



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I545146 B

(45) 公告日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 11 日

(21) 申請案號：101122392

(22) 申請日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 22 日

(51) Int. Cl. : C08G69/28 (2006.01)

(71) 申請人：東麗股份有限公司 (日本) TORAY INDUSTRIES, INC. (JP)

日本

(72) 發明人：石丸拓 ISHIMARU, TAKU (JP)；赤池克美 AKAIKE, KATSUMI (JP)；菊野太輔 KIKUNO, DAISUKE (JP)；青木智之 AOKI, TOMOYUKI (JP)；野田稔 NODA, MINORU (JP)；津田康紀 TSUDA, YASUNORI (JP)

(74) 代理人：賴經臣；宿希成

(56) 參考文獻：

CN 102186903A

CN 102947392A

JP 2010-53359A

JP 4877433B1

審查人員：楊艾琪

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：1 共 28 頁

(54) 名稱

聚醯胺之製造方法

(57) 摘要

為使預聚物的吐出呈安定化，俾連續製造品質安定的聚醯胺，本發明的聚醯胺之製造方法係包括有：(i)將含有由二羧酸與二胺所構成之鹽的聚醯胺前驅體，利用預聚槽於加壓下施行縮聚，而獲得預聚物的步驟；以及(ii)將上述預聚物利用擠出機施行高聚合度化的步驟；其中，將依上述步驟(i)所獲得之熔融狀態的上述預聚物，利用泵，從上述預聚槽，經由在該泵下游側所設置的次級側配管，供應給低壓的上述擠出機時，依上述次級側配管的長度  $L[\text{cm}]$ 、與利用上述泵進行預聚物之吐出線速度  $v[\text{cm/s}]$  間的關係，成為  $0.1[\text{s}] \leq L/v < 10[\text{s}]$  的方式供應上述預聚物。

指定代表圖：

圖 1

符號簡單說明：

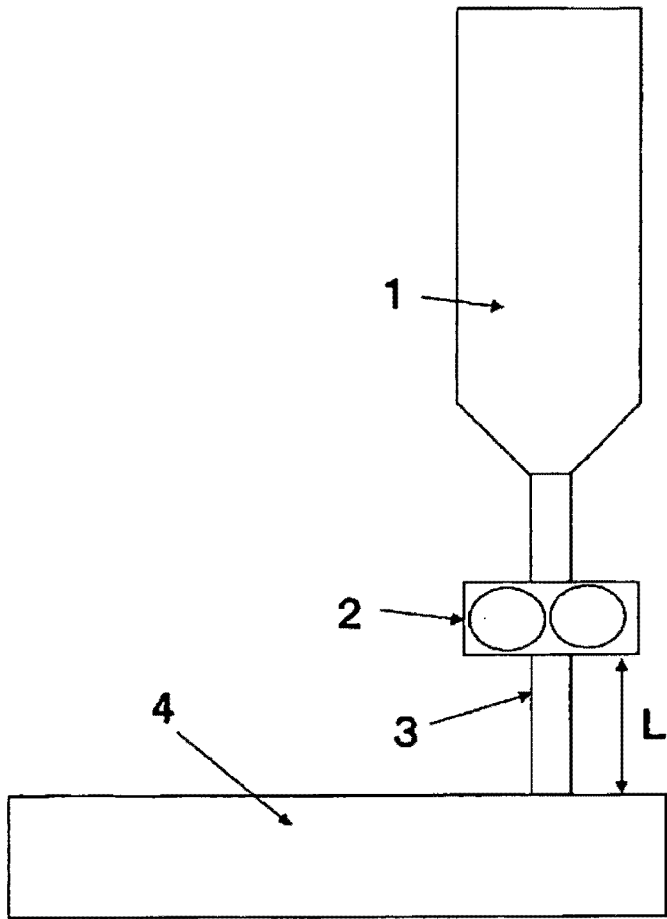
1 . . . 預聚槽

2 . . . 定量泵

3 . . . 泵次級側配管

4 . . . 擠出機

L . . . 泵次級側配管長



# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101122392

※申請日：101/06/22

※IPC分類：C08G 67/58 (2006.01)

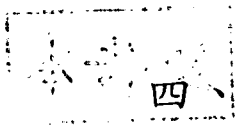
## 一、發明名稱：(中文/英文)

聚醯胺之製造方法

## 二、中文發明摘要：

為使預聚物的吐出呈安定化，俾連續製造品質安定的聚醯胺，本發明的聚醯胺之製造方法係包括有：(i)將含有由二羧酸與二胺所構成之鹽的聚醯胺前驅體，利用預聚槽於加壓下施行縮聚，而獲得預聚物的步驟；以及(ii)將上述預聚物利用擠出機施行高聚合度化的步驟；其中，將依上述步驟(i)所獲得之熔融狀態的上述預聚物，利用泵，從上述預聚槽，經由在該泵下游側所設置的次級側配管，供應給低壓的上述擠出機時，依上述次級側配管的長度  $L[\text{cm}]$ 、與利用上述泵進行預聚物之吐出線速度  $v[\text{cm/s}]$  間的關係，成為  $0.1[\text{s}] \leq L/v < 10[\text{s}]$  的方式供應上述預聚物。

## 三、英文發明摘要：



#### 四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 ( 1 ) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- |   |         |
|---|---------|
| 1 | 預聚槽     |
| 2 | 定量泵     |
| 3 | 泵次級側配管  |
| 4 | 擠出機     |
| L | 泵次級側配管長 |

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於由二羧酸與二胺連續地製造聚醯胺的方法。更詳言之，係關於從二羧酸與二胺聚合成聚醯胺預聚物，接著再將該聚醯胺預聚物利用擠出機施行連續高聚合度化的聚醯胺之連續製造方法。

### 【先前技術】

以尼龍 66 所代表的聚醯胺，活用其優異的特性，廣泛使用於衣料用、工業用纖維等，汽車領域、電氣・電子領域、以及薄膜與單絲般之擠出成形品等方面。近年，更要求能承受在高溫環境下之使用的極薄板成形品之材料，例如在以汽車用途、連接器用途為中心的用途方面，對以二羧酸為主的芳香族二羧酸所構成聚醯胺之需求正逐漸增加。又，對於尼龍 410、尼龍 610 等生質聚醯胺亦預期需求正增加中。

一般而言，由二羧酸與二胺所構成的聚醯胺，係經由如下述製程進行製造。

首先，使二羧酸與二胺在水中進行反應，而製作屬於聚醯胺原料的鹽水溶液。接著，加熱該鹽水溶液而使水分蒸發，濃縮為規定濃度，獲得低次縮合物(預聚物)與水的混合液。然後，通常將該混合液移送入批次式反應器中，更進一步施行加熱，而進行聚合，且使經濃縮後所殘存的水及因聚合而生成的縮合水進行蒸發，獲得聚醯胺。

但是，如上述的方法，因為使預聚物與水的混合液在高溫條件下長期滯留，因而容易凝膠化，結果容易導致所獲得之聚醯胺的品質劣化。所以，已揭示有依固相狀態取出低次縮合物，再依熔融狀態施行混練而形成預聚物，接著再依固相狀態使其進行聚合的製造方法(例如參照專利文獻 1)。然而，組合此種熔融聚合與固相聚合的批次製程，有設備繁雜、維護方面不便的問題。

所以，揭示有使用擠出機連續地聚合成聚醯胺的製造方法(例如參照專利文獻 2)。

[先行技術文獻]

[專利文獻]

專利文獻 1：日本專利特開昭 61-228022 號公報

專利文獻 2：日本專利特開 2010-53359 號公報

### 【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

上述專利文獻 2 所揭示的製造方法，係將高溫・高壓下的預聚物，從預聚槽供應給常壓以下的擠出機。此時，因壓力下降造成預聚物中的水分蒸發，並伴隨著溫度降低，而成為預聚物容易析出之狀態。又，泵的構造係為了使吐出穩定，故一般使吐出口徑小於吸入口徑，此外，連接於吐出口下游側的泵次級側配管之直徑，通常大多與泵的吐出口徑相同。所以，連接於泵下游側的泵次級側配管，因為其直徑小於泵

吸入口徑，故因預聚物析出而配管其中一部分阻塞，預聚物的吐出不穩定，在泵次級側配管內容易發生異常滯留。因此，預聚物在泵次級側配管所受到的熱量產生差異，造成聚醯胺的品質不穩定的問題發生。

本發明係提供一種使預聚物的吐出安定化，可連續製造品質安定之聚醯胺的方法。

(解決問題之手段)

● 供解決上述問題的本發明係採用下述任一構成。

(1)一種聚醯胺之製造方法，係包括有：(i)將含有由二羧酸與二胺所構成之鹽的聚醯胺前驅體，利用預聚槽於加壓下施行縮聚，而獲得預聚物的步驟；以及(ii)將上述預聚物利用擠出機施行高聚合度化的步驟；

● 將依上述步驟(i)獲得之熔融狀態的上述預聚物，利用泵，從上述預聚槽，經由在該泵下游側所設置的次級側配管，供應給低壓的上述擠出機時，依上述次級側配管的長度  $L[\text{cm}]$ 、與利用上述泵進行預聚物之吐出線速度  $v[\text{cm/s}]$  間的關係，成為  $0.1[\text{s}] \leq L/v < 10[\text{s}]$  的方式供應上述預聚物。

(2)如上述(1)所記載的聚醯胺之製造方法，其中，上述預聚槽的壓力( $P1$ )、與上述擠出機的壓力( $P2$ )之差  $\Delta P$  係設為  $0.3\text{MPa} \leq \Delta P < 10\text{MPa}$ 。

(3)如上述(1)或(2)所記載的聚醯胺之製造方法，其中，包括有：藉由將二羧酸與二胺施行加熱溶解，而獲得水分量

30 質量%以下之上述聚醯胺前驅體的步驟。

(4)如上述(3)所記載的聚醯胺之製造方法，其中，上述加熱溶解係在密閉下，依 200°C 以下的溫度實施。

(5)如上述(1)~(4)中任一項所記載的聚醯胺之製造方法，其中，上述聚醯胺前驅體係暫時儲存於經依 200°C 以下的溫度加熱過之緩衝槽中，再從該緩衝槽連續供應給上述預聚槽。

(6)一種聚醯胺製造裝置，係包括有：預聚槽，係將含有由二羧酸與二胺所構成鹽的聚醯胺前驅體，在加壓下施行縮聚而獲得預聚物；擠出機，係將上述預聚物施行高聚合度化；與泵，係將由上述預聚槽所獲得之熔融狀態的上述預聚物，從上述預聚槽供應給低壓的上述擠出機；在上述泵與上述擠出機之間所設置次級側配管的配管長  $L[\text{cm}]$ 、與利用上述泵進行的預聚物吐出線速度  $v[\text{cm/s}]$  間之關係，係  $0.1[\text{s}] \leq L/v < 10[\text{s}]$ 。

(發明效果)

根據本發明的方法，因為可抑制於泵次級側配管發生預聚物析出、配管阻塞，因而可從預聚槽將預聚物穩定地供應給擠出機，相較於習知，可降低聚醯胺的品質變動。

### 【實施方式】

以下，針對本發明聚醯胺之製造方法的一實施形態進行詳細說明。

在製造聚醯胺時係準備例如聚醯胺前驅體。此處所謂



「聚醯胺前驅體」，係指供應給後述預聚槽者，至少含有二羧酸與二胺的鹽。在聚醯胺前驅體中，視需要亦可更進一步含有水、後述的聚合度調節劑或聚合觸媒等添加劑。又，聚醯胺前驅體亦可含有相對黏度  $\eta_r$  在 1.3 以下、較佳 1.1 以下左右的二羧酸與二胺之聚合體。

在製造聚醯胺前驅體時，原料係使用二羧酸、二胺、及視需要的水與添加劑。將該等予以混合並施行加熱處理，而溶解原料，藉由使鹽反應或部分縮聚反應發生，形成聚醯胺前驅體。以下，將該等二羧酸、二胺、及視需要所使用的水與添加劑的混合物之於施行加熱處理前者，稱「原料」。

本發明中，二羧酸與二胺係只要能形成構成聚醯胺的醯胺單元者即可。

二羧酸較佳係碳數 2~18 者，可舉例如：己二酸、癸二酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、十四烷二酸、十五烷二酸、十八烷二酸、對酞酸、異酞酸、萘二羧酸等。亦可使用該等之 2 種以上。二羧酸較佳係己二酸、癸二酸、對酞酸及異酞酸，更佳係己二酸、癸二酸、對酞酸。

二胺較佳係碳數 4~14 者，可舉例如：己二胺(1,6-二胺基己烷)、1,4-二胺基丁烷、1,5-二胺基戊烷、1,7-二胺基庚烷、1,8-二胺基辛烷、1,9-二胺基壬烷、1,10-二胺基癸烷、1,11-二胺基十一烷、1,12-二胺基十二烷、1,13-二胺基十三烷、

1,14-二胺基十四烷等。亦可使用該等 2 種以上。上述之中，較佳係己二胺、1,4-二胺基丁烷及戊二胺，更佳係己二胺及 1,4-二胺基丁烷。

二羧酸與二胺的較佳組合可舉例如：(i)對酞酸與己二酸及己二胺、(ii)異酞酸與己二酸及己二胺、(iii)癸二酸與己二胺、(iv)癸二酸與 1,4-二胺基丁烷等。

在製造聚醯胺前驅體時，較佳係聚醯胺前驅體的水分量成為 30 質量%以下。此處所謂「水分量」係指包括二羧酸、二胺、水及視需要所使用添加劑在內的總聚醯胺前驅體中之水的質量%。若聚醯胺前驅體的水分量超過 30 質量%，則當使用該聚醯胺前驅體製造聚醯胺時，能量效率降低。因而，聚醯胺前驅體的水量最好儘可能地降低。另一方面，從將聚醯胺前驅體依更低溫度施行加熱溶解，且能抑制不需要之聚合反應的觀點而言，聚醯胺前驅體中的水分量較佳係 10 質量%以上、更佳係 15 質量%以上、特佳係 20 質量%以上。

在聚醯胺前驅體的製造時，原料的加熱溶解較佳係在密閉下，依 200°C 以下的溫度實施。此處所謂「密閉下」係指水蒸氣等氣體不與系統外進行出入的系統。例如在連續製造聚醯胺前驅體的情況，只要防止水蒸氣等氣體餽出或流入於系統外即可，仍可進行原料對系統內的供給、及所獲得之聚醯胺前驅體取出於系統外。藉由將原料的加熱溶解在密閉下實

施，可抑制水流出於系統外，而可抑制加熱溶解中的聚合反應，藉此可提高聚醯胺前驅體的供應安定性。又，若加熱溫度超過 200°C，則所獲得之聚醯胺前驅體的平均聚合度提高，有聚醯胺前驅體的供應安定性降低之情況。加熱溫度更佳係 190°C 以下。例如在密閉條件下，將加熱溶解時的加熱溫度設為 180°C 時，所獲得之聚醯胺前驅體的平均聚合度通常均未滿 1。在平均聚合度未滿 1 的範圍內，聚醯胺前驅體可長時間安定地連續供應。此處所謂「平均聚合度」係指 1 分子中的二羧酸與二胺之鍵結數之平均值。

上述原料在加熱溶解時的壓力，為了防止原料的聚合抑制，較佳係設為常壓以上。加熱溶解時的壓力係指此時的溶解槽內之壓力，在密閉系統中，係由包括水的上述原料呈現溶解平衡時的水蒸氣壓所決定。所以，該壓力可依照例如聚醯胺前驅體的原料中所含之水量及加熱溫度而適當調整。又，視需要亦可更進一步利用氮等惰性氣體施行加壓。

將上述原料施行加熱溶解的裝置並無特別的限制，可使用習知公知具備有加熱裝置的批次式或連續式反應鍋。為了在加熱溶解中可攪拌原料，最好具有攪拌機。

再者，加熱溶解上述原料時，在防止因氧所造成之著色與劣化之目的下，最好在開始加熱前，從原料槽或加熱裝置等將氧予以去除。去除氧的方法並無特別的限制，可例如利用批次式形成真空再利用氮等惰性氣體進行取代的方法，或吹

送氮等惰性氣體的方法等公知方法將氧予以去除。

其次，針對從依上述方法所獲得之聚醯胺前驅體，連續製造聚醯胺的方法進行說明。該方法係使用例如圖 1 所示之聚合裝置，藉由利用預聚槽 1 連續地聚合聚醯胺前驅體，而獲得聚醯胺預聚物(以下稱「預聚物」)，再將該預聚物更進一步利用擠出機 4 施行連續高聚合度化，便獲得聚醯胺。

為了連續獲得預聚物，較佳係將聚醯胺前驅體連續地供應給預聚槽。當使用批次式加熱裝置對聚醯胺前驅體的原料施行加熱溶解時，最好在該批次式加熱溶解裝置與預聚槽 1 之間設置緩衝槽。另外，以下針對設置緩衝槽的態樣進行詳細說明。

經加熱溶解而獲得的聚醯胺前驅體，被送往位於加熱溶解裝置下游側的緩衝槽。將聚醯胺前驅體從加熱溶解裝置送至緩衝槽的方法並無特別的限制，可舉例如自習知起便屬公知之利用泵進行的送液方法；或藉由將加熱溶解裝置與緩衝槽保持呈均壓，利用自重進行輸送的方法等。被送至緩衝槽的聚醯胺前驅體，在被供應給位於較緩衝槽更靠下游側的預聚槽之前，係滯留於該緩衝槽內。所以，較佳係將緩衝槽的溫度設為 200°C 以下。若緩衝槽的溫度在 200°C 以下，可抑制滯留中的聚合反應進行，提高並維持聚醯胺前驅體的供應安定性。另一方面，為了抑制聚醯胺前驅體的析出，緩衝槽的溫度較佳係 100°C 以上、更佳係 110°C 以上。

緩衝槽的壓力係使聚醯胺前驅體滯留時的緩衝槽內之壓力，主要係依照聚醯胺前驅體中的水量及緩衝槽的溫度而決定。所以，該壓力係例如可依照聚醯胺前驅體中所含的水量及緩衝槽的溫度而適當調整。又，視需要亦可更進一步利用氮等惰性氣體施行加壓。

在緩衝槽中所滯留的聚醯胺前驅體係使用能定量供應的泵，連續供應給位於緩衝槽下游的預聚槽 1。聚醯胺前驅體係在預聚槽 1 內部連續聚合而成為預聚物。此處所謂「預聚物」係指利用聚醯胺前驅體的聚合反應而獲得者，包含有寡聚物、未反應單體、水、及利用聚合反應而生成之縮合水的混合物。

此處所獲得之預聚物的相對黏度( $\eta_r$ )通常係 1.1~2.0。其中，為了在下一步驟中施行高聚合度化，預聚物的相對黏度較佳係 1.3 以上、更佳係 1.4 以上。另一方面，為了抑制因異常滯留而導致預聚槽內生成凝膠化物，預聚物的相對黏度較佳係 1.9 以下、更佳係 1.8 以下。此處，預聚物的相對黏度( $\eta_r$ )係依照 JIS K6810(1994)，將試料依 0.01g/ml 濃度溶解於 98%硫酸中，再於 25°C 中使用奧士瓦式黏度計(Ostwald Viscometer)進行測定的值。

另外，製造預聚物時的聚醯胺前驅體，可為使原料在密閉下加熱溶解者，亦可為從原料中使水分蒸發而濃縮者。

製造預聚物時的反應溫度(預聚槽 1 的內部溫度)通常係

260~320°C。為了縮短反應時間，反應溫度較佳係 270°C 以上、更佳係 280°C 以上。另一方面，為了抑制熱分解、凝膠化物生成，反應溫度較佳係 310°C 以下、更佳係 300°C 以下。

製造預聚物時的壓力(預聚槽 1 的內部壓力)通常係依保持 0~4MPa-G、較佳 0.3~3.5MPa-G 的狀態進行操作。此處，壓力單位的「MPa-G」係指以大氣壓為基準(零)而表示的壓力(錶壓)，表示絕對壓力與大氣壓的壓力差[MPa]。從聚醯胺前驅體的供應精度與設備費用之觀點而言，壓力越低越佳。

製造預聚物時的反應時間通常係 10~120 分鐘。為了使下一步驟中的高聚合度化、組成調整較為容易，反應時間較佳係 30 分鐘以上。另一方面，為了抑制熱分解與凝膠化物的生成、及異常滯留，反應時間較佳係 100 分鐘以下。

預聚槽 1 並無特別的限制，為了不引發不必要的對流，最好使用呈直立式圓筒狀、且內部利用多孔板等施行隔間的預聚槽。在預聚槽 1 中，為了在壓力調整時二胺不致與水一起餾出而使組成比偏離，可在預聚槽上部設置精餾塔等，防止二胺的餾出。

預聚物的製造中，為了使聚合度調節較為容易，添加聚合度調節劑係屬有效，可將該聚合度調節劑在聚醯胺前驅體製造時添加於加熱溶解裝置中。聚合度調節劑可舉例如有機酸及/或有機鹽基等，亦可使用該等之 2 種以上。有機酸較佳係例如：苯甲酸、醋酸、硬脂酸等，更佳係苯甲酸。又，有

機鹽基較佳係碳數 4~14 的脂肪族二胺。聚合度調節劑的添加量係相對於屬於原料的二羧酸及二胺之合計莫耳數，較佳為 0~0.1 倍莫耳、更佳為 0.0001~0.05 倍莫耳。

預聚物的製造中，亦可使用磷酸觸媒。磷酸觸媒可在聚醯胺前驅體製造時添加於加熱溶解裝置中，亦可添加於預聚槽中。磷酸觸媒係具有聚合反應之觸媒機能者。

磷酸觸媒具體可舉例如：磷酸、磷酸鹽、連二磷酸鹽、酸性磷酸酯、磷酸酯、亞磷酸酯等，亦可使用該等 2 種以上。

若例示連二磷酸鹽，可舉例如：連二磷酸鈉、連二磷酸鎂、連二磷酸鉀、連二磷酸鈣、連二磷酸釩、連二磷酸錳、連二磷酸鎳、連二磷酸鈷等。

若例示酸性磷酸酯，可舉例如：單甲基磷酸酯、二甲基磷酸酯、單乙基磷酸酯、二乙基磷酸酯、丙基磷酸酯、異丙基磷酸酯、二丙基磷酸酯、二異丙基磷酸酯、丁基磷酸酯、異丁基磷酸酯、二丁基磷酸酯、二異丁基磷酸酯、單苯基磷酸酯、二苯基磷酸酯等。

若例示磷酸酯，可舉例如：磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三正丙酯、磷酸三異丙酯、磷酸三正丁酯、磷酸三異丁酯、磷酸三苯酯、磷酸三正己酯、磷酸三正辛酯、磷酸三(2-乙基己基)酯、磷酸十三烷基酯等。

該等之中，較佳者係連二磷酸鹽、更佳者係連二磷酸鈉。

於添加磷酸觸媒的情況，添加量係相對於預聚物 100 質量

份，較佳為 0.001~5 質量份、更佳為 0.01~1 質量份。

在預聚槽 1 中所獲得之預聚物，係利用定量泵 2，經由連接於該泵吐出口的泵次級側配管 3，供應給擠出機 4。此時，本發明中，依泵次級側配管 3 的配管長(以下稱「 $L[\text{cm}]$ 」)、與預聚物吐出線速度(以下稱「 $v[\text{cm/s}]$ 」)間之關係，成為  $0.1[\text{s}] \leq L/v < 10[\text{s}]$  的方式供應預聚物。較佳係  $0.1[\text{s}] \leq L/v < 8[\text{s}]$ 、更佳係  $0.1[\text{s}] \leq L/v < 5[\text{s}]$ 。預聚物係因在泵次級側配管 3 中的壓力急遽下降而使水分蒸發、及因蒸發潛熱造成的溫度降低而容易析出、固化。若預聚物出現析出、固化，則導致泵次級側配管其中一部分出現阻塞、吐出不安定。所以，藉由將  $L$  與  $v$  設為上述關係，縮短受到溫度降低影響的時間，可抑制在泵次級側配管中因預聚物析出造成的阻塞。藉此，因為預聚物的吐出安定，且該配管所受到的熱經歷亦安定，因而可達到最終獲得之聚醯胺的物性安定化。

另外，此處所謂「泵次級側配管 3」並未包含泵內部及泵所附帶泵套的流路，而是指較泵及泵套更靠下游側且直到擠出機的配管。

再者，所謂「預聚物吐出線速度 $[\text{s}]$ 」係指利用泵 2 進行的預聚物吐出量  $Q[\text{cm}^3/\text{s}]$ ，除以泵吐出口截面積  $S[\text{cm}^2]$  的值 ( $Q/S$ )。

本發明中，製造預聚物的預聚槽並無特別的限制，在其下游側所設置的擠出機最好具有自我清潔性的雙螺桿擠出機。



連續供應給擠出機 4 的預聚物通常依最終所獲得之聚醯胺的熔點+5~+40°C 範圍、較佳係熔點+10~+40°C 範圍施行熔融混練，結果利用聚合反應而成為聚醯胺。為了提高聚合反應速度，該溫度較佳係熔點+5°C 以上。又，為了防止熱分解、凝膠化物生成，溫度較佳係熔點+40°C 以下。此處所謂「聚醯胺的熔點」係指依照 DSC 法，依升溫速度 20°C/分所測得之熔解曲線，表示該熔解曲線最大值時的溫度。

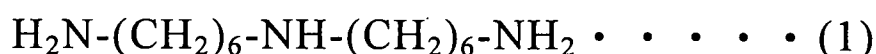
● 對擠出機 4 連續供應含有水的預聚物。所以，較佳係水從在擠出機的供應口附近所設置之後排氣口或第 1 排氣口連續地被去除。藉此可利用安定的聚合反應，輕易地獲得高聚合度化的聚醯胺。又，除了上述之外，最好設置至少 1 個以上的排氣口，將因預聚物的聚合反應而生成的水、與極少量的未反應單體等排出於系統外。依此可促進聚合反應，可輕易地製造高聚合度化的聚醯胺。另外，排氣口中的排氣通常最好使用納希泵(Nash pump)等公知的減壓・真空裝置，在減壓下實施，但壓力並無特別的限制，亦可在常壓下實施。

● 本發明中，預聚槽 1 的壓力(P1)與擠出機 4 的壓力(P2)間之差( $\Delta P=P1-P2$ )，較佳係 0.3MPa 以上、且未滿 10MPa。當預聚槽 1 與擠出機 4 的壓力差達 0.3Mpa 以上，則因為由泵次級側配管的阻塞所造成之吐出安定性惡化、及伴隨品質變動容易變大，所以本發明所造成的效果更加明顯。另一方面，當預聚槽 1 與擠出機 4 的壓力差未滿 10MPa，則可降

低因壓力降低所造成的預聚物中之水分蒸發量、以及減輕伴隨的蒸發潛熱所造成之溫度降低。所以，可減輕因預聚物的水分量減少與溫度降低，而造成之配管內的預聚物析出及伴隨的配管阻塞。該壓力差  $\Delta P$  更佳係 0.3MPa 以上且未滿 5MPa。

本發明中，在擠出機內 4 中的聚合物滯留時間並無特別的限定。然而，為了進行聚合至成為聚醯胺的充分黏度、且抑制因長時間滯留所造成的熱劣化與熱分解，較佳係 1~10 分鐘、更佳係 1~5 分鐘。

本發明中，藉由定量測定因二胺的副反應所生成、成為聚醯胺凝膠化要因的二級胺，可評價最終所獲得之聚醯胺的凝膠化程度。例如在屬於二胺成分為己二胺之聚醯胺 66、聚醯胺 610 等聚醯胺的情況，利用己二胺的二級化，生成下述結構式(1)：



所示之雙六亞甲基三胺(以下稱「三胺」)，藉由該三胺與二羧酸成分進行反應，聚合物主鏈發生 3 分支化。

再者，在預聚物製造步驟、預聚物的高聚合度化步驟等任意步驟中，視需要亦可添加：觸媒、耐熱安定劑、耐候性安定劑、抗氧化劑、可塑劑、脫模劑、滑劑、結晶核劑、顏料、染料、其他的聚合體等。

依照本發明的製造方法所獲得聚醯胺，因為可從預聚槽將

預聚物安定地供應給擠出機，因而相較於習知，品質的變動較少。所以，可提升成形時的操作性，可減少成形品中的未熔融物。成形方法並無特別的限制，可利用例如：射出成形、擠出成形、吹入成形、壓制成形等公知成形方法。此處所謂的「成形品」係除了利用射出成形等所成形的成形品之外，尚涵蓋纖維、薄膜、薄片、管、單絲等賦形物。

#### [實施例]

以下列舉實施例針對本發明進行具體的說明。另外，實施例及比較例所記載的特性評價方法如下。

##### (1)相對黏度( $\eta_r$ )

依照 JIS K6810(1994)，將試料依 0.01g/ml 濃度溶解於 98% 硫酸中，再於 25°C 中使用奧士瓦式黏度計施行測定。

##### (2)熔點( $T_m$ )

使用 DSC(PERKIN-ELMER 製)，針對試料 8~10mg 依升溫速度 20°C/分施行測定，將所獲得之熔解曲線表示最大值的溫度視為熔點。

##### (3)雙六亞甲基三胺(三胺)量

將試料約 0.06g 利用溴氫酸水溶液在 150°C 條件下施行 3 小時水解，在所獲得之處理液中添加 40% 氫氧化鈉水溶液及甲苯，接著添加氯化甲酸乙酯並施行攪拌。萃取上澄的甲苯溶液並當作測定溶液。定量係使用雙六亞甲基三胺標準溶液。針對上述樣品施行氣相色層分析儀測定。

< 氣相色層分析儀測定條件 >

裝置：島津 GC-14A

管柱：NB-1(GL 科技公司製)60m×0.25mm

檢測器：FID(氫焰離子化檢測器)

烤箱溫度：依 10°C/分從 150°C 升溫至 330°C

試料注入部溫度：250°C

檢測部溫度：330°C

載氣：He

試料注入量：3.0ml

[實施例 1]

在設有攪拌機及夾套加熱機能的容積 350L 溶解槽中，裝填入實質未含有水分的己二胺 69.0kg 及水 87.3kg。接著，裝填入實質未含有水分的己二酸 40.7kg、與實質未含有水分的對酞酸 52.5kg，並施行氮取代。又，聚合觸媒係依相對於最終所獲得之聚醯胺 100 質量份，添加連二磷酸鈉 0.05 質量份。又，聚合度調節劑係依相對於二羧酸與二胺的合計莫耳數，添加 0.0133 倍莫耳的苯甲酸。此時，相對於全部裝填量的含水率為 35 質量%。然後，將溶解槽依 180°C 施行加熱，而將系統內的水分子予以蒸發去除。將水分去除至最終在系統內的含水率成為 20 質量%為止，獲得聚醯胺前驅體。

接著，藉由將上述溶解槽施行氮加壓，而將聚醯胺前驅體壓送入緩衝槽中，將在緩衝槽中的滯留溫度保持於 160°C。

將依上述方法所獲得之聚醯胺前驅體，利用柱塞泵依 6.30kg/hr 的供應速度連續供應給 4L 直立式圓筒狀預聚槽，並依表 1 所記載條件連續進行預聚物聚合。所獲得預聚物係利用齒輪泵供應給雙螺桿擠出機，並依表 1 所記載條件施行高聚合度化，獲得聚醯胺。另外，泵次級側配管的長度、與利用泵進行的預聚物吐出線速度間之關係係  $L/v=2.7[s]$ 。實施連續運轉 10 小時，每隔 30 分鐘取樣，並施行各種物性測定。所獲得之聚醯胺係黏度( $\eta_r$ )2.37~2.41、熔點 298~300°C、三胺量 0.32~0.36%，可獲得安定的聚合物物性。

#### [實施例 2]

除了將預聚槽的條件變更為表 1 所記載之外，其餘均與實施例 1 同樣進行而獲得聚醯胺。實施連續運轉 10 小時，每隔 30 分鐘取樣，並施行各種物性的測定。所獲得之聚醯胺的黏度( $\eta_r$ )2.40~2.43、熔點 300~301°C、三胺量 0.32~0.35%，可獲得安定的聚合物物性。

#### [比較例 1]

除了將  $L/v$  變更為如表 1 所記載之外，其餘均與實施例 1 同樣進行而獲得聚醯胺。實施連續運轉 10 小時，每隔 30 分鐘取樣，並施行各種物性的測定。所獲得之聚醯胺的黏度( $\eta_r$ )2.30~2.58、熔點 297~304°C、三胺量 0.35~0.61，物性的變動幅度較大。

#### [實施例 3]

除了將 L/v 變更為如表 1 所記載之外，其餘均與實施例 1 同樣進行而獲得聚醯胺。實施連續運轉 10 小時，每隔 30 分鐘取樣，並施行各種物性的測定。所獲得之聚醯胺的黏度 ( $\eta_r$ ) 2.39~2.44、熔點 299~301°C、三胺量 0.33~0.37%，可獲得安定的聚合物物性。

#### [實施例 4]

除了依聚醯胺前驅體的含水率成為 30 質量%的方式變更溶解槽的壓力之外，其餘均與實施例 1 同樣進行而獲得聚醯胺前驅體。使用所獲得之聚醯胺前驅體，與實施例 1 同樣進行而獲得預聚物，更進一步獲得聚醯胺。實施連續運轉 10 小時，每隔 30 分鐘取樣，並施行各種物性的測定。所獲得聚醯胺的黏度 ( $\eta_r$ ) 為 2.23~2.28、熔點為 296~299°C、三胺量為 0.28~0.31，可獲得安定的聚合物物性。

#### [實施例 5]

在設有攪拌機及夾套加熱機能的容積 350L 溶解槽中，裝填入實質未含有水分的己二胺 69.0kg、與水 28.6kg。接著，裝填入實質未含有水分的己二酸 40.7kg、與實質未含有水分的對酞酸 52.5kg，並施行氮取代。又，聚合觸媒係依相對於最終獲得之聚醯胺 100 質量份，添加連二磷酸鈉 0.05 質量份。再者，聚合度調節劑係依相對於二羧酸與二胺的合計莫耳數，添加 0.0133 倍莫耳的苯甲酸。此時，相對於全部裝填量的含水率係 15 質量%。然後，將溶解槽形成為密閉系統，

加熱直到內溫到達 180°C 為止，獲得聚醯胺前驅體。

使用依照上述方法所獲得的聚醯胺前驅體，與實施例 1 同樣進行而獲得預聚物，更進一步獲得聚醯胺。實施連續運轉 10 小時，每隔 30 分鐘取樣，並施行各種物性的測定。所獲得之聚醯胺的黏度( $\eta_r$ )為 2.41~2.44、熔點為 300~302°C、三胺量為 0.34~0.37，可獲得安定的聚合物物性。

#### [實施例 6]

除了为原料溶解時將內溫加熱至 170°C 為止之外，其餘均與實施例 1 同樣進行而獲得聚醯胺前驅體。聚醯胺前驅體的含水率係 20 質量%。使用所獲得之聚醯胺前驅體，除了在緩衝槽中的滯留溫度保持 150°C 之外，其餘均與實施例 1 同樣進行而獲得預聚物，更進一步獲得聚醯胺。實施連續運轉 10 小時，每隔 30 分鐘取樣，並施行各種物性的測定。所獲得之聚醯胺的黏度( $\eta_r$ )為 2.35~2.38、熔點為 297~299°C、三胺量為 0.31~0.33，可獲得安定的聚合物物性。

#### [實施例 7]

除了將水的裝填量變更為 40.6kg 之外，其餘均與實施例 5 同樣進行而獲得聚醯胺前驅體。聚醯胺前驅體的含水率係 20 質量%。使用所獲得之聚醯胺前驅體，除了在緩衝槽中的滯留溫度保持 180°C 之外，其餘均與實施例 1 同樣進行而獲得預聚物，更進一步獲得聚醯胺。實施連續運轉 10 小時，每隔 30 分鐘取樣，並施行各種物性的測定。所獲得之聚醯

胺的黏度( $\eta_r$ )為 2.39~2.42、熔點為 299~301°C、三胺量為 0.33~0.37，可獲得安定的聚合物物性。

#### [實施例 8]

與實施例 1 同樣進行而獲得聚醯胺前驅體。聚醯胺前驅體的含水率係 20 質量%。使用所獲得之聚醯胺前驅體，除了在緩衝槽中的滯留溫度保持 210°C 之外，其餘均與實施例 1 同樣進行而獲得預聚物，更進一步獲得聚醯胺。實施連續運轉 10 小時，每隔 30 分鐘取樣，並施行各種物性的測定。所獲得之聚醯胺的黏度( $\eta_r$ )為 2.43~2.47、熔點為 300~302°C、三胺量為 0.37~0.42，可獲得安定的聚合物物性。在聚醯胺前驅體連續供應的最初階段雖沒有問題，但在開始連續供應後經 12 小時後則發生無法供應的故障。

#### [實施例 9]

在設有攪拌機及夾套加熱機能的容積 350L 溶解槽中，裝填入實質未含有水分的己二胺 70.4kg、與水 96.9kg。接著，裝填入實質未含有水分的癸二酸 49.2kg、與實質未含有水分的對酞酸 60.4kg，並施行氮取代。另外，聚合觸媒係依相對於最終獲得聚醯胺 100 質量份，添加連二磷酸鈉 0.05 質量份。又，聚合度調節劑係依相對於二羧酸與二胺的合計莫耳數，添加 0.0133 倍莫耳的苯甲酸。相對於全部的裝填量，含水率係 35 質量%。然後，與實施例 1 同樣進行而獲得含水率 20 質量%的聚醯胺前驅體。使用所獲得之聚醯胺前驅體，與



實施例 1 同樣進行而獲得預聚物，更進一步獲得聚醯胺。實施連續運轉 10 小時，每隔 30 分鐘取樣，並施行各種物性的測定。所獲得之聚醯胺的黏度( $\eta_r$ )為 2.37~2.41、熔點為 301~303°C、三胺量為 0.33~0.37，可獲得安定的聚合物物性。

#### [實施例 10]

除了將水的裝填量變更為 108.1kg 之外，其餘均與實施例 1 同樣進行而獲得含水率 35% 的聚醯胺前驅體。使用所獲得之聚醯胺前驅體，並與實施例 1 同樣進行而獲得預聚物，更進一步獲得聚醯胺。實施連續 5 小時運轉，每隔 30 分鐘取樣，並施行各種物性的測定。所獲得之聚醯胺的黏度( $\eta_r$ )為 2.14~2.18、熔點為 294~297°C、三胺量為 0.22~0.25。

#### [實施例 11]

除了在原料溶解時將內溫加熱至 210°C，並將水分去除至最終的系統內含水率到達 20 質量% 為止之外，其餘均與實施例 1 同樣進行而獲得聚醯胺前驅體。使用所獲得之聚醯胺前驅體，除了將在緩衝槽中的滯留溫度變更為 180°C 之外，其餘均與實施例 1 同樣進行而獲得預聚物，更進一步獲得聚醯胺。實施連續 5 小時運轉，每隔 30 分鐘取樣，並施行各種物性的測定。所獲得之聚醯胺的黏度( $\eta_r$ )為 2.46~2.52、熔點為 300~302°C、三胺量為 0.38~0.44。

各實施例及比較例的各種條件及評價結果，如表 1 所示。

[表 1]

|            |           | 實施例1  | 實施例2      | 實施例3      | 實施例4      | 實施例5      | 實施例6      | 實施例7      | 實施例8      | 實施例9      | 實施例10     | 實施例11     | 比較例1      |
|------------|-----------|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 原料裝填量      | 己二酸       | kg    | 40.7      | 40.7      | 40.7      | 40.7      | 40.7      | 40.7      | 40.7      | 0         | 40.7      | 40.7      | 40.7      |
|            | 對酞酸       | kg    | 52.5      | 52.5      | 52.5      | 52.5      | 52.5      | 52.5      | 52.5      | 60.4      | 52.5      | 52.5      | 52.5      |
|            | 癸二酸       | kg    | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 49.2      | 0.0       | 0.0       | 0         |
|            | 己二胺       | kg    | 69.0      | 69.0      | 69.0      | 69.0      | 69.0      | 69.0      | 69.0      | 70.4      | 69.0      | 69.0      | 69.0      |
|            | 水         | kg    | 87.3      | 87.3      | 87.3      | 87.3      | 28.6      | 87.3      | 40.6      | 87.3      | 96.9      | 108.1     | 87.3      |
|            | 水分量       | 質量%   | 35        | 35        | 35        | 35        | 15        | 35        | 20        | 35        | 35        | 40        | 35        |
| 聚醯胺前驅體製造步驟 | 加熱方式      | —     | 蒸發濃縮      | 蒸發濃縮      | 蒸發濃縮      | 密閉系       | 蒸發濃縮      | 密閉系       | 蒸發濃縮      | 蒸發濃縮      | 蒸發濃縮      | 蒸發濃縮      | 蒸發濃縮      |
|            | 水分量       | 質量%   | 20        | 20        | 30        | 15        | 20        | 20        | 20        | 20        | 35        | 20        | 20        |
|            | 溫度        | °C    | 180       | 180       | 180       | 180       | 170       | 180       | 180       | 180       | 180       | 180       | 180       |
|            | 溫度        | °C    | 160       | 160       | 160       | 160       | 150       | 180       | 180       | 210       | 160       | 160       | 160       |
| 預聚槽        | 溫度        | °C    | 295       | 295       | 295       | 295       | 295       | 295       | 295       | 295       | 295       | 295       | 295       |
|            | 壓力(P1)    | MPa-G | 3.50      | 2.60      | 3.50      | 3.50      | 3.50      | 3.50      | 3.50      | 3.50      | 3.50      | 3.50      | 3.50      |
| 次級側配管      | 時間        | min   | 50        | 50        | 50        | 50        | 50        | 50        | 50        | 50        | 50        | 50        | 50        |
|            | L/v       | sec   | 2.7       | 2.7       | 4.6       | 2.7       | 2.7       | 2.7       | 2.7       | 2.7       | 2.7       | 2.7       | 2.7       |
|            | 溫度        | °C    | 320       | 320       | 320       | 320       | 320       | 320       | 320       | 320       | 320       | 320       | 320       |
| 擠出機        | 排氣孔壓力(P2) | MPa-G | 0.0       | 0.0       | 0.0       | 0.0       | 0.0       | 0.0       | 0.0       | 0.0       | 0.0       | 0.0       | 0.0       |
|            | 時間        | min   | 3         | 3         | 3         | 3         | 3         | 3         | 3         | 3         | 3         | 3         | 3         |
| 聚合物物性      | 黏度(ηr)    | —     | 2.37-2.41 | 2.40-2.43 | 2.39-2.44 | 2.23-2.28 | 2.41-2.44 | 2.35-2.38 | 2.42-2.47 | 2.37-2.41 | 2.14-2.18 | 2.46-2.52 | 2.30-2.58 |
|            | 熔點        | °C    | 298-300   | 300-301   | 299-301   | 296-299   | 300-302   | 297-299   | 299-301   | 300-302   | 300-303   | 300-302   | 297-304   |
|            | 三胺量       | 質量%   | 0.32-0.36 | 0.32-0.35 | 0.33-0.37 | 0.28-0.31 | 0.34-0.37 | 0.31-0.33 | 0.33-0.37 | 0.37-0.42 | 0.33-0.37 | 0.22-0.25 | 0.38-0.44 |

**【圖式簡單說明】**

圖 1 係聚醯胺之製造裝置的概略立體示意圖。

**【主要元件符號說明】**

- 1 預聚槽
- 2 定量泵
- 3 泵次級側配管
- 4 擠出機
- L 泵次級側配管長

## 七、申請專利範圍：

1.一種聚醯胺之製造方法，係包括有：(i)將含有由二羧酸與二胺所構成之鹽的聚醯胺前驅體，利用預聚槽於加壓下施行縮聚，而獲得預聚物的步驟；以及(ii)將上述預聚物利用擠出機施行高聚合度化的步驟；

將依上述步驟(i)獲得之熔融狀態的上述預聚物，利用泵，從上述預聚槽，經由在該泵下游側所設置的次級側配管，供應給低壓的上述擠出機時，依上述次級側配管的長度  $L[\text{cm}]$ 、與利用上述泵進行預聚物之吐出線速度  $v[\text{cm/s}]$  間的關係，成為  $0.1[\text{s}] \leq L/v < 10[\text{s}]$  的方式供應上述預聚物。

2.如申請專利範圍第 1 項之聚醯胺之製造方法，其中，上述預聚槽的壓力( $P_1$ )、與上述擠出機的壓力( $P_2$ )之差  $\Delta P$  係設為  $0.3\text{MPa} \leq \Delta P < 10\text{MPa}$ 。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之聚醯胺之製造方法，其中，包括有：藉由將二羧酸與二胺施行加熱溶解，而獲得水分量 30 質量%以下之上述聚醯胺前驅體的步驟。

4.如申請專利範圍第 3 項之聚醯胺之製造方法，其中，上述加熱溶解係在密閉下，依  $200^\circ\text{C}$  以下的溫度實施。

5.如申請專利範圍第 1 或 2 項之聚醯胺之製造方法，其中，上述聚醯胺前驅體係暫時儲存於經依  $200^\circ\text{C}$  以下的溫度加熱過之緩衝槽中，再從該緩衝槽連續供應給上述預聚槽。

6.一種聚醯胺製造裝置，係包括有：

預聚槽，其係將含有由二羧酸與二胺所構成鹽的聚醯胺前驅體，在加壓下施行縮聚而獲得預聚物；

擠出機，其係將上述預聚物施行高聚合度化；以及

泵，其係將由上述預聚槽所獲得之熔融狀態的上述預聚物，從上述預聚槽供應給低壓的上述擠出機；

在上述泵與上述擠出機之間所設置之次級側配管的配管長  $L[\text{cm}]$ 、與利用上述泵進行的預聚物吐出線速度  $v[\text{cm/s}]$  間之關係，係  $0.1[\text{s}] \leq L/v < 10[\text{s}]$ 。

八、圖式：

圖1

