



(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 I794146 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：105139075 (22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 11 月 28 日

(51)Int. Cl. : C08G69/26 (2006.01) C08G69/14 (2006.01)
C08J3/00 (2006.01)

(30)優先權：2015/12/01 美國 62/261,392

(71)申請人：美商阿散德性能材料營運公司(美國) ASCEND PERFORMANCE MATERIALS OPERATIONS LLC (US)
美國

(72)發明人：普爾克 詹姆士 POLK, JAMES (US)；史威爾 克利斯 E SCHWIER, CHRIS E. (US)；聖 阿西施 SEN, ASHISH (US)；崔斯克 克雷格 A TRASK, CRAIG A. (US)；烏孫皮納爾 辛漢 UZUNPINAR, CIHAN (TR)；王 啓祥 WANG, CHIE-HSIUNG (US)；賽比克 J 馬堤 ZABCIK, J. MARTY (US)

(74)代理人：陳翠華

(56)參考文獻：

JP	H09-176324A	US	3280079
US	4591468	WO	2015/156363A1

審查人員：韓薰蘭

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：5 共 50 頁

(54)名稱

具有均一相對黏度及低凝膠含量之高分子量聚醯胺及共聚醯胺

(57)摘要

本發明揭露一種具有一高分子量、優良之顏色及低凝膠含量之可訂製聚醯胺聚合物、尤其係耐綸 66、耐綸 6，以及共聚醯胺。具體而言，本發明揭露一種聚合物，其具有：當在一 90%強度甲酸溶液中量測時，大於 50 之一相對黏度；標準差小於 1 之一致黏度；當藉由大於 10 微米之不溶物量測時，不大於 50ppm 之一凝膠含量；當藉由光學控制系統(OCS)進行量測時，小於 2,000ppm 之一光學缺陷含量。該聚合物可被製成單絲或複絲紗。

本發明亦揭露一種使用線上真空後縮聚技術來生產聚合物之製程，其中該聚合物製程之第二或後縮合步驟中不存在蒸氣或其他氣體。

A customizable polyamide polymer, in particular Nylon 66, Nylon 6, and copolyamides, having a high molecular weight, excellent color, and low gel content is disclosed. In particular, disclosed is a polymer having a relative viscosity greater than 50 as measured in a 90% strength formic acid solution; consistent viscosity with a standard deviation of less than 1; a gel content no greater than 50 ppm as measured by insolubles larger than 10 micron; an optical defect content of less than 2,000 parts per million (ppm) as measured by optical control system (OCS). The polymer can be made into monofilaments or a multifilament yarn.

Also disclosed is a process of producing the polymer using in-line vacuum finishing technology in the absence of steam or other gases in the second, or post condensation, step of the polymer process.

指定代表圖：

符號簡單說明：

10 . . . 設備

12 . . . 蒸發器

14 . . . 塞流反應器

16 . . . 熱交換器

18 . . . 相分離器

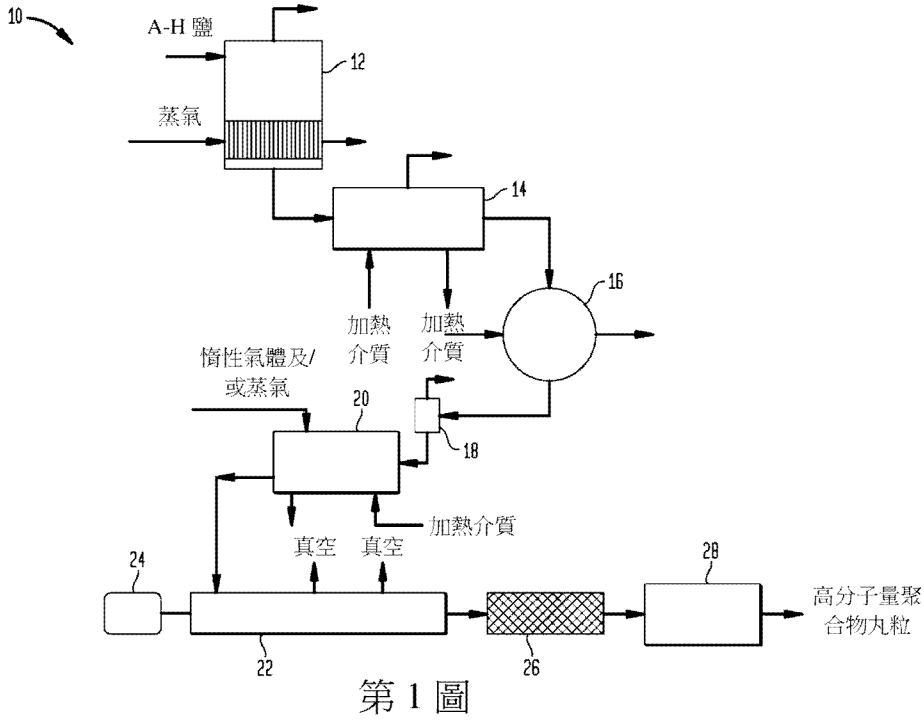
20 . . . 後縮聚容器

22 . . . 雙螺桿擠壓機

24 . . . 馬達

26 . . . 滯留時間塊/
滯留時間貯存容器

28 . . . 製粒機



I794146

發明摘要

※ 申請案號：105139075

※ 申請日：105年11月28日

※IPC 分類：

【發明名稱】具有均一相對黏度及低凝膠含量之高分子量聚醯胺及共聚醯胺
/ HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYAMIDES AND COPOLYAMIDES
WITH UNIFORM RV AND LOW GEL CONTENT

【中文】

本發明揭露一種具有一高分子量、優良之顏色及低凝膠含量之可訂製聚醯胺聚合物、尤其係耐綸66、耐綸6，以及共聚醯胺。具體而言，本發明揭露一種聚合物，其具有：當在一90%強度甲酸溶液中量測時，大於50之一相對黏度；標準差小於1之一致黏度；當藉由大於10微米之不溶物量測時，不大於50 ppm之一凝膠含量；當藉由光學控制系統（OCS）進行量測時，小於2,000 ppm之一光學缺陷含量。該聚合物可被製成單絲或複絲紗。

本發明亦揭露一種使用線上真空後縮聚技術來生產聚合物之製程，其中該聚合物製程之第二或後縮合步驟中不存在蒸氣或其他氣體。

【英文】

A customizable polyamide polymer, in particular Nylon 66, Nylon 6, and copolyamides, having a high molecular weight, excellent color, and low gel content is disclosed. In particular, disclosed is a polymer having a relative viscosity greater than 50 as measured in a 90% strength formic acid solution;

consistent viscosity with a standard deviation of less than 1; a gel content no greater than 50 ppm as measured by insolubles larger than 10 micron; an optical defect content of less than 2,000 parts per million (ppm) as measured by optical control system (OCS). The polymer can be made into monofilaments or a multifilament yarn.

Also disclosed is a process of producing the polymer using in-line vacuum finishing technology in the absence of steam or other gases in the second, or post condensation, step of the polymer process.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 10 設備
- 12 蒸發器
- 14 塞流反應器
- 16 熱交換器
- 18 相分離器
- 20 後縮聚容器
- 22 雙螺桿擠壓機
- 24 馬達
- 26 滯留時間塊／滯留時間貯存容器

28 製粒機

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】具有均一相對黏度及低凝膠含量之高分子量聚醯胺及共聚醯胺
/ HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYAMIDES AND COPOLYAMIDES
WITH UNIFORM RV AND LOW GEL CONTENT

【優先權聲明】

本專利申請案係基於2015年12月01日提出申請且名稱爲「具有低凝膠含量及低雜質之高分子量聚醯胺及共聚醯胺 (High Molecular Weight Polyamides and CoPolyamides with Low Gel Content and Low Impurities)」之第62/261,392號美國臨時申請案，該美國臨時申請案之優先權特此被主張且該美國臨時申請案之揭露內容以引用方式併入本文中。

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種具有均一相對黏度 (relative viscosity ; RV) 及低凝膠含量之可訂製高分子量聚醯胺 (包含耐綸66、耐綸6) 及共聚醯胺以及其他聚合物。所得聚合物適用於纖維與膜形成、尤其係纖維紡絲之各種應用。

【先前技術】

【0002】 傳統上，爲達成最終之所需相對黏度 (RV)，連續聚醯胺生產、尤其係耐綸6 (亦稱爲N6 (聚己醯胺)、及耐綸6,6、N66或六亞甲己二醯胺) 聚合製程涉及一種昂貴且集中之多容器基礎設施。此係由於需要蒸發掉大量溶液水，同時對於當前所實施觸媒型及/或非觸媒型系統中之聚合動力

學而言需要長的停留時間。

【0003】 本發明之一目標係為能夠形成具有均一相對黏度及低凝膠含量之可訂製耐綸6或耐綸66聚合物或者共聚物。一單獨目標係為藉由減少聚合物滯留時間並因此減少聚合物降解來簡化連續N6及N66聚合製程。所得聚合物適用於為射出成型、膜及纖維工業製造N6或N66聚合物。

【0004】 本發明解決了如下需要：以一低滯留時間製程潔淨地且以化合方式連續生產聚醯胺、尤其係耐綸聚合物及產物，同時利用擠壓機與真空技術以及來自一直饋式聚合物熔體流之化合物添加劑來提高分子量（molecular weight；MW）。

[對先前技術之說明]

【0005】 眾多參考文獻闡述了聚醯胺及共聚醯胺、由該等材料形成之纖維及膜、以及用於生產聚合物之程序、及物品。以下係對先前技術之一簡要概述。

【0006】 頒予Glenn Alan Schwinn等人之US 6,235,390揭露在甲酸中相對黏度為至少140且韌度處於4.5克/丹尼（gram per denier；gpd）至7克/丹尼範圍內之聚醯胺纖維，以供在造紙機氈及其他短纖維應用中使用。雖然該專利揭露了提高之相對黏度，但所獲得單絲之韌度範圍仍表明聚醯胺纖維之強度較低。

【0007】 頒予Swu-Chen Shen等人之US 8,211,340揭露一種用以使用熔體擠壓技術來生產用於非塗覆安全氣囊織物且橫截面類似於方形之聚醯胺纖維的製程。所獲得之聚醯胺纖維具有處於7.5克/丹尼至9.5克/丹尼範圍內之一所報告韌度及為18%至30%之一斷裂伸長率。

【0008】 頒予Tsujii Yasuhito等人之US 7,381,788揭露一種用於連續生產相對黏度具低標準差之聚醯胺聚合物之方法。此亦詳述於該專利之表1中。

【0009】 頒予Yuo之專利US 5,298,598、US 5,298,597、US 5,298,594、US 5,290,747、US 5,264,541、US 5,264,406、US 5,260,246各自揭露一種包含聚醯胺及鹼金屬次磷酸鹽化合物之反應性擠壓製程。

【0010】 頒予Royer等人之US 6,900,267揭露一種在一擠壓機中將至少一種聚合物、低聚物或其組合與一含有二氧化碳之流體相組合之反應性擠壓製程。

【0011】 頒予Auda之US 5,651,927揭露一種用以在多個反應區內實施多個循序化學反應之擠壓機。

【0012】 頒予Illing之US 5,169,582揭露一種用於藉由將質量饋送至被設置成一提高之溫度及真空度之一擠壓機以達成所需聚合程度來製造己內醯胺之方法。

【0013】 頒予Burllet之US 5,102,594揭露一種用於使用開孔式擠壓機來製造熱塑性聚合物之製程。

【0014】 頒予Wobbe之US 4,902,455揭露一種用於使用一脫氣擠壓機將一寬廣黏度範圍內之熱塑性熔體脫氣之方法，該脫氣擠壓機包含複數個循序脫氣區段。

【0015】 頒予Doerfel之US 3,657,195揭露一種用於藉由在一自清潔螺桿擠壓機反應器中連續地使低分子量耐綸6,6更加縮合來製造高分子量耐綸6,6之製程。該擠壓機包含處於高溫及高壓之至少一個脫氣孔口。

【0016】 頒予Haering之US 4,760,129揭露一種用於使用一擠壓機並藉由注射滯留時間為1分鐘至4分鐘之蒸氣或氣體來製備高黏度聚六亞甲基二醯胺（耐綸6,6）之製程。

【0017】 頒予Taylor等人之US 5,079,307揭露使用一雙螺桿擠壓機並使用一觸媒作為聚合助劑而由羧基封端之聚醯胺預聚物生產高分子量聚醯胺產物。

【0018】 頒予Anolick等人之US 5,543,495揭露一種用於使用一雙螺桿擠壓機在氣體下、藉由一觸媒及一活化劑並以數秒至數分鐘之一滯留時間來提高聚醯胺及其他縮合聚合物之分子量之製程。

【0019】 頒予Earl Blaine Adams等人之US 5,683,808揭露一種聚醯胺單絲，該聚醯胺單絲具有在甲酸中為至少60之一相對黏度、大於10克/丹尼（gpd）之韌度、沿著末端小於0.1克/丹尼之一韌度標準差、及在177°C下小於15%之一熱空氣收縮率。該聚醯胺單絲係藉由注射低壓或受熱之蒸氣被擠壓而成，此種方式可能會污染聚醯胺纖維且更加降低整體抗拉強度。

【0020】 頒予Max Kurt等人之US 5,707,733揭露一種耐綸6,6單絲，其與標準聚醯胺（PA 66）單絲相較具有提高之初始模數、強度、LASE及濕鬆弛度（wet relaxation）。該專利亦揭露，耐綸6,6單絲具有小於25%之斷裂延伸率。

【0021】 人們持續需要一種具有特定最終用途所需之性質（即，高分子量、高分子量均一性、低凝膠含量）的可訂製聚合物、以及一種用於以較此項技術中當前所知更高之效率生產聚醯胺之製程。

【發明內容】

【0022】 本發明係針對於具有均一黏度且實質上無凝膠之高分子量聚醯胺，其中相對黏度（RV）介於自約50左右至200之範圍內。目標係為生產一種具有微小凝膠含量或實質上不具有凝膠含量之可訂製均一聚醯胺聚合物。實質上無凝膠之高分子量聚合物（主要為耐綸6聚合物及耐綸6,6聚合物以及其無規共聚物）較佳地包含：較佳大於50 RV之一黏度；標準差小於1.0之一均一黏度（RV）；當藉由大於10微米之不溶物而量測時，小於50 ppm（part per million）之一凝膠含量；以及當藉由光學控制系統（optical control system；OCS）掃描技術而量測時，小於2000 ppm之一光學缺陷含量。可將所得聚合物進行熱穩定並形成為纖維（單絲或複絲）。

【0023】 意外地，本發明之聚醯胺與現有產物相較在相對黏度均一性、凝膠含量、光學外觀及纖維紡絲效能方面具有優越之性質。此外，本發明聚合物在被紡成纖維時意外地展現出一低噴絲頭組件壓力上升（pack pressure rise），進而使得噴絲頭組件壽命更長，例如，長於10天且較佳地長於15天。此種聚合物之應用包含轉變成具有以下性質之一單絲或一複絲纖維（紗線）：大於9.0克/丹尼（g/d）之韌度、大於18%之伸長率、及小於2/20磅筒管（lbs bobbin）之斷絲率。

【0024】 本發明之另一態樣係針對於在一受熱開孔式真空製程擠壓機中存在一活性磷系聚醯胺化觸媒且不存在所添加蒸氣或氣體之情況下將聚醯胺（以N66進行說明）熔體聚合成一高分子量聚合物之製程。

【0025】 儘管本發明係相對於聚醯胺、且尤其係耐綸66、耐綸6、以及其共聚醯胺來予以闡述，但本發明可應用於自脂肪族聚醯胺（傳統上為N6及N66或其他脂肪族耐綸）至具有芳香族組份（例如，對苯二胺及對苯二甲酸）之聚醯胺、再至例如己二酸酯與2-甲基五亞甲基二胺及3,5-二羧基

苯磺酸（或呈硫酸鈉鹽形式之硫代間苯二甲酸）等共聚物。

【0026】 迄今為止，此項技術中尚未見到一種用以生產如本文中所述具有一可調整精確相對黏度及低凝膠含量且具有此種高水準之相對黏度均一性之聚合物的製程。

【0027】 通常，在不藉助一光學顯微鏡之情況下，聚合物中之凝膠體無法由眼睛看到。亦需要具有一種例如藉由使用一廣譜紫外（ultraviolet；UV）或近紫外（UV）光來進行螢光激發而增強聚合物與凝膠間之對比度之方法。US 4,760,129（1988年，轉讓給Werner及Pfleiderer）揭露在後縮聚反應中使用所添加超熱蒸氣來生產高黏度（相對黏度等於或大於4）高分子量（ $M_n = 34000$ ， $M_w = 2.1$ ）耐綸6,6聚合物。資料關於所得聚合物中存在還是不存在凝膠進行了報告。除一所採取之視覺觀察測試外，未提供關於凝膠或雜質含量量測之細節。現在已知，為使凝膠可由人眼看到，聚合物中之凝膠含量應係非常高的。一成年人可辨別出之最小大小大約為30微米左右。因此，儘管藉由US'129之製程可能已達成高分子量，但其並未提出如本文中所界定之一低凝膠聚合物。

【0028】 本發明之一優點係為在後縮合階段中不存在所添加蒸氣或氣體之情況下可能達成低滯留時間（數秒，而非數分鐘及數小時），在此時間期間，會自一預聚物或適宜材料開始而達成對N66之完全聚合。顯著地簡化製程之可能性以及藉由反應性擠壓快速地完成對N66之局部及/或完全聚合之能力為眾多其他製程簡化方面（例如在線上（即，在同一製程步驟中）連續地使化合物聚合並將各聚合物摻合之能力）提供了機會。

【0029】 藉由施加真空自製程中移除揮發性組份會提高聚物品質且在如成型、膜及纖維生產等應用中降低凝膠化及析氣傾向。本發明之製

程亦將降低不良副反應（例如交聯）之傾向，乃因不存在揮發性有機化合物且製程滯留時間得以顯著減少。滯留時間被減少之本發明製程減少了所得聚合物中之凝膠形成。

【0030】 窄滯留時間分佈以及「減少或短的」滯留時間係為二個單獨之概念。儘管本文中論述了短滯留時間，但窄滯留時間亦適用於本發明。一窄滯留時間之分佈曲線被窄化（或緊化）且有助於改良凝膠形成（或減少凝膠形成）。具體而言，正是高滯留時間之長尾部才產生了凝膠，且即使平均滯留時間較短，亦可能具有一長尾部。眾所周知，雙螺桿擠壓機由於如下事實而具有一窄滯留時間分佈：其具有不包含任何死區（dead zone）之全拭型表面（all-wiped surface）。

【0031】 不同於一傳統固態聚合（Solid State Polymerization；SSP）製程，本發明系統緊湊、簡單且不需要使用大量低相對黏度材料來產生高相對黏度材料。此系統之另一優點係為真空組件，其移除揮發物及其他雜質，以降低交聯及凝膠形成傾向，因此提高聚物品質。

【0032】 另外，本發明將使得例如纖維紡絲、成型及膜生產等操作中之效能提高，乃因在重新擠壓後反應之揮發物並不存在且因此無法反應。

【圖式簡單說明】

【0033】 各圖例示本發明之潛在應用且代表實例性實施例，而非旨在限制對本發明之說明，如本文中另外所述。

第 1 圖例示本發明之一較佳聚合系統之一實施例，其具有真空能力；

第 2 圖例示具有高投料量之一傳統高分子量固態後縮聚（finishing）製程；

第 3A 圖至第 3D 圖例示與耐綸 66 纖維中之斷絲相關聯之凝膠體；

第 4 圖係為一直方圖，其例示藉由本發明之一較佳製程製造且標稱相對黏度為 85 之一聚合物之一相對黏度分佈；以及

第 5 圖係為一直方圖，其例示利用第 2 圖所示設備、藉由一固態聚合製程製造且標稱相對黏度為 85 之一聚合物之一相對黏度分佈。

【實施方式】

【0034】 僅出於例示目的，下文將結合各圖詳細地闡述本發明。本發明界定於隨附申請專利範圍中。本文中所使用之術語被賦予其與下文所陳述定義相一致之普通含義。舉例而言，真空度 (vacuum) 係以 0°C 下毫米汞柱 (mm Hg) 為單位來表達。

【0035】 除非上下文另有清晰指示，否則說明書及申請專利範圍中所使用之單數形式「一 (a、an) 及該 (the)」包含複數個所指物。舉例而言，除非上下文另有清晰指示，否則用語「一物品」可包含複數個物品。

【0036】 「基本上由組成 (consisting essentially of)」及類似用語係指所述組份且不包含將實質上改變組成物或物品之基本及新穎特性之其它成份。除非另有指示或顯而易見，否則當一組成物或物品包含 90 重量% 或更多之所述或所列組份時，該組成物或物品基本上由所述或所列組份組成。亦即，該用語不包含多於 10% 之未述組份。本發明之任一聚合組成物皆可基本上由所述組份組成。

【0037】 本文中所使用之「聚醯胺」、「共聚醯胺」及類似術語係指含有聚醯胺之組成物。實例性聚醯胺及聚醯胺組成物闡述於 Kirk-Othmer 之 Encyclopedia of Chemical Technology (第 18 期，第 328 頁至第 371 頁 (Wiley

1982)) 中，該參考文獻之揭露內容以引用方式併入本文中。簡單而言，聚醯胺係為含有循環之醯胺基作為聚合物主鏈之整體部分的產物。線性聚醯胺尤其受到關注且如此項技術中眾所周知，可係藉由使雙官能單體縮合而形成。聚醯胺經常被稱為耐綸。特定聚合物及共聚物以及其製備見於以下專利中：頒予 *Haering* 等人之名稱為「用於製備高黏度聚六亞甲基己二醯胺之製程 (Process for Preparing Highly Viscous Polyhexamethyleneadipamide)」之第4,760,129號美國專利；頒予 *Toki* 等人之名稱為「用於生產聚醯胺之製程、藉由該製程生產之聚醯胺、以及聚醯胺膜或片材 (Process for Production of Polyamides, Polyamides Produced by Said Process and Polyamide Film or Sheet)」之第5,504,185號美國專利；頒予 *Anolick* 等人之名稱為「用於提高聚醯胺及其他縮合聚合物之分子量之製程 (Process for Increasing the Molecular Weight of Polyamides and Other Condensation Polymers)」之第5,543,495號美國專利；頒予 *Dujari* 等人之名稱為「線性極高分子量聚醯胺及其生產製程 (Linear Very High Molecular Weight Polyamides and Process for Producing Them)」之第5,698,658號美國專利；頒予 *Marks* 等人之名稱為「用於自己二酸單甲酯及六亞甲二胺製造聚(六亞甲己二醯胺)之方法 (Method for Manufacturing Poly(Hexamethylene Adipamide) from Monomethyladipate and Hexamethylenediamine)」之第6,011,134號美國專利；頒予 *Wiltzer* 等人之名稱為「用於聚醯胺之標準化連續生產之製程及裝置 (Process and Device for the Standardized Continuous Production of Polyamides)」之第6,136,947號美國專利；頒予 *Bush* 等人之名稱為「連續聚醯胺化製程 (Continuous Polyamidation Process)」之第6,169,162號美國專利；頒予 *Zahr* 之「聚醯胺鏈延伸製程及相關聚醯胺產物 (Polyamide Chain Extension Process and Related Polyamide Product)」之專利；頒予 *Tanaka* 等人之名稱為「聚醯胺之生產方法 (Production

Method of Polyamide)」之第7,138,482號美國專利；頒予*Tsujii*等人之名稱爲「用於連續生產聚醯胺之方法 (Method for Continuous Production of Polyamide)」之第7,381,788號美國專利；以及頒予*Thierry*等人之名稱爲「聚醯胺之連續生產 (Continuous Production of Polyamides)」之第8,759,475號美國專利。

【0038】 除非另有指示，否則百分比 (percent)、百萬分率 (ppm) 等係指基於組成物之重量的重量百分比或百萬分率。

【0039】 除非另有指示，否則製程溫度係指擠壓機設定點。

【0040】 此項技術中具有通常知識者將瞭解，各圖中之元件係爲簡單及清晰起見而例示且未必按比例繪製。舉例而言，各圖中某些元件之尺寸可相對於其他元件擴大，以促進對本發明之理解。

【0041】 在上述申請案中可能闡述了並未繪示於所述附圖其中之一上的其他組件。倘若闡述了但在附圖中並未繪示此種組件，則不存在此種附圖不應被視爲自說明書中省略此種設計。

【0042】 本發明之聚合物可被製成爲單絲或複絲。本發明之聚合物可被製成爲吹塑膜及澆鑄膜。該等聚合物亦可被製成爲或用作無凝膠擠壓片材以用於後續熱成型，且被製成爲或用作射出成型件 (例如纜線紮帶)。單絲可用於三維 (3D) 列印應用、油墨應用等中。此等聚合物適用於需要優良之單軸或雙軸拉伸技術之任一應用、以及需要例如供在工業織物中使用之高強度纖維之應用。

高分子量耐綸 6,6 聚合物

【0043】 本文中所揭露之高分子量聚合物包含一種聚醯胺聚合物，其

具有大於50之相對黏度 (RV)、標準差通常小於1之均一黏度、小於50 ppm之凝膠含量、小於 (或不大於) 2000 ppm之光學缺陷。

【0044】 具體而言，本文揭露一種高分子量聚醯胺聚合物，其通常包含：當在一90%強度甲酸溶液中量測時，大於50之一相對黏度；標準差小於1.0之一致黏度；當藉由大於10微米之不溶物而量測時，小於50 ppm之一凝膠含量；以及較佳地，當藉由以一光學控制系統 (OCS GMBH) 分析儀對丸粒進行光學掃描而量測時，小於2,000 ppm之一光學缺陷水準。可或可不對所得聚合物進行熱穩定。

【0045】 在任一實施例中，耐綸6,6聚合物之相對黏度可大於50、60、70、80、及90。相對黏度係在90% 強度甲酸中量測得出。在另一實施例中，聚合物均一黏度之標準差可小於1.2、1.1、1.0、0.9。聚合物可包含分別小於50 ppm及2000 ppm之凝膠含量及光學缺陷水準。在一實施例中，凝膠含量及污染率較佳地分別小於50 ppm及100 ppm。凝膠含量係藉由大於10微米之不溶物而量測。由聚合物形成之所得纖維具有大於15天之一低噴絲頭組件壓力上升噴絲頭組件壽命。在一實施例中，由聚合物形成之所得纖維具有多於10天、20天、30天、及亦多於40天之一噴絲頭組件壽命。

【0046】 視需要，聚合製程包含使用一或多種聚醯胺化觸媒，例如次磷酸及其鹽。特定實例包含次磷酸鈉、磷酸單鈉 (mono sodium phosphate ; MSP)、次磷酸錳、及苯次膦酸 (亦稱為苯基次膦酸 (phenyl phosphinic acid) 或PPA)。

【0047】 聚合物可含有例如玻璃纖維、蠟、礦物質、碳纖維、纖維增強劑、熱穩定劑、色母料、衝擊改性劑及阻燃劑添加劑等一或多種添加劑。聚合物亦可含有熟習此項技術者已知的其他常用添加劑。耐綸6及耐綸66

(端視最終用途而定)之添加劑可包含伸烷基二胺及單羧酸、或者一級或二級單胺。下文所述之其他添加劑及改性劑亦可結合本發明之任一實施例使用。

【0048】 第963594號加拿大專利揭露藉由在聚合反應之前將次磷酸鈉及二苯胺添加至耐綸鹽溶液中提高可染性之熱穩定耐綸66纖維。第4,113,708號美國專利揭露一種使用苯基次膦酸來減少在聚醯胺熔體製備期間形成之氨之方法。第DE 2158014號德國專利公開案揭露一種用以藉由在聚合之前將鹼金屬次磷酸鹽添加至醯胺及己二酸中來使耐綸66穩定之方法。第JP 89-179,534號及第JP 90-111015號日本專利申請案揭露一種用於藉由以下操作來製造聚醯胺之方法：首先在存在次磷酸鹽之情況下使二酸與二胺聚合以得到一低聚物，然後在存在聚乙烯蠟之情況下對該低聚物進行熔體聚合。第GB 6648485號大不列顛專利申請案揭露一種藉由以下操作而用於聚醯胺之熱與光穩定添加劑：在縮聚之後或期間將次磷酸鈉以及含有至少一種烴基及包含COOH基之一基團之酚或一衍生物添加至聚醯胺。在第JP 89-212160號日本專利申請案中，聚合添加劑含有作為防火劑被添加至反應物之次磷酸錳、六亞甲二胺及三嗪化合物。

【0049】 次磷酸鹽亦已用作在完成聚合反應之後對聚醯胺及/或共聚醯胺之性質進行改性之添加劑：來自鹵代烴胺化合物、氫硫化物、亞硫酸鹽、磷及磷酸鹽之一低溫抗氧化劑；以及來自金屬次磷酸鹽及次磷酸銨之一還原劑。第DE 3636023號德國專利公開案揭露一種藉由將共聚醯胺與精煉石蠟及次磷酸鈉混合而用於熱熔黏合劑之粒狀熱塑性塑膠。第JP 85-198900號日本專利申請案揭露一種藉由將聚醯胺與經改性聚烯烴樹脂以及 H_3PO_4 、 H_3PO_3 及 H_3PO_2 之金屬鹽摻合而成的聚醯胺樹脂組成物。第JP

81-34897號日本專利申請案揭露一種用於以氫氧化鈉及次磷酸鈉對聚醯胺進行表面敏化之方法。第JP 78-97229號日本專利申請案揭露使用次磷酸鈉作為共聚醯胺之一熱穩定劑。第BE 875530號比利時專利申請案揭露藉由將聚合物或共聚物與次磷酸鹽混合而成的不易燃聚酯、聚醯胺及聚酯-聚醯胺組成物。第JP 90-208135號日本專利申請案揭露一種具有受限三維結構之聚六亞甲基己二醯胺。乙酸銅、碘化鉀或次磷酸鈉被作為穩定劑而添加至最終之經聚合產物。第JP 90-116874號日本專利申請案揭露將次磷酸鈉或酸性次磷酸鈣與聚醯胺混合以防止發生褪色。第JP 88-331806號日本專利申請案揭露使用次磷酸或次磷酸鹽作為聚醯胺填充劑之一抗著色劑。第JP 88-273373號日本專利申請案揭露一種經射出成型之脂肪族聚醯胺容器，其包含聚醯胺以及選自以下各項之添加劑：亞磷酸、次磷酸、鹼金屬鹽及鹼性鹽。第EP 88-305493號歐洲專利申請案揭露一種用以將次磷酸鈉及交聯劑添加至線性脂肪族聚醯胺以提高其熔體黏度之方法。

【0050】 已發現，可藉由將聚醯胺前驅物與陽離子染料改性劑（例如5-硫代間苯二甲酸或鹽或其他衍生物）進行鹽摻合來提高某些聚醯胺之防沾汙性；或者對於電性/電子應用以及汽車成型應用，可使用碘化銅來使聚醯胺穩定。

【0051】 儘管對於本發明之諸多實施例未必需要，但若需要，可使用鏈增長劑。適宜之鏈增長劑化合物包含雙-N-醯基雙內醯胺化合物、異酞醯基雙-己內醯胺（isophthaloyl bis-caprolactam；IBC）、己二醯基雙己內醯胺（adipoyl bis-caprolactam；ABC）、三酞醯基雙-己內醯胺（terphthaloyl bis-caprolactam；TBS）、及其混合物。

【0052】 此外，聚合物被轉變為纖維。該等纖維具有大於9.0克/丹尼

(gpd)之韌度及大於18%之伸長率。在一實施例中，纖維之韌度可大於9.0、9.5克/丹尼、10克/丹尼、10.5克/丹尼、11克/丹尼、11.5克/丹尼、及12.0克/丹尼，且纖維之伸長率可大於18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%、及25%。被拉伸纖維具有小於2/16磅(lbs)筒管之斷絲率。更佳地，拉伸斷絲率小於2/20磅筒管、2/22磅筒管、2/24磅筒管、及2/26磅筒管。此外，聚合物用於例如纖維、安全氣囊及其他工業應用等數個應用中。

熔體聚合製程

【0053】 存在各種途徑或選項來生產本發明的具有低相對黏度標準差且實質上無凝膠及光學缺陷之高分子量聚醯胺。通常，本發明之線上製程之變化(例如溫度要求、擠壓機類型、改性劑、真空元件等以及其運作)皆在熟習此項技術者之知識範圍內。存在多種用於製造所需聚合物之方法。本文中之教示內容代表生產具有所需相對黏度、存在很少或不凝膠含量或細料、具有低光學缺陷且亦能夠使所得纖維及紗線具有高良率及高韌度之一可訂製聚醯胺聚合物。

【0054】 一般而言，已知的用於生產聚醯胺之製程係為製造一低分子量聚合物，且然後藉由各種手段來提高分子量，該等手段通常涉及高溫及相對長之滯留時間。藉由批次(高壓釜)製程製造低分子量產物(參考文獻：Big Chemical Encyclopedia, V19, [c.272], D. B. Jacobs及J. Zimmerman, C. E. Schildknecht 及 I. Skeist, eds., Polymerisation Processes, High Polymers, 第XXIX期, Wiley-Interscience, New York, 1977年, 第424頁、第467頁)。存在對耐綸-6,6聚合[c.277]或連續製程之極詳細評審(參考文獻：US 6472501)。然後，將此低分子量聚合物饋送至一固態聚合製程，該製程將分子量增大至所需高水準。(參見第2圖)。

【0055】 為生產本發明之產物，可藉由一批次高壓釜製程來製造一低分子量聚合物，且隨後藉由固態聚合（SSP）將該低分子量聚合物處理成高分子量。已知高壓釜製程能得到具有相對低凝膠含量之聚醯胺，但批次製程在相對黏度上易於出現高變異性。為補償批次高壓釜製程中固有之相對黏度變異性，需要選擇高壓釜批次中將具有一較窄相對黏度變化之一部分，進而在固態聚合處理之前丟棄大部分材料，此提供一相對昂貴且勞動量密集之程序。

【0056】 一種替代方案係為藉由一連續聚合製程來製造一低分子量聚合物且隨後藉由固態聚合來將該聚合物處理成高分子量。已知連續製程能得到極為均一之相對黏度，但傳統連續製程因固有之死區及非均一滯留時間會導致聚合物降解及凝膠化而易於存在高凝膠含量。為補償連續聚合製程中固有之凝膠產生，可需要檢驗每一產物丸粒是否有凝膠並將凝膠移除。可採用光學/氣動自動化處理；然而，此處同樣提供一種相對昂貴且勞動量密集之程序，該程序易於出現產物品質變異性。

【0057】 一第三選項（選項3）係為本文詳細所述之本發明製程，其涉及以相對短之滯留時間進行真空後縮聚技術，此並不像上文剛剛論述之程序那樣需要顯著投料量。

【0058】 選項3係為一種用於藉由真空後縮聚技術來生產一高分子量聚醯胺聚合物之製程。真空後縮聚操作會移除揮發性組份且能夠生產出實質上無凝膠之一所得高分子量聚合物。不存在揮發性材料及凝膠會製得一種非常適於生產成型件、纖維及膜之更純聚合物。揮發物含量較低亦會減少纖維絲、成型件及膜中之析氣及空隙，由此得到具有優越物理性質及生產率之產物。不存在凝膠亦將因污染物、成型件及膜缺陷較少而提高紡絲頭

組件壽命並提高生產率。本發明製程係於在反應器或聚合製程之第二部分（在一雙螺桿擠壓機中於真空下進行之反應性擠壓）期間不存在所添加或所注射蒸氣或氣體之情況下進行。初始聚合物饋料之輸入溫度係為大約285°C，此溫度在一擠壓機之出口點處上升至最大約350°C、較佳低於310°C且最佳低於290°C。聚合物保持於擠壓機中之滯留時間少於60秒、更佳少於30秒、且甚至更佳少於20秒。製程之真空度係為約26英吋汞柱至28英吋汞柱，且需要時，可使用一觸媒（例如苯基磷酸（phenyl phosphoric acid；PPA））。已發現，反應蒸氣或蒸汽係在約三十（30）秒內自擠壓機被移除。可視需要將離開擠壓機之聚合物饋送至用於進行其他反應之一管（被標示為滯留時間塊（Residence Time Block；RTB），有時在本文中稱作一滯留時間貯存容器）。滯留時間塊視需要具備複數個管插入件，以確保存在一均一滯留時間分佈及均一熔體溫度。一管插入件可係為一靜態混合器插入件；各種構形及類型之管插入件可自Koch Heat Transfer Company購得，且其用途論述於Chemical Engineering Process（2012年9月，第19頁至第25頁；Shilling, Richard, L）中。滯留時間塊中之滯留時間可自30秒至5分鐘不等且最高達10分鐘。熔體溫度可較佳自290°C開始且可高達最大350°C。

【0059】 在本發明之一較佳製程中，熱與機械之組合（使聚合物移動通過擠壓機）會移除在聚合反應中所產生之水。然而，目標係為藉由（不同於先前技術）在後縮合階段不向反應中注射其他蒸氣來使水形成量最小化。蒸氣係在初始聚合步驟處添加。已發現，反應係在無先前技術中通常所揭露之其他蒸氣之情況下繼續。此繼而使得設備效率更高且使得運作更連續，乃因孔口較不可能被阻塞或塞住。儘管US 5,543,495（1996專利，轉讓給DuPont）揭露了生產高分子量耐綸6,6，但此係在整個製程中使用所添加蒸氣及觸媒之情況下進行。產物之相對黏度被顯示為提高，然而，並不

存在關於凝膠或雜質形成之論述。

【0060】 參照以下測試方法、其他定義、附圖及以下實例來更好地理解本發明。

測試方法

【0061】 使用以下測試方法來量測聚合物及被拉伸纖維之機械與化學性質：

【0062】 耐綸之相對黏度 (RV) 係指於25°C下在一毛細管黏度計中所量測之各溶液或溶劑黏度之比率 (ASTM D 789)。溶劑係為甲酸，其含有10重量%之水及90重量%之甲酸。溶液係將8.4重量%之聚合物溶解於溶劑中而成。

【0063】 相對黏度 (η_r) 係為聚合物溶液絕對黏度對甲酸絕對黏度之比率：

$$\eta_r = (\eta_p / \eta_f) = (f_r \times d_p \times t_p) / \eta_f$$

其中： d_p = 在 25°C 下甲酸聚合物溶液之密度

t_p = 甲酸聚合物溶液之平均流出時間 (average efflux time), s

η_f = 甲酸之絕對黏度, kPa × s (E+6cP)

f_r = 黏度計管因數, $\text{mm}^2/\text{s} (\text{cSt})/\text{s} = \eta_r / t_3$

【0064】 對於一50 RV試樣，進行一典型計算：

$$\eta_r = (f_r \times d_p \times t_p) / \eta_f$$

其中

f_t = 黏度計管因數，通常為 0.485675 cSt/s

d_p = 聚合物甲酸溶液之密度，通常為 1.1900 克/毫升 (g/ml)

t_p = 聚合物甲酸溶液之平均流出時間，通常為 135.00 秒

η_r = 甲酸之絕對黏度，通常為 1.56 cP

此得出如下之一相對黏度

$$\eta_r = (0.485675 \text{ cSt/s} \times 1.1900 \text{ g/ml} \times 135.00 \text{ s}) / 1.56 \text{ cP} = 50.0$$

【0065】 項 t_3 係為在按ASTM D789中之要求測定甲酸之絕對黏度時所使用之S-3校準油之流出時間。

【0066】 下表將ASTM D789相對黏度測試方法量測值與其他標準黏度量測值進行比較。

相對黏度測試方法之換算表：相對黏度

ASTM D789 甲酸 (90%)	JIS K 6920-2 硫酸 (98%)	ISO 307 硫酸 (95.7%)
40	2.5	2.4
45	2.7	2.5
50	2.8	2.7
55	2.9	2.8
60	3.0	2.9
65	3.1	3.0
70	3.2	3.1
75	3.3	3.1
80	3.4	3.2
85	3.5	3.3

標準差及相對黏度標準差

【0067】 本發明之產物之特徵在於，當如上所述在一90%強度甲酸溶液中量測時，大於50之一精確相對黏度，其中該精確相對黏度具有小於或等於1.25之一相對黏度標準差。一材料之相對黏度標準差係為在該材料之至少15個隨機所選樣本上所取的材料相對黏度之標準差。較佳地，隨機所選樣本係選自量為5磅或更多之充分混合之產物。另更佳地，自量為10磅或更多之充分混合之產物中選擇並分析至少25個樣本。

【0068】 一樣本之標準差係如下定義：

$$s_N = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2},$$

其中 $\{x_1, x_2, \dots, x_N\}$ 係為樣本項之觀測值，且 \bar{x} 係為此等觀測值之平均值，而分母 N 代表樣本之大小；其係為樣本變異數之平方根，樣本變異數係為樣本平均值周圍之偏差平方之均值。

【0069】 丹尼 (ASTM D 1577) 係為一纖維之線性密度，其被表達為9000米纖維之重量（以克為單位）。當單絲自製成以來熟化多於十天時，將單絲在筒管上調節成 $55 \pm 2\%$ 相對濕度及 $75 \pm 2^\circ\text{F}$ 。將一0.9米單絲樣本秤重，並作為一9000米樣本之重量（以克為單位）來計算丹尼數。丹尼乘以 $(10/9)$ 等於分特 (decitex ; dtex)。在由ASTM方法所規定之標準溫度及相對濕度條件下對短纖維樣本執行丹尼及韌度測試。具體而言，標準條件意指為 $70 \pm 2^\circ\text{F}$ ($21 \pm 1^\circ\text{C}$) 之一溫度及為 $65\% \pm 2\%$ 之一相對濕度。

【0070】 根據ASTM D 885M來測定單絲或複絲之例如韌度、斷裂強度及伸長率等抗拉性質。在對所紡成單絲進行抗拉測試之前，在筒子紗（筒管）上將單絲調節成 $55 \pm 2\%$ 相對濕度及 $75 \pm 2^\circ\text{F}$ 達一最小所規定週期。當纖

絲自紡成以來已熟化多於十天時，此週期係為（除非另有規定）24小時。在測試之前在空氣中對樣本進行剝離。使用一記錄值來表徵經調節單絲之應力/應變行為。用維持於至少40 psi壓力下之氣動式夾具將樣本夾緊。使樣本伸長以斷裂，同時連續地記錄單絲應力隨應變之變化。初始計示長度係為10英吋（25.4公分），且使十字頭速度維持於恆定之6英吋（15.3公分）/分鐘。熟習此項技術者將瞭解，儘管本發明聚合物可主要用於單絲，但亦可由可訂製聚合物製得複絲。將斷裂強度記錄為最大負荷（以磅或千克力為單位），且將伸長率記錄為在樣本破裂之前的應變百分比。韌度係根據將斷裂強度除以丹尼數而計算（在校正纖維上之任一黏合劑之後）並被表達為克/丹尼（gf/d）。

不溶物材料測試及凝膠含量參數

【0071】 實施不溶物材料測試，其中在25°C下將一代表性樣本即聚合物產物（較佳至少50克）溶解於一適當溶劑中（在此種情形中，為90%甲酸）並如下進行處理。將所得聚合物甲酸溶液過濾（孔隙大小為10微米之EMD Millipore 47毫米直徑型AN1H04700聚丙烯過濾器），且然後在25°C下以新製甲酸溶液洗滌過濾器以移除任何剩餘聚合物。以試劑級甲醇執行另一次洗滌，且然後將過濾器及其上面剩餘之材料乾燥至一恆定重量。過濾後重量與使用前過濾器空重之差即被視為產物中不溶物材料之質量。所利用之濃度及樣本大小被選擇成使得人們能夠獲得可被精確稱重之量的不溶物材料。不溶物材料可包含凝膠、環境污染物、金屬、已降解添加劑、以及其他製程及非製程相關污染物。由於已發現不溶物在大多數情形中係與凝膠含量密切相關，因而將結果作為在25°C下90%甲酸中之一凝膠含量參數來表達，如以下實例性計算中所見。

【0072】 典型程序/樣本計算：

在 25°C 下將 88.0 克樹脂溶解於 800 毫升 90%甲酸 10%水中，並進行真空過濾。

過濾器起始重量係為 85.000 毫克。

在以潔淨之甲酸及甲醇進行清洗並乾燥至恆定重量之後，帶有凝膠之過濾器秤重為 86.375 毫克。

$(86.375 - 85.000) / 1000 \text{ mg/g} / 88.0 \times 1E6 = 15.6 \text{ ppm}$ 不溶物或為 15.6 ppm 之一凝膠含量參數

光學控制系統（OCS）量測值及平均光學缺陷水準

【0073】 藉由一供應商供應之測試、基於所採用設備（Optical Control Systems GmbH，型號為PS-25 C）來量測光學缺陷。該單元利用具有一聚焦/放大透鏡之一高速CCD照相機來以30圖框/秒（frame per second；fps）進行記錄。照相機解析度係為63微米（micrometer； μm ）/像素。照相機係以一90度夾角垂直地佈置於樣本輸送系統上方。此輸送系統利用一振動平台來將樣本以一恆定速率輸送經過照相機視域。此平台（係為一純白色材料）亦用作分析背景。典型樣本大小係為0.5千克（kg）至5千克之2.5毫米至3毫米圓柱形丸粒。樣本視域與照相機之間佈置有一環形光源，其用於發射通常介於400奈米（nm）與700奈米間之可見光。該光源可係為一螢光型環形燈泡或一發光二極體（light emitting diode；LED）陣列。照相機透過光源中之一環形開口來對樣本視域進行成像。隨著樣本被輸送通過視域，照相機系統記錄所反射之可見影像。此軟體亦基於缺陷之色彩（最多達五個不同

類別) 及大小來表徵此等缺陷。自63微米至最高達所選最大大小, 缺陷大小被分類成多達10個不同類別。計算表觀直徑 (apparent diameter), 可自該表觀直徑導出一缺陷體積。系統基於自25微米至5毫米之一大小範圍內之缺陷而以ppm來表達平均光學缺陷水準 (假定恆定密度)。分析操作會偵測凝膠、黑斑、銀點 (fish eye)、孔洞、及皺紋、刮痕、塗層空隙、水滴、油漬、昆蟲、模頭線 (die line)、污染物、及氣泡。在ASTM 7310中, 此種測定缺陷水準之方法通常係針對膜而非丸粒加以規定, 但在其他方面實質上相同。

【0074】 參照第1圖, 其顯示用於生產本發明之聚醯胺產物之一較佳設備10。設備10包含: 一蒸發器12; 一塞流反應器14, 具備一減壓器/閃蒸器 (flasher); 一熱交換器16; 一相分離器18; 一後縮聚容器 (finishing vessel) 20; 一雙螺桿擠壓機22, 具備一馬達24; 一滯留時間塊或滯留時間貯存容器26; 以及一製粒機28。

【0075】 在運作中, 將一耐綸鹽溶液饋送至蒸發器12, 在蒸發器12中, 溶液被濃縮且與觸媒一起被饋送至塞流反應器14, 在塞流反應器14中, 耐綸被聚合至約為3至20之一相對黏度。聚合物被減壓並維持呈熔體狀態, 且由熱交換器16加熱, 之後被饋送至相分離器18, 在相分離器18中, 揮發物如圖所示被移除。

【0076】 低分子量耐綸自相分離器被饋送至後縮聚容器20, 在後縮聚容器20中, 水分被移除, 且耐綸被進一步聚合成約為30至45之一相對黏度。在容器20中, 聚合物熔體被覆上一惰性氣體及/或蒸氣。在容器20之後, 熔體 (較佳包含觸媒) 被饋送至由馬達24驅動之雙螺桿擠壓機22。雙螺桿擠壓機在高真空度 (通常超過600毫米汞柱真空度) 下運作, 以移除水分及其他揮發物, 且低分子量耐綸在擠壓機中被進一步聚合達一相對短的滯留時

間（通常少於1分鐘），以將聚合物熔體之相對黏度提升至大於50、可能或適宜地高於75左右。雙螺桿擠壓機通常係以介於275°C或285°C至350°C間之一筒體設定點溫度而運作。較佳地，較接近285°C之溫度係為較佳的，例如自280°C至290°C。擠壓機溫度愈高（例如高於300°C左右），所達成之分子量便愈高（例如為75或以上之一相對黏度）。視需要，擠壓機在低於300°C下運作，且聚合物熔體被饋送至滯留時間貯存容器26，在滯留時間貯存容器26中，材料進一步聚合，之後被饋送至一製粒機28，使得可利用低於300°C之一熔體溫度來達成為75或以上之一相對黏度。

【0077】 如在以下實例中所見，在設備10中能輕易地製備出具有為80及以上之一精確相對黏度且具有低凝膠含量之聚醯胺。

【0078】 本發明設備10係為一固態聚合製程之一替代方案，如自第2圖中所瞭解，固態聚合製程需要大的材料投料量。

【0079】 在第2圖中，顯示一固態聚合設備30，其包含一濕屑料倉32、複數個饋料斗34、35、及一結晶器38。更提供有一固態聚合塔40、以及複數個產物斗42、44、複數個熱量與水分調節器（在46、48處所示）、以及一水分調節倉50、及一緩衝斗52。

【0080】 在運作中，將藉由一商業化製程所製備且相對黏度值為35至45左右之聚合物屑料饋送至固態聚合塔40並保持於自150°C至190°C之一溫度達1小時至48小時之一滯留時間，以提高分子量。儘管設備與投料量方面之花費增加，但上述固態聚合製程相較於上述設備10仍生產出具有更高相對黏度標準差之聚醯胺。凝膠含量參數及光學缺陷水準亦難以控制，此視被饋送至固態聚合塔之低分子量材料之品質以及在固態聚合製程內所實施之控制程度而定。

【0081】 產物品質部分地係由與產物中之不溶物相關之凝膠含量參數反映，且可與產物之外觀及纖維形成特性有關，此相依於凝膠大小及凝膠含量（基於體積）。凝膠被認為主要係因系統中聚合物、觸媒及添加之熱降解而產生。不受任一特定理論所限，認為凝膠化係隨時間及溫度而變化。第3圖所示顯微照片分別係為在自耐綸6,6製造纖維期間所觀測到之第一斷絲處（第3A圖、第3B圖）及第二斷絲處（第3C圖、第3D圖）之亮視野顯微照片及螢光顯微照片。如藉由螢光法所證實，斷裂處具有凝膠材料，且其不溶於甲酸中。所觀測到之凝膠體處於約18微米及以下之一大小範圍內。自第3圖可見，凝膠體常常與高速製造期間發生之斷裂相關聯且係諸多斷裂之一可能原因。

【0082】 產物品質亦部分地由相對黏度標準差反映，如在以下實例中所見，相對黏度標準差意外地竟與聚醯胺被加工成纖維、膜及成型件之可加工性密切相關。藉由第1圖所示製程及設備製得且相對黏度為85之耐綸6,6具有為0.83之一相對黏度標準差，而藉由第2圖所示製程及設備製得且相對黏度為85之耐綸6,6具有為1.4之一相對黏度標準差，即高出約75%之一變異性水準。關於產物相對黏度分佈之細節顯示於第4圖、第5圖中。

實例 1：

對 PA66（亦稱為 N66）之連續縮聚

【0083】 利用第1圖所示設備來開始對PA66實施連續縮聚，在2巴之一壓力下將AH鹽溶液濃縮至大約85%固體。然後，將此熱鹽溶液饋送至縮聚反應器中，以三個階段將該縮聚反應器自240°C夾套式加熱至270°C，其中溶液溫度在18.5巴之一壓力下提高至230°C。藉由一擠壓泵自反應器末端

之貯槽移出預縮合物，並將預縮合物壓至已被加熱至290°C之一減壓器/閃蒸器上，其中一最終壓力僅為1巴。然後，使預聚物流過一相分離器、之後流過一後縮聚器，俾使最後剩餘之微量水蒸發並使預縮合物達到275°C之溫度。擠壓泵使材料穿過聚合物管被壓至筒體區溫度被設定為275°C之雙螺桿擠壓機。溫度被提升至350°C並被保持達大約20秒至30秒。擠壓機具有二個真空排出孔（vacuum vent），該等真空排出孔以28”汞柱真空度運作。排出之聚合物被泵送穿過一拉絲模頭（strand die）並被製成丸粒。

【0084】 耐綸66聚合物產物通常具有：大於50之一精確相對黏度，該精確相對黏度具有小於或等於1.25之一相對黏度標準差；當於25°C下在90%甲酸中以大於10微米之不溶物之百萬分率而測定時，小於50 ppm之一凝膠含量參數；以及當藉由對丸粒進行光學掃描而量測時，小於2,000 ppm之一平均光學缺陷水準。

實例 2 至 5：

【0085】 使用第1圖所示類別之一W/P（Werner and Pfleiderer）40毫米雙螺桿擠壓機來實施去揮發作用實驗。擠壓機之長徑比（length to diameter；L/D）係為56，且擠壓機具有14個筒體。螺桿設計有一熔化區段及二個去揮發作用區。擠壓機設置有複數個真空排出孔（排出孔充填機）。各該排出孔充填機皆連接至一液體環形真空泵，該液體環形真空泵運作以在此等排出孔處維持一預定真空度。螺桿被設計成在每一真空排出孔上游形成熔體密封。一饋料機用於精確地饋送聚合物丸粒。一五孔模頭（直徑為4毫米）安裝於擠壓機之末端處。以125磅/小時（lbs/hr）至200磅/小時之速率且以介於300轉/分鐘（rpm）與500轉/分鐘之螺桿速度執行實驗。處理溫度係介於265°C與350°C之間。使用一5'水浴來使線料冷卻並以一線料製粒

機來製成丸粒。使用來自EDL之一手持式電子溫度探針在模頭出口處量測熔體溫度。

【0086】 在甲酸中執行黏度量測（相對黏度）。使用彩色丸粒來量測滯留時間。

【0087】 下面緊接的表中顯示細節及結果。

僅使用雙螺桿擠壓機進行去揮發作用

實例	饋料速率 (PPH)	每分鐘轉數	擠壓機中之滯留時間	熔體溫度 (°C)	饋料相對黏度	最終相對黏度	相對黏度標準差	平均光學缺陷水準
2	125	450	32s	350	42	89	1.41	1670
3	150	450	30s	340	42	80	2.12	1600
4	175	450	28s	330	42	75	0.35	1440
5	200	450	24s	322	42	66	1.90	1358

實例 6 至 8：

【0088】 在實例2至5之程序之後，將一滯留時間 (residence time ; RT) 塊（滯留時間貯存容器）附裝於擠壓機之末端處。將製粒模頭安裝於滯留時間塊之末端處。滯留時間塊管之直徑係為2.2”且其長度係為3’。將來自 Ross Engineering公司之低壓降 (Low pressure drop ; LPD) 靜態混合器插入至此滯留時間塊管中。此滯留時間塊管之主要目的係為使高相對黏度聚合物處於較低熔體溫度。溫度愈高，所形成凝膠（黑斑）愈多。自實例6、7可見，在每分鐘轉數相同時，速率愈低，熔體溫度愈高。較高熔體溫度不僅僅會提高相對黏度，而且會形成較多降解產物。

【0089】 容許在滯留時間塊 (RTB) 內停留足以使相對黏度達到平衡

水分含量之反應時間。

【0090】 下面緊接的表中顯示細節及結果。

使用雙螺桿擠壓機及滯留時間塊進行去揮發作用

實例	饋料速率 (PPH)	每分鐘轉數	滯留時間 (總計) 擠壓機+滯留時間塊	熔體溫度 (°C)	饋料相對黏度	最終相對黏度	相對黏度標準差	凝膠含量參數	平均光學缺陷水準
6	125	450	112s	315	42	88	1.17	16.4	1792
7	150	450	100s	310	42	83	0.77	12.6	1360
8	150	450	98s	318	46*	95	1.77	15.3	1920

*聚合物具有一不同組成

實例 9：

【0091】 為進行比較，藉由以下方式來製備耐綸66聚合物：將低分子量耐綸66聚合物片料饋送至如結合第2圖所示及所述之一固態聚合柱筒並進行固態聚合，俾使最終產物具有為85之一相對黏度。

實例 10 至 13：

【0092】 在此等實例中，自根據實例1至8中大體所述之反應性擠壓製程所製得之聚合物來紡出適用於輪胎簾布 (tire cord) 之高韌度耐綸66複絲紗。以一種傳統方式對呈片料形式之耐綸66聚合物進行熔紡以提供一初紡複絲紗，該耐綸66聚合物含有150 ppm苯次膦酸、呈溴化銅形式之70 ppm銅、以及呈溴化鉀及碘化鉀形式之鉀，且具有約為85之一相對黏度，並具

有平衡之胺端基及羧端基。將本發明在實例2至8中所述之呈片料形式之耐綸66聚合物自一單獨倉饋送至一擠壓機上、之後經過一驟冷區（quench zone）及一拉伸區（draw zone）。拉伸比（draw ratio）係由最高軋輥速度與最低軋輥速度之比率決定。將結果與一固態聚合製程進行比較，在固態聚合製程中，自一連續聚合線生產呈片料形式之耐綸66聚合物、之後使其經過固態聚合柱筒，以將聚合物之相對黏度提高至85（實例9）。藉由應力測試來測定每一種方法中聚合物片料之紡絲效能，在應力測試中，逐步提高拉伸比，且使用線上斷絲偵測器記錄每一步驟之平均斷絲數。根據每一拉伸比收集複數個筒管，並測試所獲得紗線之物理性質。紗線之品質係由在紡絲期間當將紗線拉伸至達成9.5克/丹尼之一程度時平均斷絲計數之數值決定。下表中之結果顯示，根據實例1至8中大體所述之製程自耐綸66片料所生產之初紡紗線能夠以較低之每分鐘平均斷絲計數獲得9.5克/丹尼韌度。亦報告不溶於甲酸中之凝膠之量。來自反應性真空擠壓製程之聚合物較藉由連續聚合、之後進行固態聚合製程所生產之傳統聚合物顯示出更少之不溶物。

【0093】 下面緊接的表中顯示細節及結果。

實例	製程	聚合物相對黏度	在 9.5 克/丹尼下之平均 BFC/分鐘	凝膠含量參數 (ppm)	相對黏度標準差	平均光學缺陷水準 (ppm)
10	固態聚合	85	0.95	11.6	1.6	187
11	固態聚合	85	0.81	10.6	1.3	272
12	反應性真空擠壓	85	0.35	8.4	0.6	1472
13	反應性真空擠壓	85	0.07	9.7	0.7	704

【0094】 固態聚合材料在光學缺陷水準方面係優越的，但展現出更多纖維絲斷裂。並非旨在受任一理論所限，據認為紡絲效能與凝膠含量及/或相對黏度標準差之相關性較與光學缺陷水準之相關性更強。

【0095】 複絲耐綸紗線及其在輪胎簾布中之使用相當詳盡地論述於第7,159,381號美國專利、第4,720,943號美國專利及第4,416,935號美國專利中。

本發明較佳實施例之列表

【0096】 因此，在本發明之一第一聚醯胺聚合物實施例中，提供一種高分子量聚醯胺聚合物，其中該聚醯胺聚合物之特徵在於，當在一90%強度甲酸溶液中量測時，大於50之一精確相對黏度，其中該精確相對黏度具有小於或等於1.25之一相對黏度標準差。

【0097】 提供呈一高分子量聚醯胺聚合物之形式之一第二聚醯胺聚合物實施例，其中該聚醯胺聚合物之特徵在於：

當在一90%強度甲酸溶液中量測時，大於50之一相對黏度；

當於25°C下在90%甲酸中以大於10微米之不溶物之百萬分率(part per million；ppm)而測定時，小於50 ppm之一凝膠含量參數；以及

當藉由對丸粒進行光學掃描而量測時，小於2,000 ppm之一平均光學缺陷水準。

【0098】 提供呈一高分子量聚醯胺聚合物之形式之一第三聚醯胺聚合物實施例，其中該聚醯胺聚合物之特徵在於：

當在一90%強度甲酸溶液中量測時，大於50之一相對黏度；以及

當於 25°C 下在 90%甲酸中以大於 10 微米之不溶物之百萬分率而測定時，小於 50 ppm 之一凝膠含量參數。

【0099】 提供呈一高分子量聚醯胺聚合物之形式之本發明又一第四聚醯胺聚合物實施例，其中該聚醯胺聚合物之特徵在於：

當在一 90%強度甲酸溶液中量測時，大於 50 之一精確相對黏度，其中該精確相對黏度具有小於或等於 1.25 之一相對黏度標準差；

當於 25°C 下在 90%甲酸中以大於 10 微米之不溶物之百萬分率而測定時，小於 50 ppm 之一凝膠含量參數；以及

當藉由對丸粒進行光學掃描而量測時，小於 2,000 ppm 之一平均光學缺陷水準。

【0100】 其他實施例包含以下各項：

【0101】 第五聚醯胺聚合物實施例係為如聚醯胺聚合物實施例1至4中任一項所述之聚醯胺聚合物，其中該聚合物係為耐綸6,6聚合物。

【0102】 第六聚醯胺聚合物實施例係為如聚醯胺聚合物實施例1至4中任一項所述之聚醯胺聚合物，其中該聚合物係為耐綸6聚合物。

【0103】 第七聚醯胺聚合物實施例係為如聚醯胺聚合物實施例1至4中任一項所述之聚醯胺聚合物，其中該聚合物係為耐綸6,6與耐綸6之一無規共聚物。

【0104】 第八聚醯胺聚合物實施例係為如前述聚醯胺聚合物實施例中任一項所述之聚醯胺聚合物，其中當在一90%強度甲酸溶液中量測時，該

相對黏度係大於70。

【0105】 第九聚醯胺聚合物實施例係為如前述聚醯胺聚合物實施例中任一項所述之聚醯胺聚合物，其中當在一90%強度甲酸溶液中量測時，該相對黏度係大於90。

【0106】 第十聚醯胺聚合物實施例係為如前述聚醯胺聚合物實施例中任一項所述之聚醯胺聚合物，其中當在一90%強度甲酸溶液中量測時，該相對黏度係處於自50至200之範圍內。

【0107】 第十一聚醯胺聚合物實施例係為如前述聚醯胺聚合物實施例中任一項所述之聚醯胺聚合物，其中當在一90%強度甲酸溶液中量測時，該相對黏度係處於自75至100之範圍內。

【0108】 第十二聚醯胺聚合物實施例係為如前述聚醯胺聚合物實施例中任一項所述之聚醯胺聚合物，其中當在一90%強度甲酸溶液中量測時，該相對黏度係處於自80至97.5之範圍內。

【0109】 第十三實施例係為如前述聚醯胺聚合物實施例中任一項所述之聚醯胺聚合物，其中該精確相對黏度具有小於1.0之一相對黏度標準差。

【0110】 第十四聚醯胺聚合物實施例係為如前述聚醯胺聚合物實施例中任一項所述之聚醯胺聚合物，其中該精確相對黏度具有小於0.9之一相對黏度標準差。

【0111】 第十五聚醯胺聚合物實施例係為如前述聚醯胺聚合物實施例中任一項所述之聚醯胺聚合物，其中該精確相對黏度具有自0.5至1.25之一相對黏度標準差。

【0112】 第十六聚醯胺聚合物實施例係為如聚醯胺聚合物實施例1至

5及8至15中任一項所述之聚醯胺聚合物，其中該聚合物係為被製成爲一複絲紗且具有以下特性之一耐綸6,6聚合物：大於9.0克/丹尼之韌度；大於18%之伸長率；以及小於2/20磅筒管之斷絲率。

【0113】 第十七聚醯胺聚合物實施例係爲如聚醯胺聚合物實施例16所述之聚醯胺聚合物，其被製成爲一複絲紗且具有以下特性：大於9.0克/丹尼之韌度；大於18%之伸長率；以及小於1/20磅筒管或0.5/20磅筒管之斷絲率。

【0114】 第十八聚醯胺聚合物實施例係爲如聚醯胺聚合物實施例16或17所述之耐綸6,6 複絲紗，其中該紗線被併入至以下各項其中之一或多者：輪胎、安全氣囊、安全帶、及工業織物。

【0115】 第十九聚醯胺聚合物實施例係爲如聚醯胺聚合物實施例1至5及8至18中任一項所述之聚醯胺聚合物，其中進一步地，該聚醯胺係爲一耐綸6,6聚合物，當於25°C下在90%甲酸中以大於10微米之不溶物之百萬分率而測定時，該耐綸6,6聚合物展現出小於40 ppm之一凝膠含量參數。

【0116】 第二十聚醯胺聚合物實施例係爲如聚醯胺聚合物實施例19所述之聚醯胺聚合物，其中進一步地，當於25°C下在90%甲酸中以大於10微米之不溶物之百萬分率而測定時，該耐綸6,6聚合物展現出小於25 ppm之一凝膠含量參數。

【0117】 第二十一聚醯胺聚合物實施例係爲如聚醯胺聚合物實施例19所述之聚醯胺聚合物，其中進一步地，當於25°C下在90%甲酸中以大於10微米之不溶物之百萬分率而測定時，該耐綸6,6聚合物展現出自1 ppm至小於10 ppm之一凝膠含量參數。

【0118】 第二十二聚醯胺聚合物實施例係為如聚醯胺聚合物實施例19所述之聚醯胺聚合物，其中進一步地，當於25°C下在90%甲酸中以大於10微米之不溶物之百萬分率而測定時，該耐綸6,6聚合物展現出小於10 ppm之一凝膠含量參數。

【0119】 第二十三聚醯胺聚合物實施例係為如聚醯胺聚合物實施例1至5及8至22中任一項所述之聚醯胺聚合物，其中進一步地，該聚醯胺係為耐綸6,6聚合物，該耐綸6,6聚合物展現出不大於1000 ppm之一平均光學缺陷水準。

【0120】 第二十四聚醯胺聚合物實施例係為如聚醯胺聚合物實施例23所述之聚醯胺聚合物，其中進一步地，該耐綸6,6聚合物展現出不大於500 ppm之一平均光學缺陷水準。

【0121】 本發明之其他態樣包含用於製造具有如上述聚醯胺聚合物實施例1至24所述特徵其中之任一者之高分子量聚醯胺之製程。

【0122】 在本發明之一第一製程實施例中，提供一種製造具有一精確相對黏度及一低凝膠含量之一高分子量聚醯胺聚合物之方法，其包含：

(a) 提供一第一聚醯胺聚合物熔體，該第一聚醯胺聚合物熔體包含具有一第一相對黏度之一第一聚醯胺聚合物；

(b) 將該第一聚醯胺聚合物熔體饋送至一雙螺桿擠壓機 (twin screw extruder)；

(c) 在該雙螺桿擠壓機中於真空下對該第一聚醯胺聚合物熔體進行熔體處理 (melt-processing)，以自該第一聚醯胺聚合物熔體移除蒸氣及其他揮

發物，藉此提高該聚合物熔體之分子量，進而提供一第二聚醯胺聚合物熔體，該第二聚醯胺聚合物熔體包含具有一第二相對黏度之一第二聚醯胺聚合物，

該第二聚醯胺聚合物之特徵在於：(i) 當在一 90%強度甲酸溶液中量測時，大於 50 之一精確相對黏度，該精確相對黏度具有小於或等於 1.25 之一相對黏度標準差；或 (ii) 當於 25°C 下在一 90%甲酸溶液中以大於 10 微米之不溶物之百萬分率而測定時，小於 50 ppm 之一凝膠含量參數、以及當藉由以 50 微米解析度進行光學掃描而量測時，小於 2000 ppm 之一平均光學缺陷水準；

(d) 視需要將該第二聚合物熔體饋送至一滯留時間貯存容器(residence time dwell vessel)，並在該滯留時間貯存容器中對該第二聚合物熔體進行熔體處理，以提供一第三聚醯胺聚合物熔體，該第三聚醯胺聚合物熔體包含具有一第三相對黏度之一第三聚醯胺聚合物，該第三相對黏度高於該第二聚醯胺聚合物之該第二相對黏度，

該第三聚醯胺聚合物之特徵在於：(i) 當在一 90%強度甲酸溶液中量測時，大於 50 之一精確相對黏度，該精確相對黏度具有小於或等於 1.25 之一相對黏度標準差；或 (ii) 當於 25°C 下在一 90%甲酸溶液中以大於 10 微米之不溶物之百萬分率而測定時，小於 50 ppm 之一凝膠含量參數、以及當藉由以 50 微米解析度進行光學掃描而量測時，小於 2000 ppm 之一平均光學缺陷水準；以及

(e) 回收一聚醯胺聚合物產物，該聚醯胺聚合物產物之特徵在於：(i)

當在一 90%強度甲酸溶液中量測時，大於 50 之一精確相對黏度，該精確相對黏度具有小於或等於 1.25 之一相對黏度標準差；或 (ii) 當於 25°C 下在一 90%甲酸溶液中以大於 10 微米之不溶物之百萬分率而測定時，小於 50 ppm 之一凝膠含量參數，以及當藉由以 50 微米解析度進行光學掃描而量測時，小於 2000 ppm 之一平均光學缺陷水準。

【0123】 第二製程實施例係為如製程實施例1所述之製造具有一精確相對黏度及一低凝膠含量之一高分子量聚醯胺聚合物之方法，其中該聚醯胺聚合物熔體係在自280°C至350°C範圍內之一溫度下於該雙螺桿擠壓機中被進行熔體處理。

【0124】 第三製程實施例係為如製程實施例1所述之製造具有一精確相對黏度及一低凝膠含量之一高分子量聚醯胺聚合物之方法，其中該聚醯胺聚合物熔體係在自285°C至305°C範圍內之一溫度下於該雙螺桿擠壓機中被進行熔體處理。

【0125】 第四製程實施例係為如前述製程實施例中任一項所述之製造具有一精確相對黏度及一低凝膠含量之一高分子量聚醯胺聚合物之方法，其中該聚醯胺聚合物熔體係在600毫米汞柱真空度至725毫米汞柱真空度範圍內之真空度下於該雙螺桿擠壓機中被進行熔體處理。

【0126】 第五製程實施例係為如前述製程實施例中任一項所述之製造具有一精確相對黏度及一低凝膠含量之一高分子量聚醯胺聚合物之方法，其中該聚醯胺聚合物熔體係在650毫米汞柱真空度至725毫米汞柱真空度範圍內之真空度下於該雙螺桿擠壓機中被進行熔體處理。

【0127】 第六製程實施例係為如前述製程實施例中任一項所述之製

造具有一精確相對黏度及一低凝膠含量之一高分子量聚醯胺聚合物之方法，其中該聚醯胺聚合物熔體在該雙螺桿擠壓機中被進行熔體處理時在擠壓機中之一滯留時間少於60秒。

【0128】 第七製程實施例係為如前述製程實施例中任一項所述之製造具有一精確相對黏度及一低凝膠含量之一高分子量聚醯胺聚合物之方法，其中該聚醯胺聚合物熔體在該雙螺桿擠壓機中被進行熔體處理時在擠壓機中之一滯留時間少於30秒。

【0129】 第八製程實施例係為如前述製程實施例中任一項所述之製造具有一精確相對黏度及一低凝膠含量之一高分子量聚醯胺聚合物之方法，其中該聚醯胺聚合物熔體在該雙螺桿擠壓機中被進行熔體處理時在擠壓機中之一滯留時間少於20秒。

【0130】 第九製程實施例係為如前述製程實施例中任一項所述之製造具有一精確相對黏度及一低凝膠含量之一高分子量聚醯胺聚合物之方法，其中該聚醯胺聚合物熔體在該雙螺桿擠壓機中被進行熔體處理時在擠壓機中之一滯留時間係自10秒至60秒。

【0131】 第十製程實施例係為如前述製程實施例中任一項所述之製造具有一精確相對黏度及一低凝膠含量之一高分子量聚醯胺聚合物之方法，該方法包含：將該第二聚合物熔體饋送至一滯留時間貯存容器，並在該滯留時間貯存容器中對該第二聚合物熔體進行熔體處理，以提供該第三聚醯胺聚合物熔體，該第三聚醯胺聚合物熔體包含具有一第三相對黏度之一第三聚醯胺聚合物，該第三相對黏度高於該第二聚醯胺聚合物之該第二相對黏度，該第三聚醯胺聚合物之特徵在於：(i) 當在一90%強度甲酸溶液中量測時，大於50之一精確相對黏度，該精確相對黏度具有小於或等於1.25

之一相對黏度標準差；或 (ii) 當於25°C下在—90%甲酸溶液中以大於10微米之不溶物之百萬分率而測定時，小於50 ppm之一凝膠含量參數、以及當藉由以50微米解析度進行光學掃描而量測時，小於2000 ppm之一平均光學缺陷水準。

【0132】 第十一製程實施例係為如製程實施例10所述之製造具有一精確相對黏度及一低凝膠含量之一高分子量聚醯胺聚合物之方法，其中該聚醯胺聚合物熔體係在自280°C至350°C之範圍內之一溫度下在該滯留時間貯存容器中被進行熔體處理。

【0133】 第十二製程實施例係為如製程實施例10所述之製造具有一精確相對黏度及一低凝膠含量之一高分子量聚醯胺聚合物之方法，其中該聚醯胺聚合物熔體係在自285°C至305°C之範圍內之一溫度下在該滯留時間貯存容器中被進行熔體處理。

【0134】 第十三製程實施例係為如製程實施例10、11或12所述之製造具有一精確相對黏度及一低凝膠含量之一高分子量聚醯胺聚合物之方法，其中該聚醯胺聚合物熔體在該滯留時間貯存容器中被進行熔體處理時在該滯留時間貯存容器中之滯留時間係為自30秒至5分鐘。

【0135】 第十四製程實施例係為如製程實施例10、11、12、或13所述之製造具有一精確相對黏度及一低凝膠含量之一高分子量聚醯胺聚合物之方法，其中該聚醯胺聚合物熔體在該滯留時間貯存容器中被進行熔體處理時在該滯留時間貯存容器中之滯留時間係為至少1分鐘。

【0136】 第十五製程實施例係為如製程實施例10、11、12、13、或14所述之製造具有一精確相對黏度及一低凝膠含量之一高分子量聚醯胺聚合

物之方法，其中該聚醯胺聚合物熔體在該滯留時間貯存容器中被進行熔體處理時在該滯留時間貯存容器中之一滯留時間係為自1.5分鐘至3分鐘。

【0137】 自製程實施例1至15中任一項所回收之聚醯胺產物可具有上文結合聚醯胺聚合物實施例1至24所述之任一或所有特徵及組合。

【0138】 儘管已詳細地闡述了本發明，但熟習此項技術者將輕易明白本發明精神及範圍內之潤飾。此等潤飾亦被視為本發明之一部分。鑒於前面之論述、此項技術中之相關知識、以及上文結合對先前技術之說明以及對實施例之詳細說明所述之參考文獻（該等參考文獻之揭露內容皆以引用方式併入本文中），認為不需要進一步進行說明。另外，根據前面之論述應理解，可全部地或部分地組合或互換本發明之態樣及各種實施例之部分。此外，此項技術中具有通常知識者將瞭解，前面之說明僅係用於舉例，而非旨在限制本發明。

【符號說明】

- 10 設備
- 12 蒸發器
- 14 塞流反應器
- 16 熱交換器
- 18 相分離器
- 20 後縮聚容器
- 22 雙螺桿擠壓機
- 24 馬達

- 26 滯留時間塊／滯留時間貯存容器
- 28 製粒機
- 30 固態聚合設備
- 32 濕屑料倉
- 34、35 饋料斗
- 38 結晶器
- 40 固態聚合塔
- 42、44 產物斗
- 46、48 熱量與水分調節器
- 50 水分調節倉
- 52 緩衝斗

申請專利範圍

1. 一種高分子量耐綸6,6聚合物，其中該耐綸6,6聚合物之特徵在於：
當在一90%強度甲酸溶液中量測時，大於60之一精確相對黏度 (Relative Viscosity ; RV)，其中該精確相對黏度具有小於或等於1.25之一相對黏度標準差；
當於25°C下在90%甲酸中以大於10微米之不溶物之百萬分率 (part per million ; ppm) 而測定時，小於50 ppm之一凝膠含量參數 (Gel Content Parameter)；以及
當藉由對九粒進行光學掃描而量測時，小於2,000 ppm之一平均光學缺陷水準 (Average Optical Defect Level)。
2. 如請求項1所述之高分子量耐綸6,6聚合物，其中當在一90%強度甲酸溶液中量測時，該相對黏度係大於70。
3. 如請求項1所述之高分子量耐綸6,6聚合物，其中當在一90%強度甲酸溶液中量測時，該相對黏度係處於自75至100之範圍內。
4. 如請求項1所述之高分子量耐綸6,6聚合物，其中該相對黏度具有小於1.0之一相對黏度標準差。
5. 如請求項1所述之高分子量耐綸6,6聚合物，其中該聚合物被製成為一具有以下特性之複絲紗：大於9.0克/丹尼之韌度；大於18%之伸長率；以及小於2/20磅筒管之斷絲率。
6. 如請求項1所述之高分子量耐綸6,6聚合物，其中該聚合物於25°C下在90%甲酸中以大於10微米之不溶物之百萬分率而測定時，該耐綸6,6聚合

物展現出小於25 ppm之一凝膠含量參數。

7. 如請求項1所述之高分子量耐綸6,6聚合物，其中，當於25°C下在90%甲酸中以大於10微米之不溶物之百萬分率而測定時，該耐綸6,6聚合物展現出小於10 ppm之一凝膠含量參數。

8. 一種製造具有一精確相對黏度及低凝膠含量之一高分子量聚醯胺聚合物之方法，包含：

(a) 提供一第一聚醯胺聚合物熔體，該第一聚醯胺聚合物熔體包含具有一第一相對黏度之一第一聚醯胺聚合物；

(b) 將該第一聚醯胺聚合物熔體饋送至一雙螺桿擠壓機 (twin screw extruder)；

(c) 在該雙螺桿擠壓機中於真空下對該第一聚醯胺聚合物熔體進行熔體處理 (melt-processing) 保持少於30秒之滯留時間，以自該第一聚醯胺聚合物熔體移除蒸氣及其他揮發物，藉此提高該聚合物熔體之該分子量，進而提供一第二聚醯胺聚合物熔體，該第二聚醯胺聚合物熔體包含具有一第二相對黏度之一第二聚醯胺聚合物，

該第二聚醯胺聚合物之特徵在於：(i) 當在一90%強度甲酸溶液中量測時，大於50之一精確相對黏度，該精確相對黏度具有小於或等於1.25之一相對黏度標準差；或 (ii) 當於25°C下在一90%甲酸溶液中以大於10微米之不溶物之百萬分率而測定時，小於50 ppm之一凝膠含量參數、以及當藉由以50微米解析度進行光學掃描而量測時，小於2000 ppm之一平均光學缺陷水準；

視需要之 (d)：將該第二聚合物熔體饋送至一滯留時間貯存容器 (residence time dwell vessel)，並在該滯留時間貯存容器中對該第二聚合物熔體進行熔體處理，以提供一第三聚醯胺聚合物熔體，該第三聚醯胺聚合物熔體包含具有一第三相對黏度之一第三聚醯胺聚合物，該第三相對黏度高於該第二聚醯胺聚合物之該第二相對黏度，

該第三聚醯胺聚合物之特徵在於：(i) 當在一90%強度甲酸溶液中量測時，大於50之一精確相對黏度，該精確相對黏度具有小於或等於1.25之一相對黏度標準差；或 (ii) 當於25°C 下在一90%甲酸溶液中以大於10微米之不溶物之百萬分率而測定時，小於50 ppm之一凝膠含量參數、以及當藉由以50微米解析度進行光學掃描而量測時，小於2000 ppm之一平均光學缺陷水準；以及

(e) 回收一聚醯胺聚合物產物，該聚醯胺聚合物產物之特徵在於：(i) 當在一90%強度甲酸溶液中量測時，大於50之一精確相對黏度，該精確相對黏度具有小於或等於1.25之一相對黏度標準差；或 (ii) 當於25°C 下在一90%甲酸溶液中以大於10微米之不溶物之百萬分率而測定時，小於50 ppm之一凝膠含量參數，以及當藉由以50微米解析度進行光學掃描而量測時，小於2000 ppm之一平均光學缺陷水準。

9. 如請求項8所述之製造具有一精確相對黏度及低凝膠含量之一高分子量聚醯胺聚合物之方法，其中該在該雙螺桿擠壓機中於真空下對該第一聚醯胺聚合物熔體進行熔體處理，以自該第一聚醯胺聚合物熔體移除蒸氣及其他揮發物之步驟，係於不存在添加蒸氣或氣體之情況下進行。

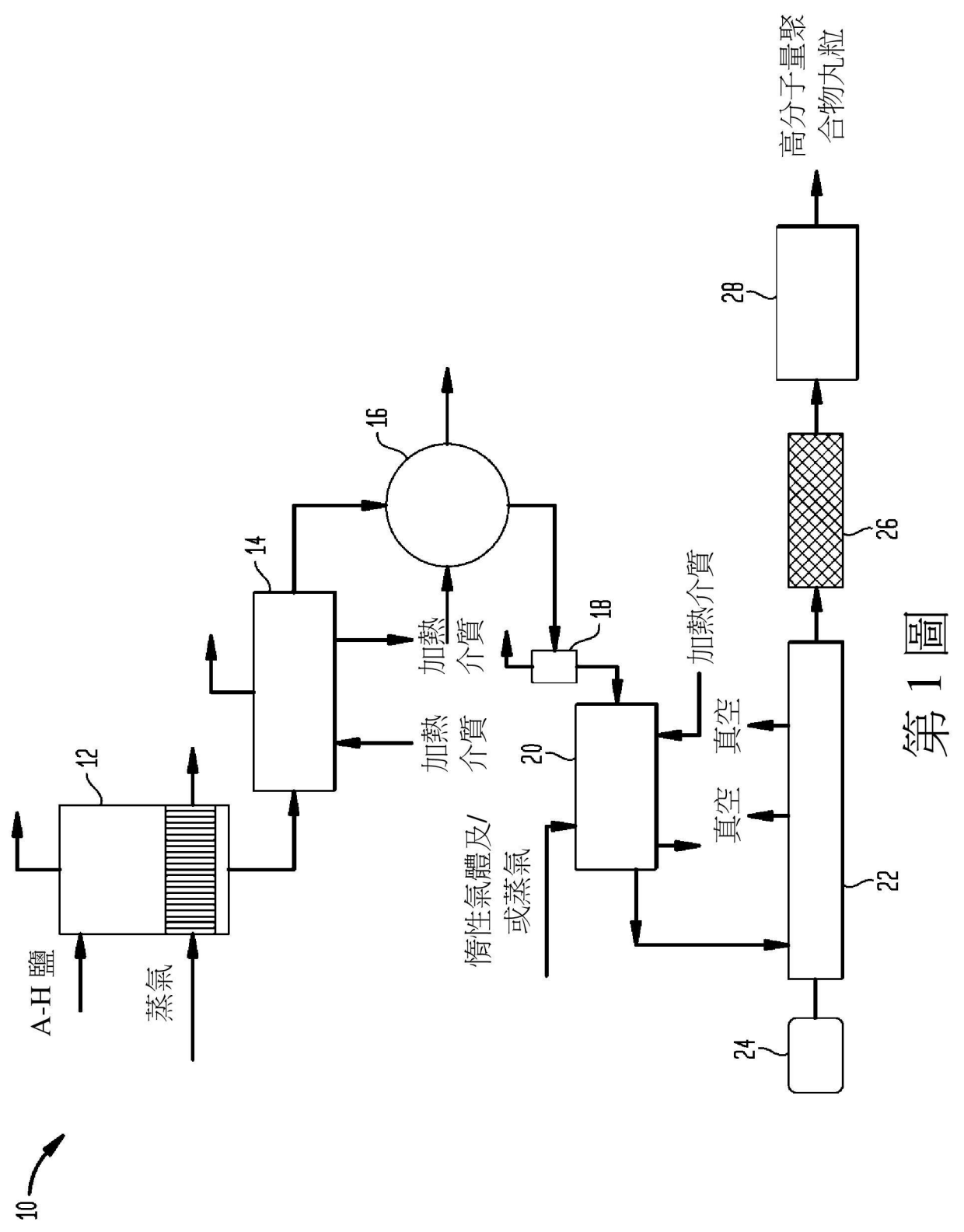
10. 如請求項8所述之製造具有一精確相對黏度及低凝膠含量之一高分子量聚醯胺聚合物之方法，其中該聚醯胺聚合物熔體係在600毫米汞柱真空度至725毫米汞柱真空度範圍內之真空度下，於該雙螺桿擠壓機中被進行熔體處理。
11. 如請求項8所述之製造具有一精確相對黏度及低凝膠含量之一高分子量聚醯胺聚合物之方法，其包含：

(d) 將該第二聚合物熔體饋送至一滯留時間貯存容器 (residence time dwell vessel)，並在該滯留時間貯存容器中對該第二聚合物熔體進行熔體處理，以提供一第三聚醯胺聚合物熔體，該第三聚醯胺聚合物熔體包含具有一第三相對黏度之一第三聚醯胺聚合物，該第三相對黏度高於該第二聚醯胺聚合物之該第二相對黏度，

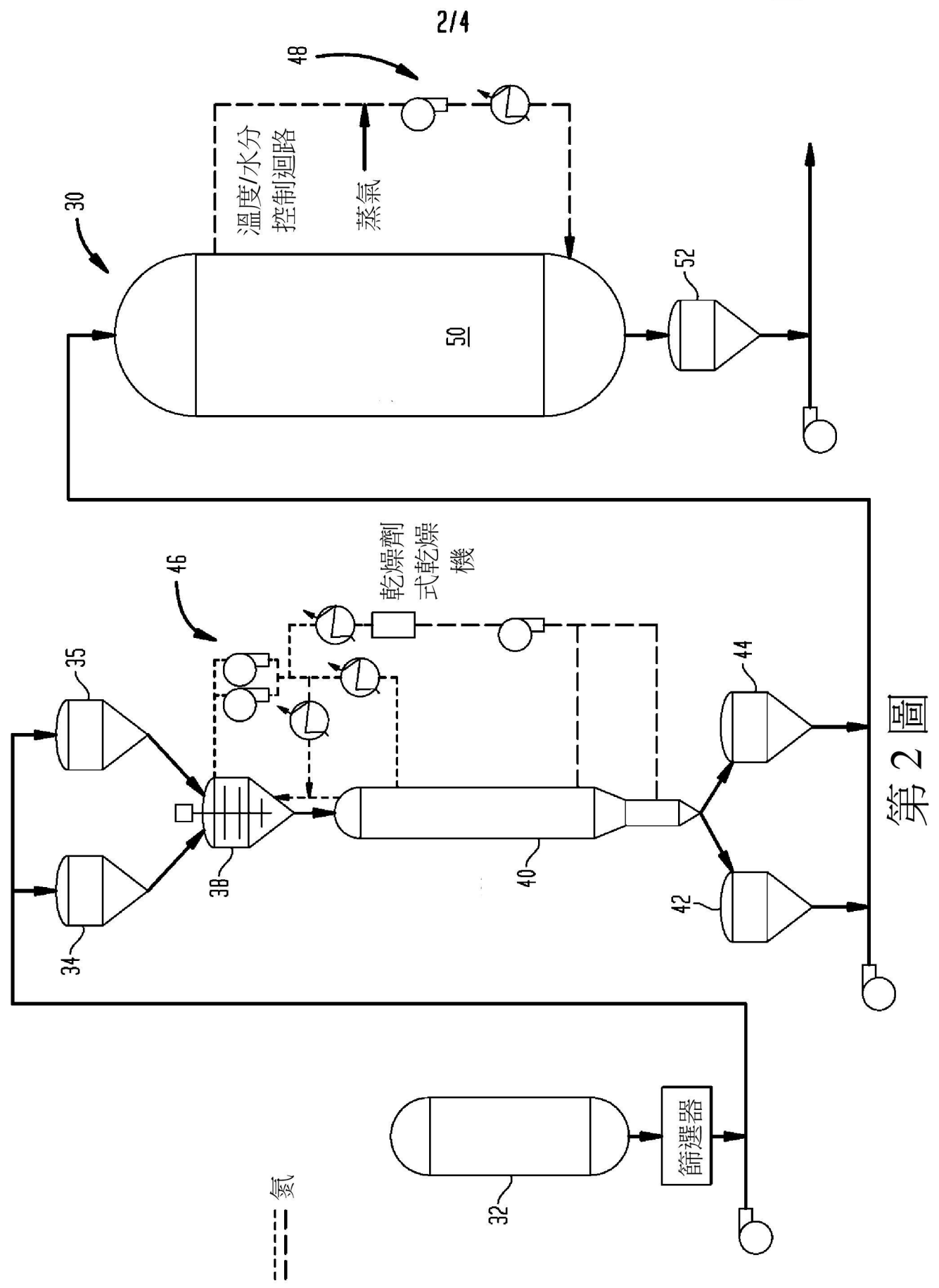
該第三聚醯胺聚合物之特徵在於：(i) 當在一90%強度甲酸溶液中量測時，大於50之一精確相對黏度，該精確相對黏度具有小於或等於1.25之一相對黏度標準差；或(ii) 當於25°C下在一90%甲酸溶液中以大於10微米之不溶物之百萬分率而測定時，小於50 ppm之一凝膠含量參數、以及當藉由以50微米解析度進行光學掃描而量測時，小於2000 ppm之一平均光學缺陷水準。

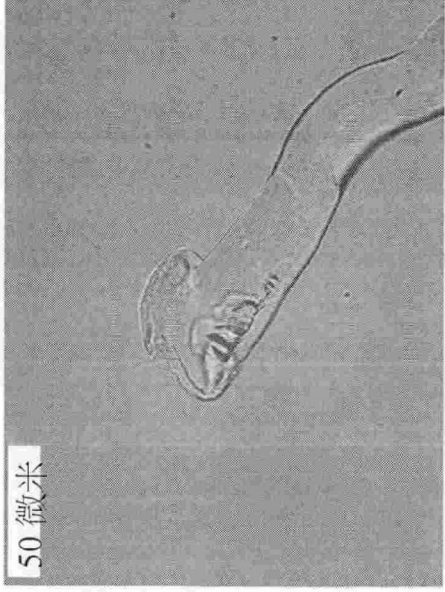
【發明圖式】

圖式替換 (2020年9月)



第1圖

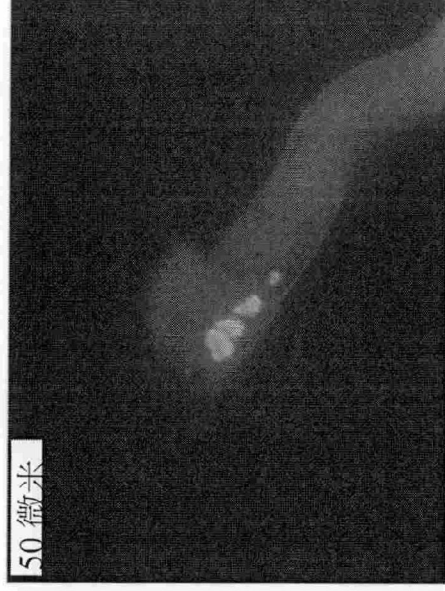




亮視野顯微鏡檢法

斷頭

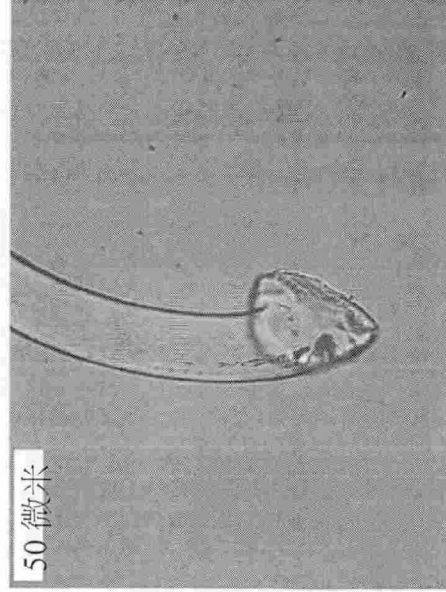
第3A圖



螢光顯微鏡檢法

斷頭

第3B圖



亮視野顯微鏡檢法

斷頭

第3C圖

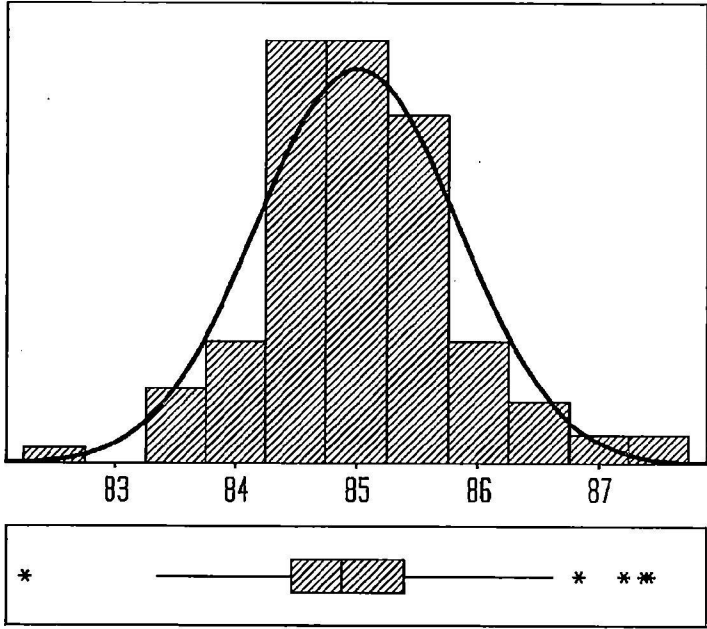


螢光顯微鏡檢法

斷頭

第3D圖

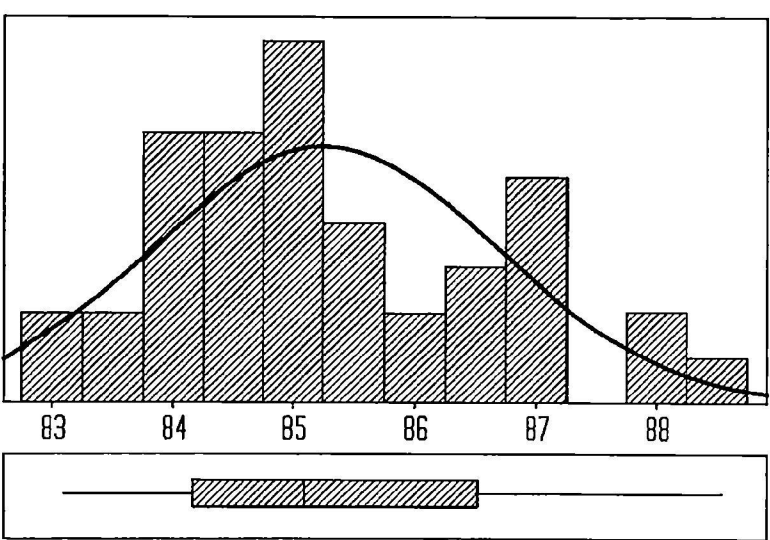
反應性真空擠壓聚合物製程



平均值	85.008
標準差	0.833
變異數	0.693
N	109

第 4 圖

SSP 製程



平均值	85.266
標準差	1.428
變異數	2.040
N	41

第 5 圖