을 2종 이상 포함하고 있어도 좋다.

[0040] 본 발명의 폴리아미드 6 올리고머의 수 평균 분자량에 특별히 제한은 없지만, 수 평균 분자량이 100~5000의 범위인 것이 바람직하고, 200~3000의 범위에 있는 것이 보다 바람직하며, 200~2000의 범위에 있는 것을 특히 바람직하게 예시할 수 있다. 폴리아미드 6 올리고머의 분자량이 이와 같은 바람직한 범위에 있음으로써, 물에의 용해성이 높아져, 본 발명에 이용하는 폴리아미드 6 올리고머 수용액(B)을 조제하기 쉬워지는 경향이 있다. 또한, 여기서의 수 평균 분자량은 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올을 용매로 한 GPC 분석에 의해 산출했다. 칼럼에는 쇼와 덴코샤제 GPC-HFIP805를 이용하고, 표준 물질은 PMMA를 이용했다.

[0041] 또한, 본 발명에 이용하는 폴리아미드 6 올리고머의 조성에 특별히 제한은 없지만, 폴리아미드 6 올리고머에 포함되는, 2~12량체의 선상 폴리아미드 6 올리고머의 함유량이 90% 질량% 이상인 것을 바람직하게 예시할 수 있다. 선상 2~12량체 올리고머량이 93질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 95질량% 이상인 것을 특히 바람직하게 예시할 수 있다. 폴리아미드 6 올리고머에 포함되는 2~12량체의 선상 폴리아미드 6 올리고머의 함유량이 이와 같은 바람직한 범위에 있음으로써, 물에의 용해성이 높아지고, 폴리아미드 6 올리고머의 말단 카르복실산 농도가 더욱 높아지기 때문에, 폴리아미드 6과 물의 반응이 촉진되어  $\epsilon$ -카프로락탐의 생성 효율이 높아지는 경향이 있다. 또한, 여기서의 폴리아미드 6 올리고머 중의 선상 2~12량체 올리고머량은 포름산 수용액 및 포름산아세트나이트릴 용액을 용리액으로 이용한 고속 액체 크로마토그래피에 의해 정량 분석을 행했다.

[0042] 본 발명에 이용하는 폴리아미드 6 올리고머의 조제 방법에 특별히 제한은 없고, 예를 들면 통상의 지방산계 폴리아미드 6 수지 제조시, 폴리아미드 6 수지를 열수 추출했을 때에 추출액에 포함되는 폴리아미드 6 올리고머나, 통상의 지방산계 폴리아미드 6 수지의 합성법과 같은 방법으로 조제한 폴리아미드 6 올리고머를 이

용해도 좋다. 또한, 적어도 폴리아미드 6을 포함하는 수지 조성물과, 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 물을 접촉시켜 ε-카프로락탐을 제조할 때에, 부생물로서 얻어지는 폴리아미드 6 올리고머를 이용해도 좋다. 또한, 적어도 폴리아미드 6을 포함하는 수지 조성물(A)과 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 폴리아미드 6 올리고머 수용액(C)을 접촉, 또는 적어도 폴리아미드 6을 포함하는 수지 조성물(A)과 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 폴리아미드 6 올리고머 수용액(C)에 추가해서, 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 물(B)을 더 접촉시켜 ε-카프로락탐을 제조할 때에, 부생물로서 얻어지는 폴리아미드 6 올리고머를 이용해도 좋다. ε-카프로락탐을 제조할 때의 산업 폐기물을 저감한다고 하는 관점에서, 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 물을 접촉시켜 ε-카프로락탐을 제조할 때의 부생물, 적어도 폴리아미드 6을 포함하는 수지 조성물(A)과 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 폴리아미드 6 올리고머 수용액(C)을 접촉시켜 ε-카프로락탐을 제조할 때의 부생성물, 또는 적어도 폴리아미드 6을 포함하는 수지 조성물(A)과 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 폴리아미드 6 올리고머 수용액(C)에 추가해서, 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 물(B)을 더 접촉시켜 ε-카프로락탐을 제조할 때에 부생물로서 회수되는 폴리아미드 6 올리고머를 이용하는 것이 바람직하다.

[0043] (3) 폴리아미드 6 올리고머 수용액(C)

[0044] 본 발명에서 이용하는 폴리아미드 6 올리고머 수용액(C)은 상기 폴리아미드 6 올리고머와 물을 가열 혼합함으로써 조제한다.

[0045] 폴리아미드 6 올리고머 수용액(C)을 조제할 때에 이용하는 물에 특별히 제한은 없고, 수돗물, 이온 교환수, 증류수, 우물 물 등을 이용할 수 있지만, 공존하는 염의 영향에 의한 부반응을 억제한다고 하는 관점에서는 이온 교환수나 증류수가 바람직하게 이용된다.

[0046] 또한, 본 발명에 이용하는 폴리아미드 6 올리고머 수용액(C)에 있어서의 폴리아미드 6 올리고머의 농도는 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열했을 때에 폴리아미드 6 올리고머가 물에 용해되어 있으면 어느 농도여도 문제 없지만, 바람직하게는 20질량% 이하인 것을 예시할 수 있고, 15질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 10질량% 이하인 것을 더욱 바람직하게 예시할 수 있다. 폴리아미드 6 올리고머의 농도가 이들 바람직한 범위에 있음으로써, 폴리아미드 6 올리고머 수용액(C)을 조제할 때의 물에의 용해성이 높아져, 보다 저온에서 폴리아미드 6 올리고머 수용액(C)을 조제하는 것이 가능하게 된다.

[0047] 또한, 폴리아미드 6 제조시의 생성물인 폴리아미드 6으로부터 폴리아미드 6 올리고머를 열수 추출하는 공정에 있어서의 폴리아미드 6 올리고머를 포함하는 추출액을, 폴리아미드 6 올리고머 수용액(C)으로서 이용하는 것도 가능하다. 통상, ε-카프로락탐을 중합해서 얻어지는 폴리아미드 6 수지 중은 불순물로서, 중합 평형 반응에서 발생하는 미반응 모노머나, 폴리아미드 6 올리고머를 함유하고 있어, 이것들을 제거하기 위해서 중합 후의 펠릿을 열수 추출탑에 공급하고, 열수 추출에 의해 미반응 모노머나 폴리아미드 6 올리고머의 추출 제거를 행하고 있다. 이 폴리아미드 6 제조시의 폴리아미드 6으로부터 폴리아미드 6 올리고머를 열수 추출하는 공정에 있어서의 추출액을 본 발명의 폴리아미드 6 올리고머 수용액(C)으로서 이용하는 것도, 산업 폐기물 저감의 관점에서 바람직한 형태로서 예시할 수 있다.

[0048] (4) ε-카프로락탐의 제조 방법

[0049] 본 발명의 ε-카프로락탐의 제조 방법은 적어도 폴리아미드 6을 포함하는 수지 조성물(A)과, 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 폴리아미드 6 올리고머 수용액(C)을 접촉, 또는 적어도 폴리아미드 6을 포함하는 수지 조성물(A)과 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 폴리아미드 6 올리고머 수용액(C)에 추가해서, 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 물(B)을 더 첨가하는 것을 특징으로 한다.

[0050] 본 발명의 ε-카프로락탐의 제조 방법에 있어서는, 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 폴리아미드 6 올리고머 수용액(C) 중의 물, 또는 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 폴리아미드 6 올리고머 수용액(C) 중의 물 및 290℃ 이상 350℃ 이하로 가열된 물에 의해 폴리아미드 6의 가수 분해를 행한다. 물은 압력 22.1MPa, 온도 374.2℃까지 높이면 액체도 아니고 기체도 아닌 상태를 나타낸다. 이 점을 물의 임계점이라고 하고, 임계점보다 낮은 온도 및 압력의 열수를 아임계수라고 한다. 이 아임계수는 물임에도 불구하고, (i) 유전율이 낮고, (ii) 이온곱이 높은 것과 같은 특징이 있고, 이 아임계수의 유전율, 이온곱은 온도나 물의 분압에 의존해서 제어하는 것이 가능하다. 유전율이 낮아짐으로써, 물이면서도 유기 화합물의 우수한 용매가 되고, 이온곱이 높아짐으로써 수소 이온 및 수산화물 이온 농도가 높아지기 때문에 우수한 가수 분해 작용을 갖는다. 본 발명의 물(B) 및 폴리아미드 6 올리고머 수용액(C)의 온도로서는 300℃ 이상 340℃ 이하인 것이 바람직하고, 320℃ 이상 340℃ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 이와 같은 바람직한 범위에 있음으로써 반응시의 장치 부식을 억제할 수 있는 경향이 있다.

또한, 폴리아미드 6 올리고머 수용액(C), 또는 폴리아미드 6 올리고머 수용액(C)과 물(B)을 병용하는 경우의 물의 압력으로서의 포화 증기압보다 높은 것을 바람직하게 예시할 수 있다. 물로서는, 액체 상태여도 좋고 수증기와 같은 기체 상태여도 좋으며, 그 양자를 이용해도 좋지만, 반응장으로서는 기체 상태보다 액체 상태가 반응이 진행되기 쉽기 때문에, 물의 압력으로서의 포화 증기압보다 높은 것이 바람직하다. 또한, 물의 압력의 상한으로서는 특별히 제한은 없지만, 20MPa 이하인 것을 예시할 수 있다. 이와 같은 압력 범위에 있음으로써, 상기한 물의 이온곱이 높아지는 경향이 있기 때문에 바람직하다. 물을 이와 같은 압력 범위로 하기 위해서 압력 용기 내부를 가압해서 밀폐하는 방법을 들 수 있다. 압력 용기 내부를 가압하기 위해서는, 폴리아미드 6 올리고머 수용액(C), 또는 폴리아미드 6 올리고머 수용액(C)과 물(B)에 더해서 기체를 봉입하면 되고, 이와 같은 기체로서는 공기, 아르곤, 질소 등을 들 수 있지만, 산화 반응 등의 부반응을 억제한다고 하는 관점에서, 질소, 아르곤을 이용하는 것이 바람직하다. 기체의 가압의 정도로서는, 목적으로 하는 압력이 되도록 설정하기 위해서 특별히 한정되지는 않지만, 0.3MPa 이상을 들 수 있다.

[0051] 본 발명의  $\epsilon$ -카프로락탐의 제조 방법에 있어서의 물의 사용량에 특별히 제한은 없지만, 물과 폴리아미드 6 및 폴리아미드 6 올리고머의 합계의 질량비를 X:1, 반응 온도를 Y°C라고 한 경우에 X와 Y의 곱이 2,000 이하인 조건으로 하도록 물의 사용량을 조정하는 것을 바람직하게 예시할 수 있다. X와 Y의 곱은 1,600 이하의 조건으로 하는 것이 보다 바람직하고, 1,300 이하의 조건으로 하는 것이 더욱 바람직하며, 1,200 이하의 조건으로 하는 것을 특히 바람직하게 예시할 수 있다. 또한, X와 Y의 곱의 하한에 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 300 이상의 조건으로 하는 것이고, 보다 바람직하게는 320 이상, 특히 바람직하게는 340 이상의 조건을 예시할 수 있다. 본 발명은 화석 자원의 순환 이용과 지구 온난화 가스 배출량 저감의 양립을 목적으로 한 폴리아미드 6 수지 조성물로부터의 에너지 절약에서의  $\epsilon$ -카프로락탐의 제조에 관한 것이다. 물의 비열용량은 4.3kJ/kg·K, 기화열이 2,250kJ/kg으로, 다른 유기 용제와 비교하면 매우 높기 때문에, 물의 사용량을 줄이는 것이 중요하고, X와 Y의 곱이 이들 범위에 있음으로써  $\epsilon$ -카프로락탐의 생성 효율과 에너지 절약을 양립할 수 있다. 또한, 반응 온도 Y°C에 있어서의 체류 시간을 Z분이라고 한 경우, X와 Y와 Z의 곱이 60,000 이하인 조건으로 하는 것을 바람직하게 예시할 수 있다. 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 곱의 하한에 특별히 제한은 없지만, 5,000 이상의 조건으로 하는 것이 바람직하고, 8,000 이상의 조건이 보다 바람직하며, 9,000 이상의 조건을 특히 바람직하게 예시할 수 있다. X와 Y와 Z의 곱을 이와 같은 바람직한 조건 범위로 함으로써 에너지 절약에서의  $\epsilon$ -카프로락탐의 제조 효율이 높아지는 경향이 있기 때문에 바람직하다. 폴리아미드 6과 물의 반응에서는  $\epsilon$ -카프로락탐의 생성에 더해서, 부반응으로서  $\epsilon$ -카프로락탐과 물의 반응에 의한 선상 올리고머 생성의 부반응이 진행되고, 단순히 물의 사용량을 줄인 경우는 선상 올리고머가 다량으로 생성되기 때문에,  $\epsilon$ -카프로락탐의 생성 효율은 대폭 저하한다. 본 발명자들은 폴리아미드 6과 폴리아미드 6 올리고머 수용액 중의 물의 반응에 의한  $\epsilon$ -카프로락탐의 생성 반응, 및 선상 올리고머 생성의 부반응의 열역학적 평형점을 해명한 결과, X와 Y의 곱, 및 X, Y 및 Z의 곱을 상기 조건 범위로 함으로써 선상 올리고머의 부생을 억제하고,  $\epsilon$ -카프로락탐의 생성 효율을 대폭 향상시키는 것을 발견하고 본 발명에 이르렀다.

[0052] 본 발명의  $\epsilon$ -카프로락탐의 제조에는, 배치식 및 연속 방법 등 공지의 각종 반응 방식을 채용할 수 있다. 예를 들어 배치식이면, 모두 교반기와 가열 기능을 갖춘 오토클레이브, 중형·횡형 반응기, 교반기와 가열 기능에 더해 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, 탭 등을 들 수 있다. 또한, 제조에 있어서의 분위기는 비산화성 분위기가 바람직하고, 질소, 헬륨, 및 아르곤 등의 불활성 분위기하에서 행하는 것이 바람직하며, 경제성 및 취급의 용이함의 면에서는 질소 분위기가 바람직하다.

[0053] (5)  $\epsilon$ -카프로락탐의 회수 방법

[0054] 본 발명의  $\epsilon$ -카프로락탐의 회수 방법에는 특별히 제한은 없고, 어느 방법도 채용할 수 있다. 예를 들면, 해중합 반응을 배치식으로 행하는 경우는, 해중합 반응이 종료되고 나서 물과 함께 유출시켜  $\epsilon$ -카프로락탐 수용액을 얻는다. 해중합 반응을 연속식으로 행하는 경우에는, 반응의 진행과 함께  $\epsilon$ -카프로락탐 수용액을 얻을 수 있다. 얻어진  $\epsilon$ -카프로락탐 수용액은 증류에 의해 물과 분리함으로써 순도가 높은  $\epsilon$ -카프로락탐을 회수할 수 있다. 또한, 회수한  $\epsilon$ -카프로락탐 수용액 중에 물에 불용의 성분이 있으면 사전에 고액 분리 등의 공지의 방법에 의해 분리하여, 증류 분리에 제공하는 것도 가능하다.

[0055] 또한 고순도의  $\epsilon$ -카프로락탐을 얻는 방법으로서, 회수한  $\epsilon$ -카프로락탐을 정밀 증류하는 방법, 미량의 수산화나트륨을 첨가해서 감압 증류하는 방법, 활성탄 처리하는 방법, 이온 교환 처리하는 방법, 재결정하는 방법

등의 정제 방법과 조합할 수 있다. 이들 방법에 의해, 증류 분리에서는 분리 곤란한 불순물도 효율적으로 제거할 수 있다.

[0056] (6) 폴리아미드 6 및 그 성형품

[0057] 본 발명에 기재된 ε-카프로락탐의 제조 방법에서는, 순도가 높은 ε-카프로락탐을 얻을 수 있기 때문에, 폴리아미드 6의 중합 원료로서 이용할 수 있다. 폴리아미드 6은 ε-카프로락탐을 소량의 물의 존재하에 가열 용융 중합하는 통상 공지의 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0058] 또한, 이와 같이 하여 얻어진 폴리아미드 6은 필요에 따라서 섬유상 충전재나 각종 첨가제와 용융 혼련함으로써 폴리아미드 6 수지 조성물을 제조하고, 사출 성형이나 압출 성형 등의 통상 공지의 방법으로 시트나 필름 등의 각종 성형품을 얻을 수 있다.

[0059] 본 발명의 폴리아미드 6 및 그 성형품은 그 우수한 특성을 활용하여 전기·전자 부품, 건축 부재, 각종 용기, 일용품, 생활 잡화 및 위생 용품 등 각종 용도에 이용할 수 있다. 특히, 인성 및 강성이 요구되는 항공기용 부품, 전기·전자 부품 용도에 특히 바람직하게 이용된다. 구체적으로는, 랜딩 기어 포드, 윙렛, 스포일러, 예지, 래더, 엘리베이터, 페어링, 리브 등의 항공기 관련 부품, 전기·전자 부품으로서는, 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, 휴대 전화, 모바일 컴퓨터, 핸드헬드형 모바일 등의 휴대 단말 하우징 및 내부 부품, IC나 LED 대응 하우징, 콘텐서 좌판, 퓨즈 홀더, 각종 기어, 각종 케이스, 캐비닛 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, 콘텐서, 바리콘 케이스, 광 픽업 새시, 발전기, 각종 단자판, 변성기, 플러그, 프린트 기관, 튜너, 스피커, 마이크로폰, 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.

[0060] **실시예**

[0061] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 설명하지만, 본 발명은 이들 예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0062] 각 실시예에는 하기 원료를 이용했다.

[0063] [폴리아미드 6(PA6-A)]

[0064] 폴리아미드 6 수지(도레이 카부시카가이샤제 "아밀란"(등록상표) CM1017),  $n_r=2.70$ , 용점 225℃, 환상 2~4량체 올리고머량 0.2질량%.

[0065] 여기서, 상기 용액 점도  $n_r$ 은 98% 농황산의 0.01g/mL 용액을 이용해서 25℃에서 측정했다. 또한, 용점은 시차 주사형 열량계를 이용해서, 질소 가스 분위기하, 폴리아미드를 용융 상태에서부터 20℃/분의 강온 속도로 30℃까지 강온한 후, 20℃/분의 승온 속도로 용점 +40℃까지 승온한 경우에 나타나는 흡열 피크의 온도로 했다. 단, 흡열 피크가 2개 이상 검출되는 경우에는, 피크 강도가 가장 큰 흡열 피크의 온도를 용점으로 했다.

[0066] 여기서, 상기 환상 2~4량체 올리고머량은 폴리아미드 6을 분쇄하고, JIS 표준 체 24mesh를 통과하고, 124mesh는 불투과인 폴리아미드 6 분말을 모으고, 상기 폴리아미드 6 분말 20g을 메탄올 200mL로 3시간 속슬레 추출기를 이용해서 추출하고, 추출액에 포함되는 환상 올리고머를 고속 액체 크로마토그래피를 이용해서 정량 분석을 행했다. 측정 조건은 다음과 같다.

[0067] <측정 조건>

[0068] 고속 액체 크로마토그래피: 워터즈사 600E

[0069] 칼럼: GL 사이언스사 ODS-3

[0070] 검출기: 워터즈사 484 Tunable Absorbance Detector

[0071] 검출 파장: 254nm

[0072] 용매: 메탄올/물(메탄올 물의 조성은 20:80→80:20의 그래디언트 분석)

[0073] 유속: 1mL/min

- [0074] [섬유상 충전제]
- [0075] 유리 섬유(니폰 덴키 가라스 가부시킴가이사제 T-249)
- [0076] [알칼리 금속 할로겐화물]
- [0077] 요오드화칼륨(도쿄 가세이 고교 가부시킴가이사제)
- [0078] [참고예 1] 요오드화칼륨 첨가 유리 섬유 강화 폴리아미드 6(PA6-B)
- [0079] 폴리아미드 6, 요오드화칼륨 및 유리 섬유를 폴리아미드 6과 요오드화칼륨, 유리 섬유의 질량비가 70/0.2/30이 되도록 배합하고, 실린더 설정 온도 250℃, 스크류 회전수 150rpm으로 설정한 2축 압출기(니혼 세이코쇼샤제 TEX30 a)를 이용해서, 폴리아미드 6과 요오드화칼륨을 주피더로부터 공급하고, 유리 섬유를 사이드 피더로부터 공급하여, 압출된 거트를 펠리타이징해서 요오드화칼륨 첨가 유리 섬유 강화 폴리아미드 6(PA6-B)을 조제했다.
- [0080] [참고예 2] 폴리아미드 6 수지 성형체의 폐기물 I(PA6-C)
- [0081] 유리 섬유를 30질량% 함유하는 폴리아미드 6 수지(도레이 카부시킴가이사제 "아밀란"(등록상표) CM1011G30)를 성형해서 덤벨편으로 한 후, 파쇄해서 펠릿 형태의 폴리아미드 6 성형체 폐기물 I(PA6-C)로 했다.
- [0082] [참고예 3] 폴리아미드 6 수지 성형체의 폐기물 II(PA6-D)
- [0083] 비강화 폴리아미드 6제 파스너 부품(폴리아미드 6 함유 비율 99질량% 이상)을 회수하고, 파쇄해서 폴리아미드 6 성형체 폐기물 II(PA6-D)로 했다. 상기한 고속 액체 크로마토그래피 분석을 행한 결과, 폴리아미드 성형체 폐기물 II에 있어서의 폴리아미드 6 중의 환상 2~4량체 올리고머량은 0.4질량%였다.
- [0084] [참고예 4] 폴리아미드 6 올리고머의 제조
- [0085] 교반기를 구비한 SUS316L제 오토클레이브에, 폴리아미드 6(PA6-A) 20.0g, 탈이온수 60.0g을 투입했다. 물과 폴리아미드 6의 질량비(X:1)는 3:1이다.
- [0086] 반응 용기의 질소 치환을 행하고, 질소 가압 0.5MPa하로 밀폐한 후, 200rpm으로 교반하면서 320℃에서 15분간 유지하여 반응을 행했다. 반응 종료 후, 실온까지 냉각해서 반응 혼합물을 회수했다. 반응 온도 Y℃는 320℃이기 때문에 X와 Y의 곱은 960, 반응 온도 320℃에서의 체류 시간이 15분이기 때문에 X와 Y와 Z의 곱은 14,400이다.
- [0087] 회수한 반응 혼합물의 고속 액체 크로마토그래피 측정에 의해 산출한 ε-카프로락탐 수율은 78%였다.
- [0088] 얻어진 반응 혼합물에 10배량(질량)의 메탄올을 첨가하고, 교반해서 슬러리 형상으로 한 후, 유리 필터(평균 구멍 지름 10~16μm)로 여과해서 고형분을 얻었다. 또한 얻어진 고형분에 대하여 5배량의 메탄올을 첨가하고 교반해서 슬러리 형상으로 하고 유리 필터로 여과하는 조작을 3회 반복한 후, 여과물을 50℃에서 12시간 진공 건조를 행하여 폴리아미드 6 올리고머를 얻었다. 얻어진 폴리아미드 6 올리고머의 고속 액체 크로마토그래피 분석을 행한 결과, 선상 2~12량체 올리고머가 95.8질량%인 것을 알 수 있었다. 여기서의 고속 액체 크로마토그래피 측정 조건은 하기와 같다.
- [0089] 장치: 시마즈 가부시킴가이사제 LC-10Avp 시리즈
- [0090] 칼럼: Mightysil RP-18GP150-4.6
- [0091] 검출기: 포토 다이오드 어레이 검출기(UV=205nm)
- [0092] 유속: 1mL/min
- [0093] 칼럼 온도: 40℃
- [0094] 이동상: 0.1% 포름산 수용액/0.1% 포름산아세트니트릴 용액
- [0095] 폴리아미드 6 올리고머 조성: 각 폴리아미드 6 올리고머의 피크 면적 비율로부터 폴리아미드 6 올리고머에 있어서의 선상 2~12량체 올리고머량을 산출
- [0096] <<평가 방법>>
- [0097] [ε-카프로락탐의 수율(HPLC)]
- [0098] 본 발명의 ε-카프로락탐 수율(HPLC)의 산출은 고속 액체 크로마토그래피 측정에 의해 실시했다. 측정 조건을

하기한다.

- [0099] 장치: 시마즈 가부시카가이샤제 LC-10Avp 시리즈
- [0100] 칼럼: Mightysil RP-18GP150-4.6
- [0101] 검출기: 포토 다이오드 어레이 검출기(UV=205nm)
- [0102] 유속: 1mL/min
- [0103] 칼럼 온도: 40℃
- [0104] 이동상: 0.1% 아세트산 수용액/아세트니트릴
- [0105] 샘플: 반응 혼합물을 약 0.1g 측정하여 넣고, 약 10g의 탈이온수로 희석, 여과에 의해 탈이온수에 불용인 성분을 분리 제거함으로써 고속 액체 크로마토그래피 분석 샘플을 조제했다.
- [0106] ε-카프로락탐의 정량: 절대 검량선법에 의해 폴리아미드 6에 대한 ε-카프로락탐량을 정량했다.
- [0107] [실시에 1]
- [0108] 교반기를 구비한 SUS316L제 오토클레이브에, 폴리아미드 6(PA6-A) 17.6g, 탈이온수 25.5g을 측정하여 넣고, 농도 6.5질량%의 폴리아미드 6 올리고머 수용액 36.9g을 더 첨가했다. 물과 폴리아미드 6 및 폴리아미드 6 올리고머의 질량비(X:1)는 3:1이다. 또한, 여기서 이용한 폴리아미드 6 올리고머는 참고예 4에 기재된 폴리아미드 6 올리고머이다.
- [0109] 반응 용기의 질소 치환을 행하고, 질소 가압 0.5MPa하로 밀폐한 후, 200rpm으로 교반하면서 320℃에서 15분간 유지하여 반응을 행했다. 반응시의 도달 압력은 10.5MPa이었다. 반응 종료 후, 실온까지 냉각해서 반응 혼합물을 회수했다. 반응 온도 Y℃는 320℃이기 때문에 X와 Y의 곱은 960, 반응 온도 320℃에서의 체류 시간이 15분이기 때문에 X와 Y와 Z의 곱은 14,400이다.
- [0110] 회수한 반응 혼합물의 고속 액체 크로마토그래피 측정에 의해 산출한 ε-카프로락탐의 생성량은 15.8g이고, 반응에 이용한 폴리아미드 6(PA6-A)에 대한 수율은 89.8%였다.
- [0111] 또한, 상기 반응에 의해 회수한 반응 혼합물을 감압 30mmHg, 가열 온도 55℃에서 물의 증류 분리를 행하여, 농축 ε-카프로락탐 수용액을 얻고, 감압 5mmHg, 가열 온도 150~170℃에서 더 증류하여 유출 ε-카프로락탐을 얻었다. 농축, 증류 수율은 95.8%였다. 유출 ε-카프로락탐의 HPLC 불순물은 0.48%로, 폴리아미드 6의 중합 원료로서 사용 가능한 품질이었다.
- [0112] 폴리아미드 6과 물을 접촉시킴으로써 반응을 행한 참고예 4와의 비교에 의해, 폴리아미드 6과 물을 접촉시킬 때에, 폴리아미드 6 올리고머 수용액을 첨가해서 반응을 더 행함으로써, 원료에 이용한 폴리아미드 6에 대한 ε-카프로락탐의 수율이 대폭 향상되어 있는 것을 알 수 있다.
- [0113] [참고예 5]
- [0114] 실시예 1과 동일 조건으로 반응을 행함으로써 반응 혼합물을 조제했다. 얻어진 반응 혼합물에 약 10배량(질량)의 메탄올을 첨가하고, 교반해서 슬러리 형상으로 한 후, 유리 필터(평균 구멍 지름 10~16μm)로 여과해서 고형분을 회수했다. 회수한 고형분에 대하여 약 5배량의 메탄올을 더 첨가하고 교반해서 슬러리 형상으로 하고 유리 필터로 여과하는 조작을 4회 반복한 후, 여과물을 50℃에서 12시간 진공 건조를 행하여 폴리아미드 6 올리고머를 회수했다. [참고예 4]에 기재된 조건으로, 회수한 폴리아미드 6 올리고머의 고속 액체 크로마토그래피 측정을 행한 결과, 선상 2~12량체 올리고머가 96.8질량%로 고순도의 폴리아미드 6 올리고머인 것을 알 수 있었다.
- [0115] [실시에 2]
- [0116] 교반기를 구비한 SUS316L제 오토클레이브에, 폴리아미드 6(PA6-A) 17.6g, 탈이온수 25.5g을 측정하여 넣고, 참고예 5에 기재된 방법으로 조제한 폴리아미드 6 올리고머를 이용해서 농도 6.5질량%로 조제한 폴리아미드 6 올리고머 수용액을 36.9g 더 첨가했다. 물과 폴리아미드 6 및 폴리아미드 6 올리고머의 질량비(X:1)는 3:1이다.
- [0117] 반응 용기의 질소 치환을 행하고, 질소 가압 0.5MPa하로 밀폐한 후, 200rpm으로 교반하면서 320℃에서 15분간 유지하여 반응을 행했다. 반응 종료 후, 실온까지 냉각해서 반응 혼합물을 회수했다. 반응 온도 Y℃는 320℃이기 때문에 X와 Y의 곱은 960, 반응 온도 320℃에서의 체류 시간이 15분이기 때문에 X와 Y와 Z의 곱은 14,400이다.

- [0118] 회수한 반응 혼합물의 고속 액체 크로마토그래피 측정에 의해 산출한  $\epsilon$ -카프로락탐의 생성량은 15.7g이고, 반응에 이용한 폴리아미드 6(PA6-A)에 대한 수율은 89.2%였다.
- [0119] 실시예 1과 실시예 2의 비교에 의해, 상이한 방법에 의해 조제한 폴리아미드 6 올리고머를 이용해도, 반응에 이용한 폴리아미드 6에 대한  $\epsilon$ -카프로락탐의 수율에 영향이 없는 것을 알 수 있다.
- [0120] [실시예 3]
- [0121] 교반기를 구비한 SUS316L제 오토클레이브에, 참고예 1에서 조제한 PA6-B 25.1g, 탈이온수 25.5g을 측정하여 넣고, 농도 6.5질량%의 폴리아미드 6 올리고머 수용액 36.9g을 더 첨가했다. 물과 폴리아미드 6 및 폴리아미드 6 올리고머의 질량비(X:1)는 3:1이다. 또한, 여기서 이용한 폴리아미드 6 올리고머는 참고예 4에 기재된 폴리아미드 6 올리고머이다.
- [0122] 반응 용기의 질소 치환을 행하고, 질소 가압 0.5MPa하로 밀폐한 후, 200rpm으로 교반하면서 340℃에서 15분간 유지하여 반응을 행했다. 반응 종료 후, 실온까지 냉각해서 반응 혼합물을 회수했다. 반응 온도 Y℃는 340℃이기 때문에 X와 Y의 곱은 1,020, 반응 온도 340℃에서의 체류 시간이 15분이기 때문에 X와 Y와 Z의 곱은 15,300이다.
- [0123] 회수한 반응 혼합물의 고속 액체 크로마토그래피 측정으로부터 산출한  $\epsilon$ -카프로락탐의 생성량은 15.0g이고, 반응에 이용한 PA6-B에 있어서의 PA6-B에 있어서의 폴리아미드 6에 대한 수율은 85.4%이다.
- [0124] [실시예 4]
- [0125] 교반기를 구비한 SUS316L제 오토클레이브에, 참고예 2에 기재된 PA6-C를 25.1g, 탈이온수 25.5g을 측정하여 넣고, 농도 6.5질량%의 폴리아미드 6 올리고머 수용액 36.9g을 더 첨가했다. 물과 폴리아미드 6 및 폴리아미드 6 올리고머의 질량비(X:1)는 3:1이다. 또한, 여기서 이용한 폴리아미드 6 올리고머는 참고예 4에 기재된 폴리아미드 6 올리고머이다.
- [0126] 반응 용기의 질소 치환을 행하고, 질소 가압 0.5MPa하로 밀폐한 후, 200rpm으로 교반하면서 320℃에서 15분간 유지하여 반응을 행했다. 반응 종료 후, 실온까지 냉각해서 반응 혼합물을 회수했다. 반응 온도 Y℃는 320℃이기 때문에 X와 Y의 곱은 960, 반응 온도 320℃에서의 체류 시간이 15분이기 때문에 X와 Y와 Z의 곱은 14,400이다.
- [0127] 회수한 반응 혼합물의 고속 액체 크로마토그래피 측정에 의해 산출한  $\epsilon$ -카프로락탐의 생성량은 14.9g이고, 반응에 이용한 PA6-C에 있어서의 폴리아미드 6에 대한 수율은 84.8%였다.
- [0128] [실시예 5]
- [0129] PA6-A 대신에, 참고예 3에 기재된 PA6-D를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일 조건으로 반응을 행하여 반응 혼합물을 조제한다.
- [0130] 회수한 반응 혼합물의 고속 액체 크로마토그래피에 의해 산출한  $\epsilon$ -카프로락탐의 생성량은 15.7g이고, 반응에 이용한 PA6-D에 있어서의 폴리아미드 6에 대한 수율은 89.2%였다.
- [0131] [실시예 6] 폴리아미드 6의 중합
- [0132] 시험관에 실시예 1에 기재된 방법으로 회수한  $\epsilon$ -카프로락탐 10g, 벤조산 2.2mg, 이온 교환수 10.0g을 측정하여 넣었다. 시험관을 오토클레이브 내에 투입하고, 오토클레이브 내를 질소 치환한 후, 재킷 온도를 250℃로 설정하고, 가열을 개시했다. 내압이 1.0MPa에 도달한 후, 내압을 1.0MPa로 3시간 유지했다. 그 후 1.5시간에 걸쳐 내압을 상압으로 방압, 내온이 228℃에 도달한 시점에서 가열을 정지했다. 중합 완료 후, 시험관으로부터 폴리머를 회수하여 파쇄 처리를 행했다. 파쇄한 폴리머를 95℃의 열수 중에서 15시간 처리하고, 미반응 모노머나 저중합물을 추출 제거했다. 추출 후의 폴리머는 80℃에서 24시간 진공 건조로 처리하여, 융점 225℃,  $n_r=2.69$ 의 폴리아미드 6 수지를 얻었다.
- [0133] [실시예 7]
- [0134] 교반기를 구비한 SUS316L제 오토클레이브에, 폴리아미드 6(PA6-A) 39.6g, 탈이온수 57.4g을 측정하여 넣고, 참고예 4에 기재된 방법으로 조제한 폴리아미드 6 올리고머를 이용해서 농도 6.5질량%로 조제한 폴리아미드 6 올리고머 수용액을 83.0g 더 첨가했다. 물과 폴리아미드 6 및 폴리아미드 6 올리고머의 질량비(X:1)는 3:1이다.

- [0135] 반응 용기의 질소 치환을 행하고, 질소 가압 5.0MPa하로 밀폐한 후, 200rpm으로 교반하면서 320℃에서 15분간 유지하여 반응을 행했다. 반응시의 도달 압력은 19.7MPa이었다.
- [0136] 반응 종료 후, 실온까지 냉각해서 반응 혼합물을 회수했다. 반응 온도 Y℃는 320℃이기 때문에 X와 Y의 곱은 960, 반응 온도 320℃에서의 체류 시간이 15분이기 때문에 X와 Y와 Z의 곱은 14,400이다.
- [0137] 회수한 반응 혼합물의 고속 액체 크로마토그래피 측정에 의해 산출한 ε-카프로락탐의 생성량은 36.9g이고, 반응에 이용한 폴리아미드 6(PA6-A)에 대한 수율은 93.2%였다.
- [0138] 실시예 1과의 비교에 의해, 반응시의 압력을 포화 증기압 이상의 고압으로 함으로써, ε-카프로락탐이 고수율로 얻어지는 경향이 있는 것을 알 수 있다.
- [0139] [실시예 8]
- [0140] 교반기를 구비한 SUS316L제 오토클레이브에, 폴리아미드 6(PA6-A) 26.4g, 탈이온수 25.5g을 측정하여 넣고, 참고예 4에 기재된 방법으로 조제한 폴리아미드 6 올리고머를 이용해서 농도 9.8질량%로 조제한 폴리아미드 6 올리고머 수용액을 36.9g 더 첨가했다. 물과 폴리아미드 6 및 폴리아미드 6 올리고머의 질량비(X:1는 2:1)이다.
- [0141] 반응 용기의 질소 치환을 행하고, 질소 가압 0.5MPa하로 밀폐한 후, 200rpm으로 교반하면서 320℃에서 15분 유지하여 반응을 행했다.
- [0142] 반응 종료 후, 실온까지 냉각해서 반응 혼합물을 회수했다. 반응 시간 Y℃는 320℃이기 때문에 X와 Y의 곱은 640, 반응 온도 320℃에서의 체류 시간이 15분이기 때문에 X와 Y와 Z의 곱은 9,600이다.
- [0143] 회수한 반응 혼합물의 고속 액체 크로마토그래피 측정에 의해 산출한 ε-카프로락탐의 생성량은 18.8g이고, 반응에 이용한 폴리아미드 6(PA6-A)에 대한 수율은 71.0%였다.
- [0144] [실시예 9]
- [0145] 교반기를 구비한 SUS316L제 오토클레이브에, 폴리아미드 6(PA6-A) 52.6g, 탈이온수 51.0g을 측정하여 넣고, 참고예 4에 기재된 방법으로 조제한 폴리아미드 6 올리고머를 이용해서 농도 9.8질량%로 조제한 폴리아미드 6 올리고머 수용액을 73.8g 더 첨가했다. 물과 폴리아미드 6 및 폴리아미드 6 올리고머의 질량비(X:1)는 2:1이다.
- [0146] 반응 용기의 질소 치환을 행하고, 질소 가압 5.0MPa하로 밀폐한 후, 200rpm으로 교반하면서 320℃에서 15분간 유지하여 반응을 행했다. 반응시의 도달 압력은 19.8MPa이었다.
- [0147] 반응 종료 후, 실온까지 냉각해서 반응 혼합물을 회수했다. 반응 시간 Y℃는 320℃이기 때문에 X와 Y의 곱은 640, 반응 온도 320℃에서의 체류 시간이 15분이기 때문에 X와 Y와 Z의 곱은 9,600이다.
- [0148] 회수한 반응 혼합물의 고속 액체 크로마토그래피 측정에 의해 산출한 ε-카프로락탐의 생성량은 45.1g이고, 반응에 이용한 폴리아미드 6(PA6-A)에 대한 수율은 85.7%였다.
- [0149] 실시예 8과의 비교에 의해, 반응시의 압력을 포화 증기압 이상의 고압으로 함으로써, ε-카프로락탐이 고수율로 얻어지는 경향이 있는 것을 알 수 있다.
- [0150] [참고예 6] 폴리아미드 6의 열수 추출
- [0151] 70리터의 오토클레이브에, ε-카프로락탐 20kg과 벤조산 4.32g, 이온 교환수 3.0kg을 투입하여, 중합캔 내를 밀폐화하고, 충분히 질소 치환한 후에 교반하면서, 중합 반응 장치의 캔 내 압력이 0.98MPa이 될 때까지 승온시키고, 이 캔 내 압력을 유지한 채 250℃까지 승온을 계속했다. 250℃ 도달 후, 40분에 걸쳐 대기압이 될 때까지 방압을 행했다. 그 후, 대기압으로 250℃에서 180분 유지한 후, 폴리아미드 6 폴리머를 토출해서 냉각/컷팅하여, 펠릿 형상으로 했다.
- [0152] 이 펠릿을 20배량의 98℃의 열수를 이용해서 추출을 행하고, 미반응 카프로락탐 및 폴리아미드 6 올리고머를 포함하는 추출액을 회수했다. 추출액 중의 미반응 카프로락탐 및 폴리아미드 6 올리고머의 합계량은 0.5질량%이고, 폴리아미드 6 올리고머는 0.1질량%였다.
- [0153] [실시예 10]
- [0154] 참고예 6에 기재된 방법으로 얻어진 PA6 제조 공정에 있어서의 열수 추출액을 미반응 카프로락탐 및 폴리아미드 6 올리고머의 농도가 6.5질량%가 될 때까지 농축을 행하고, 얻어진 농축액을 이용한 해중합을 실시했다.

- [0155] 교반기를 구비한 SUS316L제 오토클레이브에, 폴리아미드 6(PA6-A) 17.6g, 탈이온수 25.5g을 측정하여 넣고, 상기 농축액을 36.9g 더 첨가했다. 물과 폴리아미드 6 및 폴리아미드 6 올리고머의 질량비(X:1)는 3.3:1이다.
- [0156] 반응 용기의 질소 치환을 행하고, 질소 가압 0.5MPa하로 밀폐한 후, 200rpm으로 교반하면서 320℃에서 15분간 유지하여 반응을 행했다. 반응 종료 후, 실온까지 냉각해서 반응 혼합물을 회수했다. 반응 온도 Y℃는 320℃이기 때문에 X와 Y의 곱은 1056, 반응 온도 320℃에서의 체류 시간이 15분이기 때문에 X와 Y와 Z의 곱은 15,840이다.
- [0157] 회수한 반응 혼합물의 고속 액체 크로마토그래피 측정에 의해 산출한 ε-카프로락탐의 생성량은 14.8g이고, 반응에 이용한 폴리아미드 6(PA6-A)에 대한 수율은 84.1%였다.
- [0158] [실시예 11]
- [0159] 참고예 6에 기재된 방법으로 얻어진 PA6 제조 공정에 있어서의 열수 추출액을 미반응 카프로락탐 및 폴리아미드 6 올리고머의 합계 농도가 6.5질량%가 될 때까지 농축을 행하고, 얻어진 농축액을 이용한 해중합을 실시했다.
- [0160] 교반기를 구비한 SUS316L제 오토클레이브에, 폴리아미드 6(PA6-A) 20.0g, 상기 농축액을 65.0g 첨가했다. 물과 폴리아미드 6 및 폴리아미드 6 올리고머의 질량비(X:1)는 2.9:1이다.
- [0161] 반응 용기의 질소 치환을 행하고, 질소 가압 0.5MPa하로 밀폐한 후, 200rpm으로 교반하면서 320℃에서 15분간 유지하여 반응을 행했다. 반응 종료 후, 실온까지 냉각해서 반응 혼합물을 회수했다. 반응 온도 Y℃는 320℃이기 때문에 X와 Y의 곱은 928, 반응 온도 320℃에서의 체류 시간이 15분이기 때문에 X와 Y와 Z의 곱은 13,920이다.
- [0162] 회수한 반응 혼합물의 고속 액체 크로마토그래피 측정에 의해 산출한 ε-카프로락탐의 생성량은 15.7g이고, 반응에 이용한 폴리아미드 6(PA6-A)에 대한 수율은 78.5%였다.