

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
C08G 69/14

(11) 공개번호 특2001-0032402
(43) 공개일자 2001년04월16일

(21) 출원번호	10-2000-7005642	(87) 국제공개번호	WO 99/26997
(22) 출원일자	2000년05월24일	(87) 국제공개일자	1999년06월03일
번역문제출일자	2000년05월24일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP 98/07579		
(86) 국제출원출원일자	1998년11월24일		
(81) 지정국	EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄		
	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 핀란드 사이프러스		
	국내특허 : 알바니아 오스트레일리아 불가리아 브라질 벨라루스 캐나다 중국 체코 그루지야 헝가리 이스라엘 일본 대한민국 카자흐스탄 리투아니아 라트비아 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 슬로베니아 슬로바키아 터어키 우크라이나 미국 우즈베키스탄 폴란드 루마니아 러시아 싱가포르 인도네시아		
(30) 우선권 주장	19752181.9 1997년11월25일 독일(DE)		
(71) 출원인	바스프 악티엔게젤샤프트 스타르크, 카르크		
	독일 데-67056 루드빅 샤펜 칼-보쉬-스트라쎄 38		
(72) 발명자	황거, 한스-하랄트		
	독일데-67158엘레르스타트로비닌스트라쎄8		
	루드빅, 알폰스		
	독일데-37671헥스터바인탈스트라쎄28		
	노이베르크, 라이너		
	독일데-67125단스타트-샤우에른하임뒤르크하이머스트라쎄9		
	피퍼, 군터		
	독일데-67098바트뒤르크하임실랑겐탈러베크10		
	자우어, 토마스		
	독일데-67246디름스타인레브가르텐베크22		
	빌름스, 악셀		
	독일데-67256바이젠하임라이파이젠스트라쎄25		
(74) 대리인	주성민, 김영		

심사청구 : 없음

(54) 폴리아미드 제조 방법

요약

본 발명은 폴리아미드 제조 방법에 관한 것이다. 폴리아미드 추출로부터 생성된 추출된 물은 85 중량% 이하의 추출 함유물로 농축하고, 함유량 0.5 내지 13 중량%로 신선한 락탐과 혼합하고, 중합 동안 1회 이상의 단열 팽창시킨다.

색인어

폴리아미드, 카프롤락탐, 단열 팽창

명세서

본 발명은 중합되는 동안 1회 이상의 단열 팽창이 수행되는 것을 포함하는, 폴리아미드-형성 조건하에서 1종 이상의 락탐 및 물의 혼합물로부터 폴리아미드를 제조하는 방법에 관한 것이다.

카프롤락탐의 중합에 의해 널리 제조되는 폴리아미드는 온도에 따라 카프롤락탐 단량체 및 카프롤락탐

올리고머의 평형 함량이 8 내지 15 %이다. 이는 중합체 생성물의 추가 공정에 바람직하지 못한 영향을 미치므로, 통상적으로 펄렛화 후 물, 카프롤락탐-함유수 또는 알콜로의 추출 또는 불활성 기체로의 처리 또는 진공 처리에 의해 제거된다.

물로의 추출은 통상적으로 카프롤락탐 단량체 및 카프롤락탐 올리고머 약 2 내지 15 중량%를 함유하는 세정수 추출물을 생성하는데, 이는 경제적이고 환경 보호적인 이유로 가공되어, 중합에 재순환되는 카프롤락탐 단량체 및 올리고머로 회수된다.

그에 따라서, DD-A 제213 936호, DE-A 제43 21 683호 및 US-A 제4 049 638호에는 예를 들어 물 함량이 15 % 이하인 카프롤락탐의 중합에의 사용을 허용하는 폴리카프롤락탐의 제조 방법이 개시되어 있다. EP-A 제745 631호에는 추출물이 디- 또는 폴리카르복실산을 소량 첨가함으로써 추출물 수용액을 재사용하는 것이 개시되어 있는데, 그렇지 않다면 카프롤락탐보다 더 천천히 중합될 것이기 때문이다.

또한 추출물은 중합에 의해 변화되지 않은 채로 남아있는 시클릭 올리고머를 상당 비율 포함하므로, 이들 올리고머를 분해하거나 선형 올리고머로 전환시키는 각종 방법이 제안되어 왔다. 올리고머는 통상적으로 인산에 의해 또는 고온에서 분해된다. 예를 들어, US-A 제5 077 381호에는 220 내지 290 °C, 바람직하게는 초대기압하에서의 올리고머의 분해 방법이 개시되어 있다. 예를 들어, 올리고머 분해를 위한 아세트산 및 오르토인산의 사용은 DD-A 제213 936호에 개시되어 있다.

중합에 재순환하기 전에, 통상적으로 추출물을 우선 약 10 중량% 농도로 처리해야 하는데, 즉 통상적으로 농축시킴으로써 수행한다. 이 처리는 보통 증류에 의해 물을 제거하는 형태를 취한다. DE-A 제25 01 348호에는 농축하기 전에 신선한 카프롤락탐을 세정수 추출물에 첨가함으로써 대기 산소의 부재하에서 70 중량% 이상으로 농축하는 것이 개시되어 있다. EP-A 제123 881호에는 농축하기 전에 카프롤락탐을 추출물에 첨가하여 올리고머의 임의의 침전을 예방하는 것이 개시되어 있다.

농축은 통상적으로 2 단계로 수행한다. 제1 단계에서, 10 % 농도의 용액을 종래의 증발 방법을 사용하여 카프롤락탐 및 올리고머의 약 75 내지 80 %로 농축한다. 용액을 98 % 초과로 추가 증발시킨 후, 이 용액을 즉시 중합한다. 카프롤락탐 및 카프롤락탐 올리고머의 수용액은 70 내지 80 % 초과 농도에서 저장시 불안정한데, 올리고머가 특히 침전하기 때문이다.

그러나, 이 농축 방법은 착색된 폴리아미드로부터의 세정수 추출물에 사용될 경우, 문제가 발생한다. 폴리아미드는 펄렛화 전, 바람직하게는 중합 동안 첨가된 소광성 TiO_2 안료를 포함한다. 이들 소광성 TiO_2 안료는 추가로 무기 첨가제로 표면-처리 또는 코팅되어 UV 광안정성이 개선되고 분산성 및 입도와 같은 특정 특성이 부여된다. 폴리아미드 칩의 추출시, 이들 무기 보조제들은 카프롤락탐 및 카프롤락탐 올리고머와 함께 부분적으로 추출된 후, 세정수 추출물을 농축하는 동안, 특히 열 교환기의 표면 상에 분리된다. 이는 증발 장치의 유효 수명을 상당히 단축시키고 또한 열 교환기를 폐색시킬 수도 있다. 농축액은 마찬가지로 여전히 이들 무기물을 포함하므로, 농축액이 카프롤락탐 중합에 다시 재순환될 경우, 중합 단계에서 물을 증류하는 동안에는 열 교환기 표면의 코팅시와 유사한 문제가 발생한다.

이러한 문제를 해결하기 위해, EP 제306 872호에는 100 °C 수용성물을 0.1 중량% 미만 포함하는 안료를 사용하는 것이 제안되어 있다. 그러나, 안료 선택에 대한 이러한 제한은 단점이 된다.

본 발명의 목적은 간단한 방법으로 상기 언급된 문제점 없이 중합에 재순환될 수 있는 농축된 추출물을 생성하기 위한 폴리아미드, 특히 착색된 폴리아미드의 세정수 추출물에 대한 처리 및 추가 가공을 위한 개선된 방법을 제공하는 것이다.

본 발명자들은 놀랍게도 이 목적은 세정수 추출물이 85 중량% 이하의 추출가능한 함유물로 농축되고 이 용액이 신선한 락탐과 1:1 내지 1:8의 비로 혼합될 때 달성된다는 것을 알게 되었다. 그 후, 얻어진 혼합물은 물을 0.5 내지 13 중량% 포함한다. 이는 중합 동안 물을 단일 팽창에 의해 제거할 때 상기 언급된 문제점없이 중합에 재순환될 수 있다.

따라서, 본 발명은

- a) 폴리아미드의 추출로부터의 세정수 추출물을 85 중량% 이하의 추출가능한 함유물로 농축하는 단계,
- b) 얻어진 농축물의 함수율을 신선한 락탐을 첨가함으로써 0.5 내지 13 중량%로 조정하는 단계,
- c) 얻어진 혼합물을 폴리아미드-형성 조건하에서 중합하는 단계, 및
- d) 중합하는 동안 1회 이상 단일 팽창시켜 함수율을 감소시키는 단계

를 포함하는 (comprising), 추가 단량체 및 종래의 첨가제 및 충전제의 존재 또는 부재하에 1종 이상의 락탐, 특히 카프롤락탐으로부터 폴리아미드를 제조하는 방법을 제공한다.

본 발명의 방법은 종래의 기술보다 현저하게 더 강하고, 간단하며 더욱 경제적이다. 착색된 폴리아미드의 추출로부터의 세정수 추출물로, 특히 열 교환기 표면 상에서, 추출물로부터의 무기물의 침전 및 이들 무기물의 코팅 형성이 방지된다. 사용된 혼합물의 조성이 중합을 가속화한다는 것을 추가로 알게 되었다.

폴리아미드 추출로부터의 추출수는 통상적으로 무기물을 포함하거나 또는 포함하지 않고, 유기물 함량이 4 내지 15 중량%이다. 중합으로의 재순환을 위해, 이들 추출수는 우선 농축되어야 한다. 이는 종래의 방법으로 체류 시간이 짧은 일단계 또는 다단계 증발 장치, 예를 들어 로버트 (Robert) 증발기, 낙막 (falling-film) 증발기, 막막 증발기 또는 재순환 증발기 중에서 수행된다. 증발은 85 중량% 이하의 추출가능한 함유물이 되게 수행되는데, 그 이유는 이 농도가 용질의 어떠한 침전도 관찰되지 않기에 여전히 충분히 낮기 때문이다. 바람직하게는, 증발은 60 내지 85 중량%, 특히 70 내지 85 중량%의 추출가능한 함유물이 되게 수행된다. 증발 온도는 통상적으로 (대기압에서) 103 내지 115 °C, 바람직하게는 107

내지 112 °C 범위이다. 증발은 통상적으로 연속적으로 수행된다.

농축하기 전에, 특히 폴리아미드의 추출이 카프롤락탐-함유수와 함께 수행되지 않을 경우, 정제수 추출물에 신선한 락탐을 첨가하는 것이 특히 바람직하다. 여기에는 농축되는 동안에도 농축된 추출물이 올리고머 침전에 대해 안정하다는 장점이 있다. 첨가된 카프롤락탐 대 추출가능한 함유물의 중량비는 0.1 내지 1.5, 바람직하게는 0.5 내지 1의 범위 내에서 선택된다.

농축 후 수득된 농축된 추출물의 온도는 통상적으로 107 내지 112 °C 범위 내이고, 후속적으로 중합하고자 하는 락탐 단량체와 함께 혼합된다. 얻어진 혼합물에 충분한 락탐을 사용하여 함수량이 0.5 내지 13 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 10 중량%, 특히 바람직하게는 0.8 내지 7 중량%, 특히 1 내지 4 중량%, 및 특별히 바람직하게는 1.9 내지 3.5 중량%가 되도록 한다. 이러한 함수량을 달성하기 위해, 농축된 추출물은 통상적으로 락탐과 1:1 내지 1:12, 바람직하게는 1:1 내지 1:10, 특히 1:1 내지 1:8의 중량비로 혼합한다. 높은 락탐 함량 (통상적으로 79 내지 95 중량% 범위 내)에 의해 혼합물에 존재하는 올리고머의 용해도가 개선되어, 침전이 관찰되지 않는다. 따라서, 이 혼합물은 안정하고, 추가 가공할 때까지 장치의 폐색이 관찰되지 않고 수 시간 이상 동안 저장될 수 있다.

그 다음, 이 혼합물을 중합하는데, 이는 통상적으로 연속적으로 수행되고 필수적으로 DE-A 제43 21 683 호에 기재된 방법에 따라 수행된다. 중합은 혼합물이 단일 액상을 형성하는 조건하에서, 즉 승온 및 초 대기압에서 수행하는 것이 바람직하다. 통상적으로, 사용되는 온도는 230 내지 310 °C, 바람직하게는 240 내지 290 °C 범위 내, 압력은 5 내지 40 바, 바람직하게는 12 내지 20 바 범위 내일 것이다.

혼합물에 존재하는 물은 중합 조건하에서 중합을 촉매한다. 그러나, 고분자량 폴리아미드를 수득하기 위해서, 함수량은 상당히 감소되어야 한다. 이는 중합 혼합물의 단일 팽창에 의해, 바람직하게는 0.1 밀리바 내지 1.8 바, 특히 1 밀리바 내지 1.3 바 범위 내의 압력, 특히 바람직하게는 대기압에서 달성될 수 있다. 단일 방출, 또는 보다 상세하게는 물의 증발때문에, 어떠한 올리고머 또는 첨가제도 장치에서 분리될 수 없다. 반대로, 이들은 중합체 매트릭스 중에 용해되거나 현탁된 채로 남아있어, 문제 없는 중합 공정이 되게 한다.

첫번째 실시형태에서, 중합하고자 하는 혼합물을 230 내지 310 °C 범위 내의 온도 및 5 내지 40 바 범위 내의 압력에서 중합 개시한다. 원하는 온도 및 원하는 압력에 일단 도달하면, 1회 이상의 단일 팽창을 (하기에 더욱 상세히 기재된 바와 같이) 수행한다. 상기 팽창 후 수득된 생성물을 공지된 방법에 따라 하나 이상의 반응 대역에서 대기압 또는 감압 후중합시킨다.

그러나, 상기 팽창 후 수득된 생성물을 제1 반응 대역 중 230 내지 310 °C 범위 내의 온도 및 5 내지 40 바 범위 내의 압력에서 추가 중합시킨 후, 또 다시 단일 팽창시키고, 제2 반응 대역 중에서 상기 언급된 바와 같이 최종적으로 후중합시키는 것이 바람직하다. 제1 반응 대역 중에서의 추가 중합은 통상적으로 하기에 더욱 상세히 기재된 바와 같이 반응 용기 중에서 수행된다.

또다른 실시형태에서, 예를 들어 혼합물을 수분 내로 가열된 열 교환기를 통해 연속적으로 통과시킴으로써, 중합하고자 하는 혼합물을 230 내지 310 °C의 온도 및 5 내지 40 바의 압력이 되게 한다. 이어서, 압력 및 온도 조건을 유지하면서 생성물을 제1 반응 대역에서 처음으로 중합한다. 중합은 통상적으로 내부 부속부재를 갖는 반응 용기, 예를 들어 혼합 부재를 갖는 터볼러 반응기 중에서 수행된다. 이들은 조직화된 혼합 부재 [예, 솔저 (Sulzer) 충전물] 또는 불규칙 충전물과 같은 비조직화된 혼합 부재 [예, 라시히 (Raschig) 링, 볼 또는 팔 (Pall) 링]일 수 있다. 이 반응 대역은 반응 혼합물의 발열 중합 부위이고, 적당한 압력 및 온도 조건이 상기 언급된 이유때문에 사용되어 반응계가 단일상을 형성하게 한다. 방출되는 반응열은 반응 혼합물의 온도를 대역에 걸쳐 약 10 내지 50 °C 상승시킨다. 체류 시간은 통상적으로 0.5 내지 3 시간, 바람직하게는 1 내지 2 시간 범위 내이므로, 전환율은 85 % 이상, 바람직하게는 87 % 이상이다.

이어서, 가압된 반응 혼합물을 분리 대역에서 단일 팽창시킨다. 이 분리 대역의 압력은 통상적으로 0.1 밀리바 내지 1.5 바, 바람직하게는 10 내지 1300 밀리바 범위 내이다. 팽창으로 인하여, 반응열 또는 중합체 용융물에 미리 저장되어 있던 엔탈피를 이용하여 중합체에 여전히 존재하는 물이 플래시 증발된다. 반응 혼합물은 220 내지 300 °C, 바람직하게는 230 내지 270 °C 범위 내의 온도로 하강된다. 종래의 열 교환기 표면 상에서의 물 증발과 비교하여, 이미 언급된 바와 같이, 플래시 증발 과정 중 중합체 매트릭스로부터 열 교환기 표면 및 다른 장치 표면 상으로의 침전은 불가능하다. 유기 또는 무기 침전물로 인한 오염 (fouling)이 방지된다. 또한, 공정 중 방출된 열은 물 증발에 직접 이용되어, 추가 에너지 및 비용이 절감된다. 더욱이, 더 낮은 온도는 더 높은 분자량의 생성물 쪽으로 중축합 평형을 이동시킬 것이므로 반응 혼합물의 냉각은 바람직하다. 팽창 과정 중 방출된 수증기에는 카프롤락탐 단량체 및 카프롤락탐 올리고머와 같은 휘발성 성분도 포함된다. 칼럼 정류를 사용하여 계로부터 수증기를 제거하고 유기물을 공정에 재순환시킬 수 있다.

카프롤락탐이 단량체로서 사용될 경우 분리 대역 이후에 수득되는 폴리카프롤락탐의 분자량은 3000 내지 18,000 g/몰, 바람직하게는 6000 내지 12,000 g/몰 범위 내이다. 용융 점도는 (270 °C에서) 1 내지 200 Pa·s 범위 내이다. 분리 대역으로부터의 출구에서, 중합체 용융물은 분자량이 더 증가할 경우 후반용 대역으로 즉시 전달되거나, 또는 종래의 방식으로 직접 피스(piece)형이 된다.

2 단계 이상으로의 플래시 증발은 농축되고, 락탐-희석된 추출물 중 물 농도가 8 % 초과일 경우 특히 유리하다. 2 단계 이상으로의 플래시 증발은 반응 혼합물의 온도에 있어 단일 팽창 중 중합체 용융물 온도 미만으로의 임의 하강을 예방한다.

함수량이 8 % 초과인 농축된 추출물 및 락탐의 혼합물을 상기 언급된 바와 같이 가열하고 제1 반응 대역으로 통과시키고, 여기서 반응이 제1 반응 대역을 더 가열한다. 반응 혼합물이 단일 액상으로 존재하도록 압력을 다시 선택하는 것이 바람직하다.

그 다음, 가압된 반응 혼합물을 제1 반응 대역으로 단일 팽창시키고, 여기서 압력은 6 내지 15 바, 바람

직하게는 8 내지 12 바 범위 내이다. 중합체 중 존재하는 약간의 물은 미리 저장된 엔탈피 및 반응열을 이용하여 플래시 증발시킨다. 반응 혼합물은 약 220 내지 300 °C, 바람직하게는 230 내지 270 °C 범위 내로 냉각된다. 제1 반응 대역에서의 체류 시간은 통상적으로 10 내지 60 분, 바람직하게는 20 내지 30 분 범위 내이다. 그 다음, 가압된 혼합물을 열 교환기로 통과시켜, 수분 내에 230 내지 310 °C, 바람직하게는 240 내지 290 °C 범위 내의 온도로 가열한다. 반응 혼합물이 단일 액상으로 존재하도록 압력을 다시 조정하는 것이 바람직한다; 압력은 통상적으로 6 내지 20 바, 바람직하게는 12 내지 18 바 범위 내이다. 그 다음, 반응 혼합물을 제2 반응 대역 중에서 다시 단열 팽창시킨다. 제2 반응 대역의 압력은 10 내지 1300 밀리바 범위 내로 조정한다. 필요한 경우, 반응 혼합물의 이러한 재가열 처리 후에 플래시 증발을 반복할 수 있다. 다양한 분리 대역에서 증발된 물의 양 및 이에 따른 온도 감소는 사용되는 특정 압력에 의해 특정 방식으로 조절할 수 있다.

사용되는 약당은 예를 들어 카프롤락탐, 에난트락탐, 카프릴락탐 및 라우릴락탐 및 또한 이들의 혼합물, 바람직하게는 카프롤락탐일 수 있다.

추가로 가능한 단량체 단위는 예를 들어 총 단량체를 기준으로 0 내지 60 중량%, 바람직하게는 10 내지 50 중량%의 양의, 디카르복실산, 예를 들어 탄소 원자수 6 내지 12, 특히 탄소 원자수 6 내지 10의 알칸 디카르복실산, 예를 들어 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산 또는 세바스산, 및 또한 테레프탈산 및 이소프탈산, 디아민, 예를 들어 특히 탄소 원자수 4 내지 8의 C₄-C₁₂-알칼디아민, 예를 들어 헥사메틸렌 디아민, 테트라메틸렌디아민 또는 옥타메틸렌디아민, 또한 m-크실릴렌디아민, 비스(4-아미노페닐)메탄, 비스(4-아미노페닐)-2,2-프로판 또는 비스(4-아미노시클로헥실)메탄, 및 또한 디카르복실산과 디아민의 유리하게는 등량비 혼합물, 예를 들어 헥사메틸렌 디암모늄 아디페이트, 헥사메틸렌 디암모늄 테레프탈레이트 또는 테트라메틸렌 디암모늄 아디페이트, 바람직하게는 헥사메틸렌 디암모늄 아디페이트 및 헥사메틸렌 디암모늄 테레프탈레이트이다. 카프롤락탐, 헥사메틸렌디아민 및 또한 아디프산, 이소프탈산 및(또는) 테레프탈산으로부터 중합된 폴리카프롤락탐 및 폴리아미드는 특별히 산업적으로 중요하다.

바람직한 실시형태에서, 카프롤락탐 및 헥사메틸렌 디암모늄 아디페이트 (~ 66 염%)이 사용되고, 66 염은 수용액 형태로 사용된다. 카프롤락탐 대 66 염의 몰비는 통상적으로 99.95:0.05 내지 80:20, 바람직하게는 95:5 내지 85:15 범위 내에서 선택된다.

가능한 통상적인 첨가제 및 충전제는 총 단량체를 기준으로 0 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 1 중량% 범위의 양의 안료, 예를 들어 이산화 티탄, 이산화 규소 또는 활석, 연쇄 조절제, 예를 들어 지방족 및 방향족 카르복실산 및 디카르복실산, 예를 들어 프로피온산 또는 테레프탈산, 안정화제, 예를 들어 구리 (I) 할라이드 및 알칼리 금속 할라이드, 핵형성제, 예를 들어 규산 마그네슘 또는 질소화 붕소, 촉매, 예를 들어 아인산, 및 또한 산화방지제이다. 첨가제는 통상적으로 펠렛화 전 및 중합 전, 동안 또는 후, 바람직하게는 중합 후에 첨가한다.

그 다음, 본 발명에 따라 수득된 중합체를 종래의 방법으로 추가 가공, 예를 들어 용융 프로파일 형으로 압출하고, 이들을 수욕을 통과시켜 냉각시킨 다음 펠렛화하여 칩을 형성함으로써 종래의 방법으로 피스 형태로 만들 수 있다. 그 다음, 이 칩들을 종래의 방법으로 추출하고, 후속적으로 또는 동시에 고분자량 폴리락탐으로 전환시킬 수 있다. 추출은 예를 들어 물 또는 카프롤락탐 수용액으로 수행할 수 있다. 다른 가능성은 기체상 추출이며, 이는 EP-A 제284 968호를 참조한다. 원하는 최종 생성물 정도는 통상적으로 120 내지 350 ml/g 범위 내이다. 이는 종래의 방법으로 조정할 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 일단계 플래시 증발을 그린 본 발명의 방법의 실시형태를 도식적으로 나타낸 것이다.

도 2는 2-단계 플래시 증발을 그린 도 1의 실시형태를 도식적으로 나타낸 것이다.

도 1은 본 발명의 방법의 실시형태를 실시예로서 도식적으로 나타낸 것이다. 70 내지 85 %의 함량으로 농축된 추출물을 (1)을 통해 가열된 혼합 용기 (4)로 통과시킨다. 그 다음, 추출물을 가열된 혼합 용기 (4) 중에서 펌프 (5)로 혼합물을 재순환하면서 순수한 카프롤락탐 (2) 및 임의로는 연쇄 조절제 및 다른 첨가제 (3)과 함께 1:6의 비로 혼합한다. 그 다음, 펌프 (5')에 의해 열 교환기 (6) 및 반응 대역 (7)로 혼합물을 공급하는 동시에, 원하는 압력 5 내지 40 바를 발생시킨다. 그 다음, 열 교환기 (6)으로 220 내지 300 °C의 가열 온도를 제공한다. 반응 혼합물을 제1 반응 대역 (7) 중에서 중합한다. 여기서 압력을 조정하여 사용되는 온도에서 용액이 단일 액상으로 존재하도록 한다. 발열 중합으로 인해, 제1 반응 대역 (7)의 말엽까지 반응 혼합물의 온도가 약 20 내지 50 °C로 상승되는 동안, 반응 혼합물은 단일 액상으로 유지된다. 2 내지 7 %의 함수량은 중합을 촉매하여, 약 1 시간 후 87 % 초과 전환율에 도달된다. 그 다음, 생성된 예비중합체를 밸브 (8)를 통해 플래시 증발시켜 물을 상당 분을 방출시킨다. 이러한 단열 팽창 과정 동안, 물 1 %가 방출될 때마다 예비중합체가 약 6 내지 7 °C 냉각된다. 필요한 경우 추가 카프롤락탐 및 다른 적합한 단량체 및 각종의 첨가제를 락 게이트 (9; lock gate)를 통해 첨가시킨 후, 후축합 영역 (10) 중 대략 대기압 및 함수량 0.4 % 미만에서 중합을 통상적으로 계속한다. (8)에서 방출된 수증기를 칼럼 (11) 중에서 동반된 휘발성 유기물로부터 분리하고, (12)에서 제거한다. 유기물을 (13)에서 공정으로 복귀시킨다. 그 다음, 후축합 대역 (10)으로부터 방출된 폴리아미드를 종래의 방법으로 추가 가공할 수 있다.

도 2는 함수량이 증가된 세정수 추출물 농축물을 재순환시키는 본 발명의 방법의 실시형태를 도식적으로 나타낸 것이다. 도 1에 나타난 1-단계 대신, 2-단계 플래시 증발을 이용한다. 상기와 같이, 농축된 추출물 (1)을 가열된 용기 (4) 중에서 카프롤락탐 (2) 및 임의로는 첨가제 (3)과 혼합한다. 용기 (4) 중 함수량은 8 % 초과이다. 이는 예를 들어 덜 농축되거나 또는 증가된 세정수 추출물의 재순환으로부터 기인한 것일 수도 있다. 용기 (4) 중 혼합, 열 교환기 (6) 중 가열 및 제1 반응 대역 (7) 중 중합에 이어서 (8)에서 단열 팽창시켜 제1 분리 대역 (10')가 6 내지 15 바의 압력이 되게 한다. 펌프 (5') 및 열 교환기 (6')를 다시 230 내지 310 °C 및 6 내지 20 바의 조건으로 재설정한다. (8')에서 10 내지

1300 밀리바로 추가 단열 팽창시켜 (9)에서 추가 단량체 및(또는) 첨가제를 첨가하거나 또는 첨가하지 않고 후축합 대역 (10)에서 중합을 계속한다. 칼럼 (11) 중에서 그의 휘발성 유기물로부터 방출된 수증기를 유리하고, 이를 (13)에서 공정으로 복귀시키는 한편, (12)에서 수증기를 제거한다. 그 다음, 후축합 대역 (10)으로부터 방출된 폴리아미드를 종래의 방법으로 추가 가공할 수 있다.

하기 실시예로 본 발명의 방법을 설명한다. 달리 언급하지 않는 한, 양 및 %는 중량에 의한 것이다.

실시예

<실시예 1>

백색 안료로서 0.3 % 예비처리된 이산화 티탄을 첨가하여 생성된 비추출된 나일론 6 칩 22.5 kg/h를 역류 온수 22.5 kg/h로 추출하였다. 얻어진 10 % 농도의 수성 추출물은 카프롤락탐 단량체 약 7.5 % 및 올리고머 약 2.5 % 뿐만 아니라 이산화 티탄의 예비처리로부터 생기는 무기 화합물 (규소, 망간, 인 및 알루미늄 화합물)을 1 내지 8 ppm의 정도로 소량 포함하였다. 그 다음, 뜨거운 추출물을 108 °C에서 일단계 증발기 중에서 78 %의 유기물 및 무기물 함량으로 농축하였다. 도 1에 나타난 바와 같이, 뜨거운 용액 (1)을 가열된 혼합 용기 (4)로 3.2 kg/h의 처리량으로 펌핑하여 여기에 신선한 락탐 (2) 20 kg/h를 혼합하였다. 용액의 재순환을 펌핑함으로써 혼합을 달성하였다. 재순환 속도는 2 내지 3 m³/h이었다. 혼합 용기 (4)의 온도는 90 내지 95 °C 범위 내로, 함수량은 3.0 %로 상승되었다. 재순환 및 특히 과잉량의 락탐은 안정한 단일상 용액의 수득 및 유기 침전물의 형성 방지에 기인한다. 반응 용액을 23.2 kg/h의 처리량으로 펌프 (5')를 통해 전열면이 6 m²이고 입구 온도가 270 °C인 가열된 열 교환기 (6)으로 공급하고, 2 분 동안 260 °C까지 가열하였다. 펌프 (5')의 압력 부분을 17 바의 압력으로 조정하여 반응계의 단일상 특성을 보장하였다. 그 다음, 가열된 반응 혼합물을 자켓 (jacket) 온도가 270 °C이고, 5 mm 라시히 링이 충전된 내경 120 mm 및 길이 2500 mm의 가열된 원통형 튜브 (7)를 통해 펌핑하였다. 튜브 중 체류 시간은 1.1 h이었다. 튜브의 하류 말엽에서의 생성물 온도는 275 °C이었다. 압력 약 17 바 하의 반응 혼합물을 조절 밸브 (8)를 통해 튜브의 하류 말엽에서 연속적으로 대기압으로 탈압축하고, 가열된 원통형 분리 용기 (10)으로 통과시켰다. 공정 중 반응 혼합물을 2상으로 분리하고, 중합체 용융물의 엔탈피를 이용하여 그중에 존재하는 물을 증발시켰다. 따라서, 중합체 용융물의 온도는 260 °C로 15 °C 감소하였다. 탈압축 과정 중 방출된 증기는 6 개의 이론판을 갖는 충전된 정류 칼럼 (11)을 통해 통과시켰다. 수증기 (12)를 계 오버헤드로부터 제거하는 한편, 카프롤락탐 단량체 및 올리고머를 바닥 생성물 (13)으로서 제거하고 분리기 (10)으로 복귀시켰다. 오버헤드 수증기 (12)는 카프롤락탐을 0.1 % 미만 포함하였다. 예비처리된 이산화 티탄을 백색 안료 농축물로서 락 게이트 (9)를 통해 교반된 분리 용기 (10) 중의 나일론 6에 첨가하고, 균일하게 혼합하였다. 후처리 대역으로도 기능하는 분리 용기 (10) 중에서 10 h의 체류 시간 후, 중합체를 후반응기의 기저로부터 금형을 통해 수욕으로 용융 펌프를 사용하여 용융 프로파일의 형태로 연속적으로 펌핑하여, 이를 수욕 중에서 고형화하고 펠렛화하였다.

이렇게 제조된 중합체는 (25 °C에서 96 중량% 농도 황산 중의 0.5 중량% 농도 용액으로써 측정) 점도수가 115 mℓ/g이고, 저분자량 함량이 11 %이었다. 이산화 티탄 함량은 0.3 %이었다. 후속적으로 중합체를 역류 온수로 추출한 후 건조하고, 점도수 130 mℓ/g에 도달할 때까지 조질화하였다.

추출 단계에서 생성된 희석된 추출수를 상기 언급된 방법으로 농축하고, 중합 단계로 복귀시켰다.

<실시예 2>

백색 안료로서 예비처리된 이산화 티탄 0.3 %를 첨가하여 생성된 비추출된 나일론 6 칩 22.5 kg/h를 역류 온수 22.5 kg/h로 추출하였다. 얻어진 10 % 농도의 수성 추출물은 카프롤락탐 단량체 약 7.5 % 및 올리고머 약 2.5 % 뿐만 아니라 이산화 티탄의 예비처리로부터 생기는 무기 화합물 (규소, 망간, 인 및 알루미늄 화합물)을 소량 포함하였다. 그 다음, 뜨거운 추출물을 109 °C에서 일단계 증발기 중에서 84 %의 유기물 및 무기물 함량으로 농축하였다. 뜨거운 용액 (1)을 가열된 혼합 용기 (4)로 4.4 kg/h의 처리량으로 펌핑하여 여기에 추가의 신선한 락탐 (2) 18.8 kg/h를 혼합하였다. 용액의 재순환을 펌핑함으로써 혼합을 달성하였다. 재순환 속도는 2 내지 3 m³/h이었다. 혼합 용기 (4)의 온도는 90 내지 95 °C 범위 내로, 함수량은 3.0 %로 상승되었다. 재순환 및 특히 과잉량의 락탐은 안정한 단일상 용액의 수득 및 유기 침전물의 형성 방지에 기인한다. 반응 용액을 23.2 kg/h의 처리량으로 펌프 (5')를 통해 전열면이 6 m²이고 입구 온도가 270 °C인 가열된 열 교환기 (6)으로 공급하고, 2 분 동안 260 °C까지 가열하였다. 펌프 (5')의 압력 부분을 17 바의 압력으로 조정하여 반응계의 단일상 특성을 보장하였다. 그 다음, 가열된 반응 혼합물을 자켓 (jacket) 온도가 270 °C이고, 5 mm 라시히 링이 충전된 내경 120 mm 및 길이 2500 mm의 가열된 원통형 튜브 (7)를 통해 펌핑하였다. 튜브 중 체류 시간은 1.1 h이었다. 튜브의 하류 말엽에서의 생성물 온도는 275 °C이었다. 압력 약 17 바 하의 반응 혼합물을 조절 밸브 (8)를 통해 튜브의 하류 말엽에서 연속적으로 대기압으로 탈압축하고, 가열된 원통형 분리 용기 (10)으로 통과시켰다. 공정 중 반응 혼합물을 2상으로 분리하고, 중합체 용융물의 엔탈피를 이용하여 그중에 존재하는 물을 증발시켰다. 따라서, 중합체 용융물의 온도는 261 °C로 14 °C 감소하였다. 탈압축 과정 중 방출된 증기는 6 개의 이론판을 갖는 충전된 정류 칼럼 (11)을 통해 통과시켰다. 수증기 (12)를 계 오버헤드로부터 제거하는 한편, 카프롤락탐 단량체 및 올리고머를 바닥 생성물 (13)으로서 제거하고 분리기 (10)으로 복귀시켰다. 오버헤드 수증기 (12)는 카프롤락탐을 0.1 % 미만 포함하였다. 예비처리된 이산화 티탄을 백색 안료 농축물로서 락 게이트 (9)를 통해 교반된 분리 용기 (10) 중의 나일론 6에 첨가하고, 균일하게 혼합하였다. 후처리 대역으로도 기능하는 분리 용기 (10) 중에서 10 h의 체류 시간 후, 중합체를 후반응기의 기저로부터 금형을 통해 수욕으로 용융 펌프를 사용하여 용융 프로파일의 형태로 연속적으로 펌핑하여, 이를 수욕 중에서 고형화하고 펠렛화하였다.

이렇게 제조된 중합체는 (25 °C에서 96 중량% 농도 황산 중의 0.5 중량% 농도 용액으로써 측정) 점도수가 117 mℓ/g이고, 저분자량 함량이 10.8 %이었다. 이산화 티탄 함량은 0.3 %이었다. 후속적으로 중

합체를 역류 온수로 추출한 후 건조하고, 점도수 127 mℓ/g에 도달할 때까지 조질화하였다.

추출 단계에서 생성된 희석된 추출수를 상기 언급된 방법으로 농축하고, 중합 단계로 복귀시켰다.

실시에 1 및 2에 설명된 방법을 12 주 동안 농축된 추출물의 중합 평균수가 약 50 주기에 상응하는 폐쇄된 루프로 연속적으로 실시하였다. 이 기간 전체에 걸친 공정 중, 특히 열 교환기 표면 상에 어떠한 유기물 또는 무기물도 침전되는 것이 관찰되지 않았다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

- 폴리아미드의 추출로부터의 세정수 추출물을 85 중량% 이하의 추출가능한 함유물로 농축하는 단계,
- 얻어진 농축물의 함수율을 신선한 락탐을 첨가함으로써 0.5 내지 13 중량%로 조정하는 단계,
- 얻어진 혼합물을 폴리아미드-형성 조건하에서 중합하는 단계, 및
- 중합하는 동안 1회 이상 단열 팽창시켜 함수율을 감소시키는 단계

를 포함하는, 추가 단량체 및 종래의 첨가제 및 충전제의 존재 또는 부재하에 1종 이상의 락탐, 특히 카프롤락탐으로부터 폴리아미드를 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 세정수 추출물이 70 내지 85 중량%의 추출가능한 함유물로 농축되는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 세정수 추출물이 착색된 폴리아미드의 추출로부터 생성되는 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 b)에 첨가된 신선한 락탐의 일부가 상기 농축 전에 첨가되는 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 b)에서 함수량이 0.5 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.8 내지 7 중량%, 특히 2 내지 4 중량%로 조정되는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 단계 c)에서 혼합물을 230 내지 310 °C 범위 내의 온도 및 5 내지 40 바 범위 내의 압력이 되게 한 후, 단열 팽창을 1회 이상 수행하고, 상기 팽창 후 수득된 생성물을 하나 이상의 반응 대역에서 후중합시키는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 팽창 후 수득된 생성물을 제1 반응 대역 중 230 내지 310 °C 범위 내의 온도 및 5 내지 40 바 범위 내의 압력에서 추가 중합시킨 후, 또 다시 단열 팽창시키고 최종적으로 제2 반응 대역 중에서 후중합시키는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 단계 b)에서 수득된 혼합물을 제1 반응 대역 중 230 내지 310 °C 범위 내의 온도 및 5 내지 40 바 범위 내의 압력에서 중합시킨 후, 단열 팽창시키고, 추가 반응 대역 중에서 후중합시키는 방법.

청구항 9

제6항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 단열 팽창이 0.1 밀리바 내지 1.5 바 내의 압력에서 수행되는 방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 단계 b)에서 수득된 혼합물을 제1 반응 대역 중 230 내지 310 °C 범위 내의 온도 및 5 내지 40 바 범위 내의 압력에서 중합시킨 후, 6 내지 15 바 범위 내의 압력으로 단열 팽창시키고, 팽창된 생성물을 다시 230 내지 310 °C 범위 내의 온도 및 5 내지 40 바 범위 내의 압력이 되게 한 후, 0.1 밀리바 내지 1.5 바 범위 내의 압력으로 추가 단열 팽창시키고, 최종적으로 후중합시키는 방법.

청구항 11

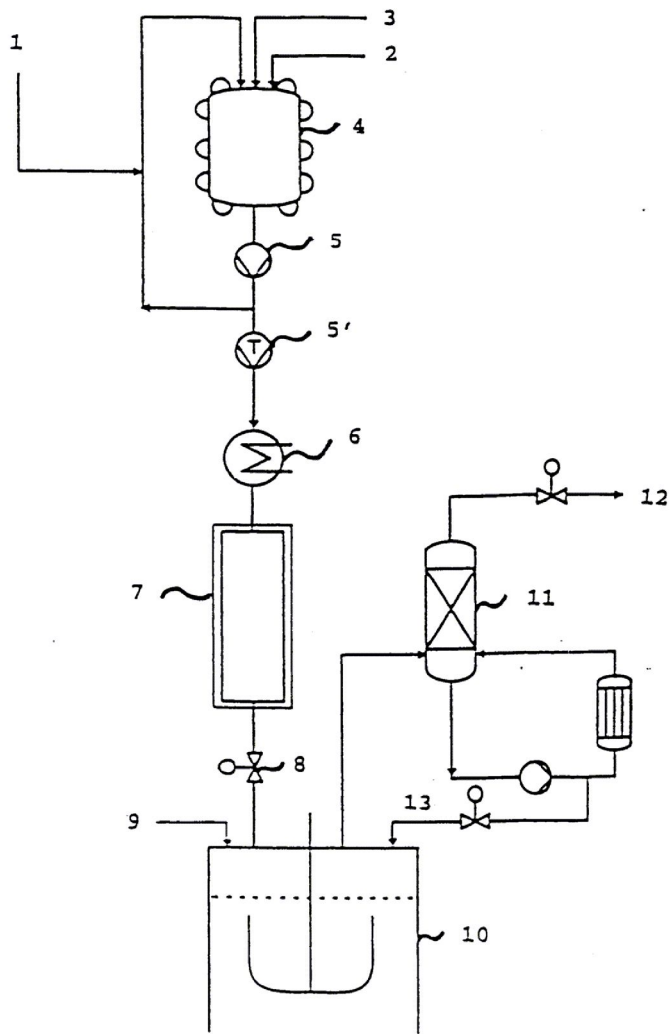
제6항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 후중합이 이전의 중합보다 5 내지 20 °C 더 낮은 온도, 특히 260 내지 270 °C에서 수행되는 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 사용된 락탐이 카프롤락탐인 방법.

도면

도면1



도면2

