



# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 92123860

※ 申請日期： 92 8 29

※IPC 分類：C08L77/00, C08G69/04

## 壹、發明名稱：(中文/英文)

聚醯胺之連續製法

METHOD FOR CONTINUOUSLY PRODUCING POLYAMIDE

## 貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文) (簽章) ID :

東洋紡績股份有限公司(東洋紡績株式会社)

TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA

代表人：(中文/英文) (簽章)

津村準二

TSUMURA, JUNJI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國大阪市北區堂島浜二丁目 2 番 8 號

國籍：(中文/英文)

日本

Japan

## 參、發明人：(共 6 人)

姓名：(中文/英文) ID :

1. 辻井康人/TSUJII, YASUHIRO

2. 丸山岳/MARUYAMA, GAKU

3. 小川薰/OGAWA, KAORU

4. 高田益明/TAKADA, YOSHINORI

5. 小石一壽/KOISHI, KAZUHISA

6. 鈴木健太/SUSUKI, KENTA

## 住居所地址：(中文/英文)

1. 日本國福井縣敦賀市東洋町 10 番 24 號  
東洋紡績株式会社 ポリマ - 開発センター - 内  
c/o TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA, Polymer Development Center,  
10-24, Toyo-cho, Tsuruga-shi, Fukui, Japan
2. 同上 1.
3. 日本國大阪府大阪市北區堂島浜 2 丁目 2 番 8 號  
東洋紡績株式会社 本社内  
c/o TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA, Head Office,  
2-8, Dojimahama 2-chome, Kita-ku, Osaka-shi, Osaka, Japan
4. 日本國福井縣敦賀市吳羽町 1 番 1 號  
東洋紡績株式会社 敦賀ポリマ - 工場内  
c/o TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA, Tsuruga Polymer Plant,  
1-1, Kureha-cho, Tsuruga-shi, Fukui, Japan
5. 日本國福井縣敦賀市東洋町 10 番 24 號  
東洋紡績株式会社 敦賀ポリマー工場内  
c/o TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA, Tsuruga Polymer Plant,  
10-24, Toyo-cho, Tsuruga-shi, Fukui, Japan
6. 日本國福井縣敦賀市東洋町 10 番 24 號  
東洋紡績株式会社 ポリマ - 開発センター - 内  
c/o TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA, Polymer Development Center,  
10-24, Toyo-cho, Tsuruga-shi, Fukui, Japan

## 國 籍：(中文/英文)

1. ~6. 日本/Japan

肆、聲明事項：

本案係符合專利法第二十條第一項  第一款但書或  第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利  主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 2002.08.30 特願 2002-253222
2. 日本 2002.08.30 特願 2002-253223
3. 日本 2002.12.25 特願 2002-374208

主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.
- 2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

## 玖、發明說明：

### 【本發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種品質佳且聚合度安定的聚醯胺之連續製法。本發明之連續製法可使用脂肪族聚醯胺、含芳香族之聚醯胺中任一種，以使用於製造條件較難的含芳香族之聚醯胺較佳。

具有芳香環之聚醯胺以使用於機械強度及尺寸安定性優異的薄膜、片板、包裝袋、瓶子、步驟塑膠、纖維等較佳。

### 【先前技術】

聚醯胺樹脂就物理、機械性質係優異的，廣泛使用於薄膜、片板、包裝袋、步驟塑膠、纖維等用途。

以往，此等用途中主要使用耐龍 6 或耐龍 66 等脂肪族聚醯胺。脂肪族聚醯胺會有於吸水、吸濕時，與乾燥時之間的尺寸變化大，又、脂肪族有彈性率小、過軟的缺點，而企求更高性能之聚醯胺樹脂。該背景係藉由習知脂肪族聚醯胺中、由 TPA(對酞酸)或 IPA(異酞酸)等之芳香族二羧酸共聚合，以達成聚醯胺樹脂之高性能化。例如日本特開昭 59-155426 號或日本國特開昭 62-156130 號公報中揭示使 TPA 或 IPA 共聚合的聚醯胺樹脂。

一般而言，導入芳香環之聚醯亞胺架構時，由於製造具有高熔點化、高熔融黏度之聚醯胺時溫度條件較為嚴酷，會更為促進因熱分解反應劣化或凝膠化物生成或熱劣化。結果，凝膠化物在聚合反應器內堆積導致清洗頻率增多，又凝膠化物混入樹脂中、因熱劣化導致物性降低，無法製

得高品質之聚醯胺樹脂。

該主要原因係聚醯胺樹脂在高溫度條件下長時間滯留，有許多提議防止該情形之各種製法。例如，日本特開昭 60-206828 號公報、日本特開平 2-187427 號公報、日本特開平 8-170895 號公報中揭示的製法，以避免在高溫下長時間滯留為目的時、直接使初期縮合物取出作為預聚物，使其在聚合物熔點以下的溫度下，藉由固相聚合控制熱分解、劣化。然而，此等皆為浴槽式製法，就製造效率而言不佳、或產生在浴槽間之品質差異。

此外，聚醯胺使用對二甲苯二胺(PXD)或間二甲苯二胺(MXD)等之芳香族二胺作為原料，實現吸水性降低或彈性率提高等含芳香族之聚醯胺大多為已知。

一般使用製造 6,6-耐龍之二胺與二羧酸作為聚醯胺製造之原料。此時，為提高作為製品使用的聚合度時，二胺成分與二羧酸成分之莫耳平衡性管理極為重要。解決方策係一般的加入二胺成分與二羧酸成分之兩成分作為水溶液後，進行 pH 值調整以形成胺與羧酸之鹽的方法，鹽形成法為進行聚合反應時，除去多量水分係為必要。因此，與生產量相比，就多量熱量為必要而言會有裝置大型化等問題。另外，於連續製造時由於每次 pH 調整所需時間，無法稱為效率佳的方法。

為解決使用鹽水溶液的聚合法中之上述問題時，提案不使用水為溶劑、進行聚醯胺之連續聚合方法。

例如，日本特表平 10-509760 號公報中採用使熔融狀態二羧酸過多成分供應給多段反應器，使不足的二胺成分添

加於該反應器。然而，該方法由於在聚合反應器中添加二胺與聚合反應並行係為必要，故裝置之構造特殊且複雜。

於日本特開 2001-200052 號公報中揭示，包含有含二甲苯二胺之二胺與二羧酸所成的漿料連續供應給無帶狀之二軸押出機，加熱進行醯胺化反應的步驟，與在帶狀一軸押出機中使以醯胺化反應生成的縮合水分離除去，且提高聚醯胺之聚合度步驟中聚醯胺的連續式製法。同號公報中在 80℃ 以下之低溫下以分段式調合二胺與二羧酸之漿料溶液後開始聚合反應。該方法解決水溶液聚合中裝置大型化的問題。然而，在不曾引起富含反應性之聚醯胺化反應下調製漿料溶液時，必須對溫度及水分率嚴密管理而言於調製均質的漿料溶液時耗時，且會有生產性的問題。藉由實施例所得的聚醯胺之分子量為 3000~5000 係極小值。

於日本特表 2002-516366 號公報中揭示耐龍 66 之連續式製法。於同公報中記載使熔融的二羧酸與熔融的二胺藉由原料計量系統以等莫耳混合，生成熔融的反應混合物，使反應混合物在不通氣的反應裝置(靜態同步混合機)中流動形成含有聚醯胺及縮合水之第 1 生成物，使第 1 生成物供應給通氣的桶型反應容器，且除去縮合水以形成含有聚醯胺之第 2 生成物流。而且，有關第 2 生成物流揭示藉由近紅外線分光法測定胺末端基及羧酸末端基之相對量，且控制二羧酸計量系統及/或二胺計量系統。

日本特表 2002-516365 號公報中揭示為控制熔融的二羧酸與熔融的二胺之莫耳平衡時，使聚合混合物中之羧酸末端基及胺末端基之平衡使用近紅外線分析劑檢測，藉由該

檢測結果調節熔融的二羧酸及熔融的二胺中至少一種質量流量速度之控制系統。

然而，如上述兩公報中使二羧酸與二胺之莫耳平衡管理藉由自下方之聚合混合物供應給上流原料供應部進行時，由於生成定時鎖時一般很難控制正確的莫耳平衡性，故不為企求，會有控制系為複雜者、耗費成本的缺點。

此外，為具有適用於上述各種用途之特性時，必須具有企求聚合度之聚醯胺。一般而言，製造聚醯胺時藉由測定製品聚醯胺之相對黏度[RV]，可判斷其聚合度。由相對黏度可知聚醯胺之品質係為最重要的指標之一。

由於聚合度例如與反應溫度、反應器之內壓(真空度)、聚合物之末端基濃度(添加酸酐等之末端基調整劑)、反應中熔融聚合物之界面中氣相的水分率等有關，故一般採用藉由改變此等條件之任一條件可調整聚合度。

僅藉由上述條件中任一條件調節聚合度時，除聚合度外產生各種狀態變化，致使製造的聚醯胺品質受到不良影響。例如僅調節真空度可得高真空度之高聚合度時，藉由因發泡產生的滯留液變化，聚合反應器內聚合物之滯留量改變。結果，產生弄污情形、產生滯留時間變化等，不易製得企求品質之聚醯胺。

而且，僅藉由添加末端基調整劑調節聚合物末端基濃度時，可得企求的聚合度，惟末端基調整劑之添加量變多時會有很多末端基調整劑殘留於製品聚醯胺中的缺點。

## 【發明內容】

另外，於連續製造聚醯胺中必須使所得聚合物之品質以真

時 (real time) 管理、且使其於製造步驟中反饋 (feedback), 製造一定品質的聚合物。因此, 藉由使最終聚合步驟之反應器出口之聚合物熔融黏度同時測定以判斷其聚合度, 且使結果反饋於聚合步驟條件, 以控制連續製造的聚醯胺之聚合度。

本發明之目的係提供一種聚合度安定的聚醯胺之連續製造。

本發明之目的係提供一種品質良好的聚醯胺, 即含芳香族之聚醯胺的連續製法。特別是本發明之目的係提供適合於食品、飲料品、醫藥品、化妝品等用途之薄膜、包裝袋、瓶子等強度優異、色調佳且吸水率小的聚醯胺之連續製法。

本發明之目的係提供一種品質良好的聚醯胺、例如均質的脂肪族聚醯胺、及含有均質的含芳香族聚醯胺之連續製法。特別是本發明之目的係提供一種適合於食品、飲料品、醫藥品、化妝品等用途之薄膜、包裝袋、瓶子等阻氧性優異、色調良好且吸水率小的以間二甲苯二胺為二胺成分之聚醯胺的連續製法。

本發明人等發現藉由使用自動清洗性橫型二軸反應裝置作為最終聚合反應裝置, 在最終聚合反應裝置內進行聚合物之熔融黏度控制操作, 可連續製得聚合度安定的聚醯胺。

本發明人等發現於醯胺化反應中藉由使用管狀反應裝置, 可控制熱劣化、連續製得品質良好的聚醯胺。

本發明人等發現於使熔融二胺及熔融二羧酸原料導入反



應裝置中，藉由使用自動控制兩原料之質量流量的原料供應手段，可達成最適合的莫耳平衡性、連續製得品質良好的聚醯胺。

本發明包含下述發明。

(1)一種聚醯胺之連續製法，其特徵為藉由多段聚合反應裝置熔融聚合以連續製造聚醯胺的方法中，使用自動清洗性橫型二軸反應裝置作為構成多段聚合反應裝置之最終聚合反應裝置，

最終聚合反應裝置內進行惰性氣體排出操作且進行最終聚合，或進行 2 個或 3 個選自於最終聚合反應裝置內之惰性氣體排出操作、最終聚合反應裝置內之真空操作、及最終聚合反應裝置內添加末端基調整劑製之操作且進行最終聚合，且

使最終聚合反應裝置出口之聚合物熔融黏度以黏度計連續測定，使測定的黏度值預先設定於一定範圍之值，自動控制至少一種對應上述操作的惰性氣體排出量、真空度、及末端基調整劑之添加量的操作量，藉此控制聚合物之熔融黏度。

(2)如(1)記載的聚醯胺之連續製法，其中於進行 2 個選自於惰性氣體排出操作、真空操作、及末端基調整劑之添加操作時，使 2 個操作量中之 1 個操作量為固定值，使另一操作自動控制。

(3)如(1)記載的聚醯胺之連續製法，其中於進行全部 3 個選自於惰性氣體排出操作、真空操作、及末端基調整劑之添加操作中，使 3 個操作量中 2 個操作量為固定值，僅

自動控制另一操作量，或僅使 3 個操作量中 1 個操作量為固定值，且自動控制另 2 個操作量。

(4)如(1)~(3)中任一項記載的聚醯胺之連續製法，其中惰性氣體之水分率為 0.05 重量%以下。

(5)如(1)~(4)中任一項記載的聚醯胺之連續製法，其中聚醯胺含有作為二胺成分之間二甲苯二胺(MXD)、且以二胺成分為基準間二甲苯二胺(MXD)至少為 70 莫耳%。

(6)如(1)~(5)中任一項記載的聚醯胺之連續製法，可製得 1.6~4.0 範圍之相對黏度[RV]的聚醯胺。

本發明另包含下述發明。

(7)一種聚醯胺之連續製造，其係於含有以二胺成分單位與二羧酸成分單位為主的聚醯胺之連續製法中，其特徵為含有

(a)使二胺與二羧酸個別熔融、或在水中生成胺與羧酸之鹽的原料調合步驟，

(b)使調合的原料連續導入管狀反應裝置中之原料導入步驟，

(c)使導入的原料通過管狀反應裝置內以進行醯胺化，製得含有醯胺化生成物與縮合水之反應混合物的醯胺化步驟，

(d)使該反應混合物導入可分離除去水的連續式反應裝置，在最終所得聚醯胺之熔點以上溫度下分離除去水且提高聚合度，製得聚醯胺預聚物之初期聚合步驟，與

(e)使聚醯胺預聚物導入可分離除去水之連續式反應裝置，在最終所得聚醯胺之熔點以上溫度下另提高聚合度，

製得企求相對黏度 [RV] 之聚醯胺的最終聚合步驟。

(8) 如 (7) 記載之聚醯胺的連續製法，其中 (c) 醯胺化步驟中管狀反應裝置係管內徑為  $D(\text{mm})$ 、管長度為  $L(\text{mm})$  時， $L/D$  為 50 以上。

(9) 如 (7) 記載之聚醯胺的連續製法，其中 (c) 醯胺化步驟中平均滯留時間為 10~120 分鐘。

(10) 如 (7)~(9) 中任一項記載之聚醯胺的連續製法，其中 (c) 醯胺化步驟中切變速度 ( $\gamma$ ) 為  $0.1(1/\text{sec})$  以上、切變應力 ( $\tau$ ) 為  $1.5 \times 10^{-5} \text{Pa}$  以上。

(11) 如 (7)~(10) 中任一項記載之聚醯胺的連續製法，其中 (c) 醯胺化步驟中反應混合物之相對黏度 [RV] 為 0.05~0.6 之高值。

(12) 如 (7)~(11) 中任一項記載之聚醯胺的連續製法，其中 (d) 初期聚合步驟中平均滯留時間為 10~150 分鐘。

(13) 如 (7)~(12) 中任一項記載之聚醯胺的連續製法，其中 (e) 最終聚合步驟中連續式反應裝置為橫型反應裝置。

(14) 如 (7)~(13) 中任一項記載之聚醯胺的連續製法，其中 (e) 最終聚合步驟中連續式反應裝置為自動清洗性橫型二軸反應裝置。

(15) 如 (7)~(14) 中任一項記載之聚醯胺的連續製法，其中 (e) 最終聚合步驟中平均滯留時間為 1~30 分鐘。

(16) 如 (7)~(15) 中任一項記載之聚醯胺的連續製法，其中 (e) 最終聚合步驟中聚醯胺之相對黏度 [RV] 為 1.6~4.0。

(17) 如 (7)~(16) 中任一項之聚醯胺的連續製法，其中 (e)

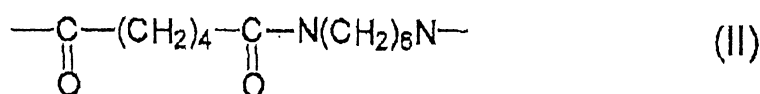
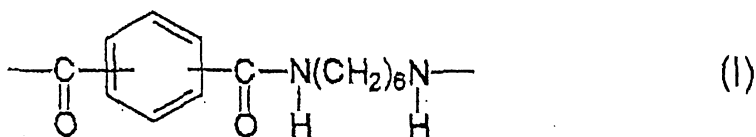
最終聚合步驟中藉由反應裝置內惰性氣體排出操作、反應裝置內真空度之調整操作、反應裝置內末端基調整劑之添加操作、或併用此等操作，可控制聚醯胺之相對黏度 [RV]。

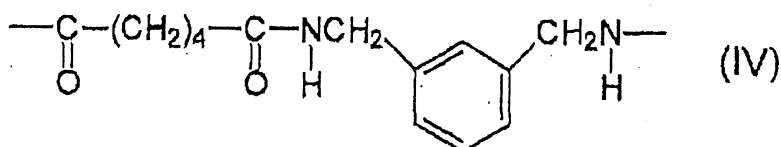
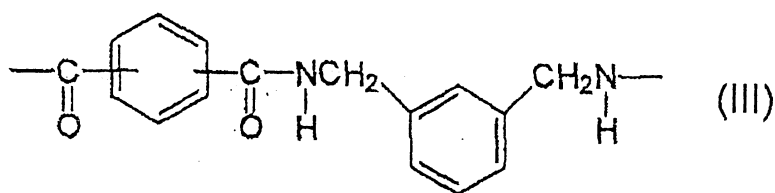
(18) 如(7)~(17)中任一項記載之聚醯胺的連續製法，其中(e)最終聚合步驟中進行反應裝置內之惰性氣體排出操作且進行最終聚合，或進行2個或3個選自於反應裝置內惰性氣體排出操作、反應裝置內之真空操作、及反應裝置內末端基調整劑之添加操作且進行最終聚合，以及

以黏度計連續測定最終聚合反應裝置出口之聚合物的熔融黏度、使測定的黏度值在預先設定的一定範圍內，自動控制至少一個對應該操作的惰性氣體排出量、真空度、及末端基調整劑之添加之操作量，藉此控制聚合物之熔融黏度。

(19) 如(7)~(18)中任一項記載之聚醯胺的連續製法，其中(a)原料調合步驟中原料調合時氣氛氧濃度為10ppm以下。

(20) 如(7)~(19)中任一項記載之聚醯胺的連續製法，其中聚醯胺係為至少一種選自於下述反覆單位(I)~(V)，





(21) 如 (20) 記載之聚醯胺的連續製法，其中聚醯胺係為含有至少一種選自於反覆單位 (I)、(III) 及 (IV) 者。

(22) 如 (7) ~ (21) 中任一項記載之聚醯胺的連續製法，其中 (c) 醯胺化步驟中聚醯胺係含有二胺成分之間二甲苯二胺 (MXD)，且以二胺成分為基準時間二甲苯二胺 (MXD) 至少為 70 莫耳 %。

本發明另包含下述發明。

(23) 一種聚醯胺之連續製法，其係於含有以二胺成分單位與二羧酸成分單位為主的聚醯胺之連續製法中，其特徵為 (a) 個別準備熔融二胺與熔融二羧酸的原料調合步驟，

(b) 各使熔融二胺與熔融二羧酸、使用含有原料供應裝置、與上述原料供應裝置之下方側設置的質量流量測定裝置、與在以該質量流量測定裝置測定的質量流量預先測定之值下自動控制該供應裝置之輸出之控制系統的原料供應手段，連續導入管狀反應裝置、且使二胺與二羧酸合流的

原料導入步驟。

(24)一種聚醯胺之連續製法，其特徵為其係於含有以二胺成分單位與二羧酸成分單位為主的聚醯胺之連續製法中，其特徵為含有

(a)個別準備熔融二胺與熔融二羧酸的原料調合步驟，

(b)各使熔融二胺與熔融二羧酸、使用含有原料供應裝置、與上述原料供應裝置之下方側設置的質量流量測定裝置、與在以該質量流量測定裝置測定的質量流量預先測定之值下自動控制該供應裝置之輸出之控制系統的原料供應手段，連續導入管狀反應裝置且使二胺與二羧酸合流的原料導入步驟，

(c)使合流的二胺與二羧酸通過管狀反應裝置內以進行醯胺化，製得含有醯胺化生成物與縮合水之反應混合物的醯胺化步驟，

(d)使該反應混合物導入可分離除去水的連續式反應裝置，在最終所得聚醯胺之熔點以上溫度下分離除去水且提高聚合度，製得聚醯胺預聚物之初期聚合步驟，與

(e)使聚醯胺預聚物導入可分離除去水之連續式反應裝置，在最終所得聚醯胺之熔點以上溫度下另提高聚合度，製得企求相對黏度[RV]之聚醯胺的最終聚合步驟。

(25)如(24)記載之聚醯胺的連續製法，其中(c)醯胺化步驟中管狀反應裝置係管內徑為  $D(\text{mm})$ 、管長度為  $L(\text{mm})$ 時， $L/D$  為 50 以上。

(26)如(24)或(25)記載之聚醯胺的連續製法，其中(e)最終聚合步驟中平均滯留時間為 1~30 分鐘。

(27) 如(24)~(26)中任一項記載之聚醯胺的連續製法，其中(e)最終聚合步驟中聚醯胺之相對黏度[RV]為1.6~4.0。

(28) 如(24)~(27)中任一項記載之聚醯胺的連續製法，其中(c)醯胺化步驟中(e)最終聚合步驟中藉由反應裝置內惰性氣體排出操作、反應裝置內真空度之調整操作、反應裝置內末端基調整劑之添加操作、或併用此等操作，可控制聚醯胺之相對黏度[RV]。

(29) 如(24)~(28)中任一項記載之聚醯胺的連續製法，其中(e)最終聚合步驟中進行反應裝置內之惰性氣體排出操作且進行最終聚合，或進行2個或3個選自於反應裝置內惰性氣體排出操作、反應裝置內之真空操作、及反應裝置內末端基調整劑之添加操作且進行最終聚合，以及

以黏度計連續測定最終聚合反應裝置出口之聚合物的熔融黏度、使測定的黏度值在預先設定的一定範圍內，自動控制至少一個對應此操作的惰性氣體排出量、真空度、及末端基調整劑之添加之操作量，藉此控制聚合物之熔融黏度。

(30) 如(24)~(29)中任一項記載之聚醯胺的連續製法，其中(a)原料調合步驟中原料調合時氣氛氧濃度為10ppm以下。

(31) 如(24)~(30)中任一項記載之聚醯胺的連續製法，其中聚醯胺係含有二胺成分之間二甲苯二胺(MXD)，且以二胺成分為基準時間二甲苯二胺(MXD)至少為70莫耳%。

(32) 如(24)~(31)中任一項記載之聚醯胺的連續製法，

其中(e)最終聚合步驟中聚醯胺之相對黏度[RV]為 1.6~4.0。

本發明係提供一種聚合度安定、品質良好的聚醯胺之製法、以及聚合度安定、品質良好的聚醯胺之連續製法。

本發明係提供一種品質良好的聚醯胺、即均質的含芳香族聚醯胺之連續製法。本發明之方法係為適合於食品、飲料品、醫藥品、化妝品等用途之薄膜、包裝袋、瓶子等強度優異、色調佳且吸水率小的聚醯胺之連續製法。含有該間二甲苯二胺作為成分之聚醯胺可使用於聚對酞酸乙二酯等異種聚合物之改質。

為實施發明之形態

藉由聚醯胺之熔融聚合製造的方法,係以使用浴槽式、浴槽式與固相聚合併用、多段聚合反應器連續製造等製法進行。此等習知製法適合於控制本發明之熔融黏度。然而,於連續製造中必須以真時管理所得聚合物之品質,且使其於製造步驟中反饋,製造一定品質的聚合物,故本發明之熔融黏度控制以使用於聚醯胺之連續製造更佳。

本發明之連續製法可使用脂肪族聚醯胺、含芳香族聚醯胺,該聚醯胺例如至少含有一種選自於上述重複單位(I)~(V)者。

聚醯胺具有芳香環時,就吸水率小而言係為重要。適合該目的之聚醯胺為至少一種含有選自於上述反覆單位(I)、(III)及(IV)者。本發明之連續製法可使用製造條件較難的含芳香族之聚醯胺較佳。

含芳香族聚醯胺例如含有 70 莫耳%以上間二甲苯二胺



(MXD)作為胺成分，作為阻氧性原料之有用聚醯胺。

聚醯胺以二胺成分為基準含有 70 莫耳%以上間二甲苯二胺，就阻氧性及吸水性而言極為重要。間二甲苯二胺之量愈少時，就熱劣化或色調而言有利，就阻氧性而言必須為 70 莫耳%以上，較佳者為 75 莫耳%。另外，就吸水性而言由於 MXD 本身具有芳香環，故與耐龍 6 或耐龍 66 等之脂肪族聚醯胺相比吸水率愈小愈有利。然而，藉由使對酞酸或異酞酸等芳香族二羧酸共聚合，另可改善吸水性。

較佳的聚醯胺例如(1)以 TPA(對酞酸)、HMDA(六甲二胺)及 CLM(己內醯胺)為原料、具有上述重複單位(I)及(V)之聚醯胺(簡稱為 HCT)，(2)以 IPA(異酞酸)、ADA(己二酸)及 MXD(間二甲苯二胺)為原料、具有上述重複單位(III)及(IV)之聚醯胺(簡稱為 MIA)，(3)以 TPA、IPA 及 HMDA 為原料、具有上述重複單位之聚醯胺(簡稱為 HIT)，(4)以 TPA、IPA 及 HMDA 為原料、具有上述重複單位(I)及(II)之聚醯(簡稱為 HTA)，(5)以 IPA、ADA 及 MXD 為原料、具有上述重複單位(III)及(IV)之聚醯胺(簡稱為 MIA)，(6)以 IPA、ADA、HMDA 及 MXD 為原料、具有上述重複單位(I)、(II)、(III)及(IV)之聚醯胺(簡稱為 HIMA)，(7)以 MXD 及 ADA 為原料、具有上述重複單位之聚醯胺(簡稱為 MA)，(8)以 MXD、ADA 及 TPA 為原料、具有上述重複單位(III)及(IV)之聚醯胺(簡稱為 MTA)等。

構成聚醯胺之芳香族二羧酸單位量愈多時，聚醯胺之吸水率降低且尺寸安定性增加，聚醯胺聚高彈性、高強力。如此芳香族二羧酸單位之量愈多時，對物理、機械性質而

言有利於運作。另外，導入芳香環可保持聚醯胺高熔點化或高熔融黏度化，且該製造條件較為嚴酷，在聚醯胺之製造上有較為困難的傾向。而且，成形加工時之操作性劣化，不易得到安定品質之製品。

芳香族二羧酸之量係視聚醯胺之構造而不同，為對酞酸時以二羧酸為基準為 3~75 莫耳%、較佳者為 5~70 莫耳%。而且，為異酞酸時以二羧酸成分為基準為 5~90 莫耳%、較佳者為 10~85 莫耳%。對酞酸或異酞酸之量大於上述範圍之上限值時會產生上述問題，反之，若小於下限值時尺寸安定性或機械性質降低。

有關以間二甲苯二胺 MXD 及己二酸 ADA 為原料、且具有上述重複單位(IV)之聚醯胺 MA，聚醯胺以二胺成分為基準含有 70 莫耳%以上間二甲苯二胺，就阻氧性及吸水性而言極為重要。間二甲苯二胺之量愈少時，就熱劣化或色調而言有利，惟就阻氧性而言必須為 70 莫耳%以上、較佳者為 75 莫耳%。另外，就吸水性而言由於 MXD 本身具有芳香環，與耐龍 6 或耐龍 66 等脂肪族聚醯胺相比，吸水率小極為有利。而且，藉由使對酞酸或異酞酸等芳香族二羧酸共聚合，可更為改善吸水性。

於本發明製造聚醯胺中，就聚醯胺所要求的性能而言視其所需可使除上述二胺、二羧酸、內醯胺外之聚醯胺形成能的原料共聚合。

二胺成分例如乙二胺、1-甲基乙二胺、1,3-丙二胺、四甲二胺、五甲二胺、六甲二胺、八甲二胺、九甲二胺、十甲二胺、十一甲二胺、十二甲二胺等之脂肪族二胺類，其他

例如環己烷二胺、雙(4,4-胺基己基)甲烷、對二甲苯二胺等。

二羧酸成分例如丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷酸、十一烷二酸、十二烷二酸、二聚酸等之脂肪族二羧酸類、1,4-環己烷二羧酸、對二甲苯二羧酸、間二甲苯二羧酸、酞酸、2,6-酞二羧酸、4,4'-二苯基二羧酸等。

除上述二胺二羧酸成分外可使用十二內醯胺、胺基己二酸、胺基十一烷酸等之內醯胺、胺基羧酸作為共聚成分。

聚醯胺樹脂之相對黏度[RV]，就所得成形體之物理、機械性質、以及操作安定性而言以 1.6~4.0 之範圍較佳。若[RV]小於 1.6 時，不僅所得成形體之機械性質不佳，且會產生外漏情形，聚合物不易單束取出，片板化時會產生破裂情形等，對操作而言影響很大。反之，若[RV]大於 4.0 時，熔融黏度增高、成形條件過於嚴酷，不易製得安定品質之成形品，且無法得到符合所需勞力之製品物性。此外，為達成大於 4.0 之高[RV]化時，必須使惰性氣體排出量增加或適當的高真空度，會導致成本提高或外漏等操作不安定情形，故不為企求。較佳的[RV]為 1.9~3.8。

聚醯胺樹脂之末端胺基濃度[AEG]及末端羧基濃度[CEG]，與上述相對黏度[RV]或二羧基與二胺之莫耳比有關。一般而言，實用的聚醯胺樹脂[AEG]及[CEG]共為 200(meq/kg)。此等之值視聚醯胺之目的而定適當選擇。

藉由本發明之連續製法，可有效地控制[AEG]及[CEG]之稱差不齊性。[AEG]及[CEG]之稱差不齊性係藉由此等標準

偏差或變動範圍(經時之最大值與最小值之差)表示，此等之值愈小時愈小，聚醯胺之品質較均勻，為所企求。[AEG]之標準偏差以 100(meq/kg)以下較佳，而[CEG]之標準偏差以 10(meq/kg)以下較佳。

聚醯胺樹脂之色調[Co-b]之值愈小時係指黃色調愈少、色調愈佳。一般[Co-b]之值在-3~3之範圍時，製品不會有問題。若[Co-b]之值小於-3時，與為達成該目標所需之勞力相比，所得色調差別在可視認的範圍外不具任何意義。反之，若[Co-b]之值大於3時，黃色調增加、製品之色調劣化情形可明顯視認。企求的[Co-b]之值為-2.5~2.8之範圍。

聚醯胺樹脂之吸水率係為表示乾燥時與吸濕時之間成形體的尺寸變化程度之指標。由於吸水率高時尺寸變化大，故吸水率愈小愈佳。吸水率以7重量%以下較佳，更佳者為6.7重量%以下。由於吸水率愈低時尺寸安定性愈優異，故吸水率之下限沒有特別限定，就聚醯胺特有的性質而言不易有製得吸水率為3.5重量%以下之聚醯胺技術。

其次，於本發明聚醯胺之連續製法參照第1圖說明。第1圖係為本發明聚醯胺之連續製法的較佳簡略步驟流程圖。於第1圖中聚醯胺之連續製法包含原料調合步驟(a)與原料導入步驟(b)與醯胺化步驟(c)與初期聚合步驟(d)與最終聚合步驟(e)。換言之，該例係聚合步驟由醯胺化步驟(c)與初期聚合步驟(d)與最終聚合步驟(e)所成。

原料調合步驟：

原料調合步驟中個別使二胺與二羧酸熔融，使熔融的各

單體直接供應給醯胺化步驟的方法，與在水中形成胺與羧酸之鹽，使鹽之水溶液供應給醯胺化步驟的方法。

## 1. 熔融單體之直接供應法

原料調合設備主要由二羧酸之熔融槽(11)、該熔融液體之貯存槽(12)、二胺之熔融槽(13)及該熔融液體之貯存槽(14)所成。第1圖中係為該狀況之例。

二羧酸之熔融溫度及儲藏溫度以該熔點以上 $\sim$ 熔點 $+50^{\circ}\text{C}$ (較熔點高 $50^{\circ}\text{C}$ 之溫度)為宜。熔融溫度及儲藏溫度為必要以上之高溫時，會誘發原料熱分解或劣化，故不為企求。反之，過於低溫時形成不均勻熔融，對醯胺化步驟之原料供應精度相當不利，故不為企求。企求的熔融溫度及儲藏溫度為熔點 $+5^{\circ}\text{C}\sim$ 熔點 $+25^{\circ}\text{C}$ 。有關二胺亦相同。二胺之熔融溫度及儲藏溫度為其熔點以上 $\sim$ 熔點 $+50^{\circ}\text{C}$ ，以熔點 $+5^{\circ}\text{C}\sim$ 熔點 $+25^{\circ}\text{C}$ 較佳。一般而言二胺在常溫下大多為液體。

有關二羧酸及二胺為控制熱氧化分解或熱分解時，原料調合時使熔融槽及貯存槽內在惰性氣體氣氛下、例如在氮氣氣氛下較佳。此時，在 $0.05\sim 0.8\text{MPa}$ 、較佳者為 $0.1\sim 0.6\text{MPa}$ 加壓下之惰性氣體氣氛下，以防止混入外氣較佳。

於該原料調合步驟中使二羧酸與二胺個別熔融。個別熔融的二羧酸與二胺，於原料導入步驟中以所定莫耳比連續供應給醯胺化步驟。

## 2. 鹽形成方法

此係為第1圖所沒有表示的形態。鹽形成方法對製造以不具對酞酸或異酞酸等熔點之二羧酸為原料的聚醯胺而言

有利。原料調合設備係主要由鹽形成槽、所得鹽之水溶液的貯存槽及供應幫浦所成。

鹽形成槽係為使聚醯胺原料之二羧酸、二胺、內醯胺、胺基羧酸等在水中均勻混合形成胺基羧可任意調節。然而，胺基/羧基大於 1 莫耳比聚合物之外漏情形提高等設備問題的原因，故不為企求。

於該原料調合時，可添加鹼金屬化合物或磷化合物作為控制熱氧化分解之目的或聚合觸媒。

以鹽形成步驟生成的胺基羧酸鹽之鹽濃度係視聚醯胺種類而不同，沒有特別的限制，一般以 30~90 重量%為宜。鹽濃度大於 90 重量%時，會因溫度稍微變動而使鹽析出的問題，且由於必須使鹽之溶解度提高，設備上需高溫、高耐壓處理，對成本而言不利。另外，鹽濃度小於 30 重量%時，於初期聚合步驟後水之蒸發量增多，不僅對能量不利且因生產性降低導致成本提高。企求的濃度為 35~85 重量%。

鹽形成步驟之條件係視聚醯胺種類或鹽濃度而不同，一般而言溫度為 60~180°C、壓力為 0~1MPa 之範圍。溫度大於 180°C 時或壓力大於 1MPa 時，由於設備為高溫高耐壓處理，故設備費增加、不利。反之，溫度小於 60°C 時、或壓力小於 0MPa 時，不僅為鹽析出導致配管阻塞等問題之要因，且不易使鹽濃度提高、導致生產性降低。溫度為 70~170°C、壓力為 0.05~0.8MPa，較佳者為 75~165°C、0.1~0.6MPa。

鹽水溶液之貯存槽，基本上鹽析出時不會有問題，且鹽

形成步驟之條件可直接使用。

該調製的鹽水溶液於原料導入步驟中藉由供應幫浦連續供應給醯胺化步驟。此處所使用的供應幫浦必須定量性優異。供應量變動係為醯胺化步驟之步驟變動，結果相對黏度之偏差變大、製得品質不安定的聚醯胺。由該意義可知使用定量性優異的柱塞幫浦作為供應幫浦。

### 3. 原料調合時之氧濃度

原料調合時氣氛氧濃度會大為所得聚醯胺之色調所影響。特別是有關以間二甲苯二胺為原料之聚醯胺，該傾向顯著。原料調合時氣氛氧濃度為 10ppm 以下時沒有問題，氧濃度為 10ppm 以上時所得聚醯胺之黃色調強、製品之品質劣化。另外，氧濃度之下限沒有特別的限制，例如為 0.05ppm 以上。於製造聚醯胺時，氧濃度小於 0.05ppm 時雖沒有問題，惟為達成小於 0.05ppm 時不僅氧之除去步驟為必須以上、複雜，且以色調為始的其他物性幾乎皆不受影響。企求氧濃度之範圍為 0.05ppm~9ppm，較佳者為 0.05ppm~8ppm。

於本發明中在預先除去氧且氧濃度為 10ppm 以下之調合槽(熔融槽或原料鹽形成槽)中供應原料，或將原料投入調合槽(熔融槽或原料鹽形成槽)後除去氧且使調合槽內之氣氛為氧濃度 10ppm 以下，或兩者併用。此係就設備或操作而言予以選擇。而且，貯存槽內之氣氛以氧濃度為 10ppm 以下較佳。

氧之除去方法為真空取代法、加壓取代法或併用。適合取代的真空度或加壓度及取代次數係選擇達成企求氧濃度

之最有效條件。

原料導入步驟：

原料導入步驟中熔融單體之直接供應法時，使用於原料調合步驟中使熔融的二羧酸與二胺個別自各貯存槽(12)及貯存槽(14)通過各管路之原料供應手段，連續導入醯胺化步驟之管狀反應裝置入口(22)，使二胺與二羧酸合流。

而且，鹽形成方法時，於原料調合步驟中使調製的鹽水溶液通過管路，藉由供應幫浦連續導入醯胺化步驟之管狀反應裝置入口(22)。

原料供應手段以包含在原料供應裝置(15)(16)、與原料供應裝置(15)(16)下方測(較佳者為正後方)所設置的質量流量測定裝置(17)(18)、與自動控制以質量流量測定裝置(17)(18)測定的質量流量為預先所設定值之供應裝置(15)(16)的輸出之控制系統(19)較佳。質量流量測定裝置(17)(18)必須設置於較二胺與二羧酸合流點之上流側。

原料供應裝置(15)(16)本身之供應精度，為使用自動控制系統(19)進行高精度供應時為1.5%以內極為重要。原料供應裝置(15)(16)之企求精度為1%以下、較佳者為0.5%以下、更佳者為0.25%以下。原料供應裝置由於定量性優異，以使用柱塞幫浦較佳。

於本發明中原料供應裝置(15)(16)之下方側直接設置質量流量測定裝置較佳。質量流量測定裝置(17)(18)可使用克里歐里(譯音)式等之流量計。

使自各原料供應裝置(15)(16)連續送出的各原料之質量流量藉由質量流量測定裝置(17)(18)連續測定。所測定各原



料之質量流量送至控制單元(19)。控制單元(19)係使二羧酸與二胺預先設定於企求平衡性之各質量流量值。所測定的各原料之質量流量值在該設定值範圍外時，自控制單元(19)在各原料供應裝置(15)(16)中讀取為控制各質量流量值回復至設定值之輸出時之控制信號，以控制各原料供應裝置(15)(16)之輸出。如此自動控制各原料之質量流量值，通常式聚合物之目的而定保持企求的莫耳平衡性，將二羧酸與二胺連續導入管狀反應裝置之入口(22)。如此於本發明之原料導入步驟中，使自原料供應裝置連續送出的各原料之質量流量藉由質量流量測定裝置連續測定，所測定的質量流量為預先設定的值自動控制供應裝置之輸出且使各原料以所定莫耳比連續導入聚合反應裝置，使二胺與二羧酸合流。

質量流量測定裝置(17)(18)設置於原料供應裝置(15)(16)後方時，供應裝置(15)(16)與質量流量測定裝置(17)(18)間之滯留時間非常少，所測定的各原料之質量流量值由於真時反應給供應裝置(15)(16)，故極佳。

此處，使用質量流量測定裝置作為流量測定裝置係極為重要。體積流量測定裝置由於原料之體積受到周圍溫度之影響，無法正確控制。

醯胺化步驟：

醯胺化步驟係使導入管狀反應裝置之入口(22)合流的二胺與二羧酸、或使鹽水溶液(為鹽形成法時)通過管狀反應裝置(21)內以進行醯胺化，製得含有低聚合度之醯胺化生成物與縮合水之反應混合物。管狀反應裝置(21)內進行水

之分離除去。

管狀反應裝置(21)以管內徑為  $D(\text{mm})$ 、管之長度為  $L(\text{mm})$  時， $L/D$  為 50 以上較佳。管狀反應裝置具有不需控制其構造上液面、管塞流動性高、耐壓性優異及設備費低廉等之優點。若  $L/D$  小於 50 時， $L$  小時反應混合物流動之滯留時間短，相對黏度  $[RV]$  之上升程度小，反之， $D$  大時管塞流動性小，滯留時間分布、無法達到企求的功能。有關  $L/D$  之上限沒有特別限制，考慮滯留時間或相對黏度  $[RV]$  之上升程度時約為 3000。 $L/D$  之下限以 60 以上較佳、更佳者為 80 以上，上限以 2000 以下較佳、更佳者為 1000 以下。而且， $L$  之下限以 3m 以上較佳、更佳者為 5m 以上，上限以 50m 以下較佳、更佳者為 30m 以下。

管狀反應裝置(21)之反應條件係視聚醯胺之構造或目的聚合度而不同，例如內溫為  $110\sim 310^\circ\text{C}$ 、內壓為  $0\sim 5\text{MPa}$ ，反應混合物之管內平均滯留時間為  $10\sim 120$  分鐘。醯胺化生成物之聚合度可藉由內溫、內壓及平均滯留時間控制。

平均滯留時間短於 10 分鐘時，低聚合度之醯胺化生成物之聚合度變低，結果於後步驟中會引起飛沫、外漏等容易致使操作不安定。另外，平均滯留時間長於 120 分鐘時醯胺化達成平衡時  $[RV]$  上升、反而進行熱劣化，故不為企求。較佳的平均滯留時間為  $12\sim 110$  分鐘、更佳者為  $15\sim 100$  分鐘。平均滯留時間之控制可藉由調整管狀反應裝置之管內徑  $D$ 、管之長度  $L$ 、或變化原料供應量。

藉由醯胺化步驟之聚縮合反應，在管狀反應裝置(21)之入口(22)與出口(23)、反應混合物之相對黏度  $[RV]$  上升 0.05

~ 0.6 較佳。若 [RV] 上升小於 0.05 時，與滯留時間短時相同地醯胺化生成物之聚合物低，故於後步驟中引起飛沫、外漏等、容易使操作不安定。另外，若 [RV] 上升大於 0.6 時，因共存的縮合水(為鹽形成法時鹽形成使用的水與縮合水)之影響，容易熱劣化。而且，黏度過於上升時由於反應混合物為配管阻塞的原因，故對操作有不良影響。醯胺化步驟之較佳 [RV] 的上升範圍為 0.15~0.5，更佳者為 0.2~0.4。

為保證醯胺化步驟之管塞流動性時，切變速度( $\gamma$ )為 0.1(1/sec)以上，切變應力( $\tau$ )為  $1.5 \times 10^{-5}$  Pa 以上較佳。切變速度與切變應例中任一方在上述值以外時，反應混合物之滯留時間分布之寬度變廣，會有聚醯胺著色或步驟發生變動情形。較佳的切變速度( $\gamma$ )為 0.3 以上、切變應力( $\tau$ )為  $2.0 \times 10^{-5}$  Pa 以上。此等上限沒有特別限制，切變應力( $\tau$ )為  $3 \times 10^{-2}$  Pa 以下。

初期聚合步驟：

初期聚合步驟係使含有來自醯胺化步驟之低聚合度醯胺化生成物與縮合水(為鹽形成法時以及鹽形成時使用的水)之反應混合物導入可分離除去水之連續式反應裝置，在最終所得聚醯胺之熔點以上溫度分離除去水且提高聚合度，製得聚醯胺預聚物。

初期聚合步驟中可使用縱型攪拌槽或離心薄膜式蒸發機等之設備，以使用簡單控制反應條件之縱型攪拌槽(31)較佳。縱型攪拌槽(31)係連續接收來自醯胺化步驟出口(23)之反應混合物，具備分離除去水之裝置(32)，自其底部(33)

使聚醯胺預聚物連續排出構成。

初期聚合步驟之反應條件例如內溫為最終所得聚醯胺之熔點( $T_m$ ) $\sim T_m + 90^\circ\text{C}$ ，內壓為 $0\sim 5\text{MPa}$ ，平均滯留時間為 $10\sim 150$ 分鐘。企求的反應條件係內溫為聚醯胺之熔點( $T_m$ ) $\sim T_m + 80^\circ\text{C}$ ，內壓為 $0\sim 4\text{MPa}$ ，平均滯留時間為 $15\sim 140$ 分鐘。更佳之反應條件係內溫為聚醯胺之熔點( $T_m$ ) $\sim T_m + 70^\circ\text{C}$ ，內壓為 $0\sim 3.5\text{MPa}$ ，平均滯留時間為 $20\sim 130$ 分鐘。若反應條件在上述範圍外時，會有到達聚合物過低、或熱劣化或生產性降低情形，故不為企求。聚醯胺預聚物之聚合度可藉由內溫、內壓及平均滯留時間控制。

最終聚合步驟：

最終聚合步驟中使來自初期聚合步驟之聚醯胺預聚物導入可分離除去水之連續式聚合反應器中，在最終所得聚醯胺之熔點以上溫度下更為提高聚合度，製得企求相對黏度[RV]之聚醯胺。

最終聚合步驟之連續式反應裝置以使用具有自動清洗性之橫型二軸反應裝置較佳。聚合反應用途使用的一般橫型二軸反應裝置(例如日本特公昭 50-21514 號公報、日本特開昭 48-84781 號公報)，由於罐內之滯留量變化，容易引起熱變化、長時間使用於製造聚醯胺時，罐內壁之污染會導致製品聚醯胺的品質劣化，故不為企求。

為減低該不良影響時，可使用具有罐內壁自動清洗性之一軸押出機或二軸押出機。由於二軸押出機之反應效率佳、具有某種程度之自動清洗功能，一般而言較佳。然而，二軸押出機不僅使裝置內全體為真空，且低熔融黏度物容

易引起外漏情形。此外，不易控制為高切變力之溫度，且會有控制滯留時間之自由度等問題。另外，由於滯留時間變長時，裝置大型化且設備費用高價，極為不利。

因此，連續式反應裝置以使用自動清洗方式之橫型二軸反應裝置(41)、例如三菱重工製 SCR 較佳。自動清洗方式之橫型二軸反應裝置(41)係葉片(螺旋)具扭轉、僅在微細空隙、重疊的狀態下構成 2 條平行的驅動軸，2 條平行的驅動軸朝同方向回轉。葉片與葉片之空隙狹窄時，葉片間之清洗效果大故較佳。自動清洗方式之橫型二軸反應裝置中葉片與葉片之空隙係視裝置大小而變化，反應裝置之內體積為  $0.15\text{m}^2$  時，葉片與葉片之空隙以 50mm 以下較佳、更佳者為 20mm 以下、最佳者為 10mm 以下。

自動清洗方式之橫型二軸反應裝置，一般的橫型二軸反應機相比，由於葉片與內壁之空隙小，伴隨驅動軸回轉使內壁之清洗效果。葉片與內壁之空隙係視裝置大小予以變化，反應裝置之內體積為  $0.15\text{m}^2$  時葉片與內壁之空隙以 15mm 以下較佳、更佳者為 10mm 以下、最佳者為 5mm 以下。

對葉片與內壁之空隙小而言二軸押出機亦相同。而且，與葉片間具有相當空隙且驅動軸朝相反方向逆轉之二軸押出機相比，SCR 中葉片間僅在少許空隙且平行的 2 個驅動軸朝同方向回轉，故葉片間之清洗效果大。藉由自動清洗效果減低殘渣附著、減低弄污情形、提高品質，故適合使用於反應中容易引起熱劣化情形。另外，使與二軸押出機不同的裝置內全體可在真空下，對低熔融黏度物而言可使用真空，且藉由切變力之發熱小、滯留時間較長、對黏度變

動、流量變動而言之適用力高，且可生產的黏度寬度大之優點。另外，對設備而言與二軸押出機相比，具有可小型化、且成本低之優點。

最終聚合步驟之反應條件係視聚醯胺之種類或企求的相對黏度[RV]而不同，樹脂溫度為聚醯胺之熔點( $T_m$ ) $\sim T_m + 80^\circ\text{C}$ 、較佳者為熔點 $\sim T_m + 70^\circ\text{C}$ 。樹脂溫度為 $T_m + 80^\circ\text{C}$ 以上時，聚醯胺容易加速劣化、物性降低或著色原因。反之， $T_m$ 以下時聚醯胺硬化且導致反應裝置損傷的危險性。

連續式反應器之平均滯留時間可視聚醯胺的種類、企求的相對黏度[RV]、真空度、下述酸酐化合物之添加、下述惰性氣體之排氣等而不同，以1 $\sim$ 30分鐘較佳。平均滯留時間小於1分鐘時不易製得具有1.6 $\sim$ 4.0之[RV]的聚醯胺，反之，平均滯留時間大於30分鐘時，聚合物之連續式反應器的供應量必須變小，生產性顯著降低。企求的平均滯留時間為1.5 $\sim$ 25分鐘、較佳者為2 $\sim$ 20分鐘。

反應裝置SCR之螺旋回轉數(rpm)對與二軸押出機時不同的聚合反應或平均滯留時間影響小，可適當選擇，一般而言使用20rpm $\sim$ 150rpm。

於最終聚合步驟中進行控制作為聚醯胺之聚合度指標的相對黏度[RV]。所得聚醯胺之相對黏度[RV]與最終聚合步驟之反應器出口的聚合物之熔融黏度相關，故可藉由控制聚合之熔融黏度以控制相對黏度[RV]。

本發明中使最終聚合反應出口(45)之聚合物的熔融黏度以黏度計(50)連續測定，使所測定的黏度值為預先設定的一定範圍之值，測定結果以聚合步驟條件反饋較佳。

為控制聚合物之熔融黏度時之聚合步驟條件有

(1)反應器內惰性氣體排出操作之排出量、

(2)反應器內真空操作之真空度、

(3)反應器內添加末端基調整劑之操作的添加量等 3 個。

於下述中說明各方法。

惰性氣體排出操作可促進聚合反應，且藉由調整排出量可控制熔融黏度。惰性氣體之排出係自惰性氣體排氣出口(42)進行。惰性氣體之排出量係視企求的熔融黏度、溫度等之聚合條件而不同，其量對 1kg 聚合物而言為 10L 以內，例如 0.005~10L 為宜。排出量大於 10L/kg 時，藉由聚合反應之促進作用所使用的惰性氣體量過多，為成本提高的要因。較佳的排出量為 0.005~9.5L/kg、較佳者為 0.01~9L/kg。而且，沒有進行惰性氣體排出下製得企求的 RV 時，亦可沒有進行排氣(即排出量：10L/kg)。惰性氣體對聚醯胺生成反應而言為惰性時不限種類，氮氣對安全、成本而言有利。

惰性氣體之水分率為 0.05 重量%以下係為重要。水分率大於 0.05 重量%時，熔融黏度上升慢、對生產性有不良影響、且為凝膠化之要因。企求的水分率為 0.03 重量%以下、較佳者為 0.01 重量%以下。而且，反應氣氛之氧濃度以 0.1 重量%以下較佳、更佳者為 0.001 重量%以下。

藉由真空操作可促進聚合反應，藉由調整真空度可控制反應速度、可控制熔融黏度。通過真空口(43)進行。聚醯胺之生成反應為羧酸與胺之縮合反應，藉由除去生成水可促進聚合反應。最終聚合步驟使用的真空度係視企求的熔

融黏度、聚合條件而不同，為 150~1200hPa。小於 150hPa 時，於最終聚合步驟中聚合物外漏、配管阻塞、無法期待安定的操作性。企求熔融黏度之到達速度變慢、生產性降低，視情形而定有時無法到達企求熔融黏度。企求的真空度為 200~1100hPa、較佳者為 250~1050hPa。

另外，藉由酸酐化合物等之末端基調整劑添加操作可控制聚合反應，藉由調整其添加量可控制反應速度、可控制熔融黏度。通過添加口(44)進行。藉由添加酸酐化合物，由於聚合物之末端胺基被密封，故可控制聚合反應。可使用的酸酐化合物例如六氫酞酸酐(HOPA)、酞酸酐、偏苯三酸酐、均苯四甲酸酐、琥珀酸酐等，就聚醯胺之色調而言以使用 HOPA 為宜。酸酐化合物之添加量係視企求的熔融黏度而定，沒有特別的限制，通常對 1kg 聚合物而言以 150meq/kg 以下為宜。添加量大於 150meq/kg 時，聚合速度變慢或外漏要因之操作安定性劣化。而且，未反應的酸酐化合物殘留於聚合物中，係為聚醯胺之品質降低的原因。

聚合物之熔融黏度的控制方法，於上述 3 操作中以僅單獨進行惰性氣體排出操作，或併用 2 種以上惰性氣體排出操作、真空操作及末端基調整劑之添加操作較佳。

單獨進行真空操作或末端基調整劑之添加操作時，會有下述之缺點，故不為企求的方法。例如真空度之變動過大時，藉由因發泡之滯留液變化，聚合器內之聚合物滯留量改變。結果，會產生弄污情形、產生滯留時間變化等，不易製得上述品質之聚醯胺。而且，末端基調整劑添加量之變動過大時，由於所得聚醯胺之末端基濃度產生稱差不齊，



故不為企求。

因此，使用僅單獨進行惰性氣體排出操作且自動控制排出量的方法，或併用 2 個或 3 個惰性氣體排出操作、真空操作及末端基調整劑之添加操作且進行操作，可藉由自動控制至少一種的操作量的方法，可抑制上述缺點、且安定地控制聚合物之熔融黏度。

此外，於本發明中進行選自其中的 2 個操作時，使 2 個操作量中之 1 個操作量為固定值，自動控制另一個之操作量較佳。

另外，於本發明中進行上述 3 個全部操作時，以使 3 個操作量中之 2 個操作量為固定值，自動控制另一操作量較佳，或僅使 3 個操作量中之 1 個操作量為固定值，自動控制另 2 個操作量較佳。

選擇上述任何方法皆可藉由製造時之聚醯胺種類或企求的聚合度予以適當選擇。

較佳的方法係為在沒有進行末端基調整劑之添加操作下，使真空操作一定、且使惰性氣體排出量為變化量予以自動控制的方法。該方法之優點係以單獨惰性氣體排出或真空度容易製造無法達到高聚合度之聚醯胺，且真空度過高時孔會產生外漏情形，惟藉由使惰性氣體排出不會使真空度過高，可保持一定值。

此時較佳的條件係真空度為 400~1150hPa 範圍內之一定值，惰性氣體排出量自動控制為 0.005~9.5L/kg 範圍內。更佳者係真空度為 450~1100hPa 範圍內之一定值，惰性氣體排出量自動控制為 0.01~9L/kg 之範圍內。惰性氣體排出量

小於 0.005L/kg 時、或真空度大於 1150hPa 時，聚合速度變慢。反之，惰性氣體排出量大於 9.5L/kg 時、或真空度小於 400hPa 時惰性氣體之使用量增加、係為成本提高的要因，另外，聚合速度變慢會有生產性降低的不利情形。

其他較佳的方法係為進行全部末端基調整劑之添加操作、真空操作、惰性氣體排出量操作，使末端基調整劑之添加量及真空度一定，且使惰性氣體排出量為變化量自動控制的方法。藉由預先決定末端基調整劑之添加量，可使製造的聚醯胺之末端基濃度調整為企求程度。

此時企求的條件係真空度為 400~1150hPa 範圍內之一定值、末端基調整劑量為 5~150meq/kg 範圍內之一定值、惰性氣體排出量自動控制為 0.005~9.5L/kg 範圍內，更佳者為真空度為 450~1100hPa 範圍內之一定值、末端基調整劑量為 10~140meq/kg 範圍內之一定值、惰性氣體排出量自動控制為 0.01~9L/kg 範圍內。

第 2 圖係為操作量自動控制系統之簡略圖。自最終聚合反應器出口(45)連續送出的聚合物之熔融黏度以黏度計(50)連續測定。使所測定的黏度值送至黏度控制單元 XCA。黏度控制單元 XCA 預先設定於一定範圍之黏度值，且使用任何操作量、或使任一使用的操作量為固定值、任一作為變化量予以自動控制等。自黏度控制單元 XCA 送出惰性氣體排出系統、真空系統、末端基調整劑之添加系統中自動控制的系統之控制信號，自動控制此等。使聚合物之熔融黏度所設定的一定範圍降低時，控制促進聚合反應、使惰性氣體排出量增多的方向，使真空度提高的方向、或使末端

基調整劑之添加量減少之方向。另外，熔融黏度所設定之一定範圍提高時，可控制聚合反應、使惰性氣體排出量減少之方向、使真空度降低之方向、或是末端基調整劑之添加量增多之方向。如此可連續製造具有一定範圍內熔融黏度之聚合物。

黏度計(50)可使用細管式黏度計、振動式黏度計等習知者，就連續製造時容易維持管理而言以振動式黏度計較佳。

確認是否正確進行熔融黏度自動控制等程度之指標，可使用經時採取聚醯胺之相對黏度[RV]之標準偏差[ $\sigma$ ]。為確保聚醯胺之安定品質時，[ $\sigma$ ]以0.12以下較佳、更佳者為0.09以下。

例如於以ADA-MXD為主原料之聚醯胺中較佳之[RV]之控制方法可併用惰性氣體排出與真空度。該方法之優點係以單獨惰性氣體、或真空度可容易製造無法達到之高[RV]之聚醯胺，或[RV]之控制可在一定真空度下調整惰性氣體之排出量，或可在惰性氣體量一定下調整真空度，可較為柔軟進行控制[RV]之優點。

較佳之條件係惰性氣體排出量為0.005~9.5L/kg、真空度為200~1150hPa，更佳者為0.01~9L/kg、250~100hPa。惰性氣體排出量小於0.005L/kg時、或真空度大於1150hPa時，聚合速度變慢。反之，惰性氣體排出量大於9.5L/kg時、或真空度小於200hPa時，此係惰性氣體使用量增加、成本提高之要因，且會產生聚合速度變慢、生產性降低等缺點。

## 【實施方式】

[RV]之控制方法不受限於上述方法，可實施添加鹼金屬化合物、或習知各種手段。

### 「實施例」

於下述中藉由實施例等更具體地說明本發明，惟本發明不受此等所限制。

### [參數之測定]

1. 切變速度( $\gamma$ )及切變應力( $\tau$ )藉由下述式求得。

$$\gamma \text{ (1/sec)} = 8U/D$$

其中，U係為流速(cm/sec)、D係為管之內徑(cm)。

$$\tau \text{ (Pa)} = \mu \cdot \gamma$$

其中， $\mu$ 係為熔融黏度(Pa·sec)、藉由在醯胺化步驟之入口設置的曼斯克(譯音)公司製振動式黏度計，以線上同時測定。

2. 相對黏度[RV]

使 0.25g 聚醯胺樹脂溶解於 25ml 之 96% 硫酸，保持於 20℃ 之恆溫槽中以歐斯頓瓦魯頓(譯音)黏度管，由 96% 硫酸與聚醯胺樹脂溶液之落下速度比測定。

3. 色調[Co-b]

使 10g 聚醯胺樹脂之片板均勻填充於晶胞中，且以日本電色工業(股)製彩色測定器型 1001DP 測定。

4. 聚醯胺之組成

使聚醯胺樹脂溶解於六氟異丙醇中，使用巴理安(譯音)公司 Unity-500NMR 分光器求取組成。

5. 聚醯胺之吸水率

使厚 2mm、10cm 四方之聚醯胺成型板在 100°C 下真空乾燥 24 小時。使成型板直接在加有矽膠之乾燥器中放冷。取出成型板測定乾燥重量 ( $W_1$ )，且在 80°C 之蒸餾水中浸漬 24 小時後，將表面附著水全部擦拭，測定吸水處理後重量 ( $W_2$ )。吸水率(重量%)藉由下述式求取。

$$\text{吸水率(重量\%)} = \{ (W_2) - (W_1) \} / (W_1) \times 100$$

#### 6. 末端胺基濃度 [AEG]

使 0.6g 聚醯胺樹脂試料溶解於 50ml 苯酚/乙醇(體積比 4/1)中，然後於其中加入 20ml(體積比 3/2)水/乙醇，加入一滴指示劑甲基橙。以乙醇性鹽酸水溶液(1/10N 之 100ml HCl 與 50ml 乙醇中加入蒸餾水調製成 500ml)滴定，藉由下述式求取末端胺基濃度 [AEG]。

$$AEG (\text{meq/kg}) = \{ [(A - B) \times N \times f] / (w \times 1000) \} \times 10^6$$

A：滴定量 (ml)

B：熔劑之對照滴定量 (ml)

N：乙醇性 HCl 之濃度 (mol/l)

f：乙醇性 HCl 之因數

w：試料重量 (g)

#### 7. 末端羧基濃度 [CEG]

在 0.2g 聚醯胺樹脂試料中加入 10ml 苯甲醇，在  $205 \pm 5$  °C 下溶解 5 分鐘。使該溶液在水中冷卻 15 秒，以苯酚酞因作為指示劑，以乙醇性氫氧化鉀溶液(在 80ml 之 0.5N-KOH 中加入乙醇調製成 1000ml)滴定，藉由下述式求取末端羧基濃度 [CEG]。

$$CEG (\text{meq/kg}) = \{ [(A - B) \times N \times f] / (w \times 1000) \} \times 10^6$$

# I276663

A：滴定量 (ml)

B：熔解的對照滴定量 (ml)

N：乙醇性氫氧化鉀之濃度 (mol/l)

f：乙醇性氫氧化鉀之因數

w：試料重量 (g)

## [熔融黏度之自動控制]

熔融黏度係藉由在最終聚合器出口設置的曼斯克公司之振動式黏度計 (50)(TOV2079)，線上同時計算。各操作之自動控制矽晶由黏度控制單元 XCA，為真空度時以在真空管之外排部上設置的自動開關閥，為惰性氣體排出時以自動開關閥，為末端基調整劑時以供應幫浦 (富士迪古羅 (譯音) 工業 (股) 製、HYM-1-010-51) 之周波數各自進行。

## [實施例 1]

使己二酸及間二甲苯二胺為主原料之聚醯胺預聚物 ([RV]1.61) 供應給設定為反應溫度 255℃、大氣壓 (不為真空操作)、螺旋回轉數 50rpm 條件之反應器 SCR，進行最終聚合。藉由熔融黏度計之指示值，自動控制氮氣氣體 (純度 99.999% 以上) 之排出量。以 SCR 之平均滯留時間 10 分鐘下，製得 [RV] 之平均值為 2.37、標準偏差  $[\sigma]$  為 0.02 之聚醯胺樹脂。[RV] 之平均值及標準偏差  $[\sigma]$  係以每隔 10 分鐘以上之間隔採取 20 個試樣之測定結果求取。

## [實施例 2]

除使反應器 SCR 中真空度設定為固定值 865hPa 外，與實施例 1 相同地進行。所得聚醯胺樹脂之 [RV] 平均值為 2.38、標準偏差  $[\sigma]$  為 0.01。

## [實施例 3]

使己二酸及間二甲苯二胺為主原料之聚醯胺預聚物 ([RV]1.65) 供應給設定為反應溫度 255°C、真空度 860hPa(固定值)、氮氣氣體(純度 99.999%以上)之排出量 0.36L/kg(固定值)、螺旋回轉數 50rpm 條件之反應器 SCR, 進行最終聚合。於預聚物供應給 SCR 後約 1.5 分鐘時添加六氫酞酸酐 (HOPA)。HOPA 之添加量可藉由熔融黏度計之指示值, 自動控制。以 SCR 之平均滯留時間 10 分鐘下, 製得 [RV] 之平均值為 2.41、標準偏差  $[\sigma]$  為 0.02 之聚醯胺樹脂。

## [比較例 1]

除於反應器 SCR 中無法進行氮氣氣體排出, 藉由真空自動控制熔融黏度外, 與實施例 1 相同地進行。所得聚醯胺之 [RV] 的平均值為 2.35, 惟標準偏差  $[\sigma]$  為 0.32 係為大值, 且有很多弄污情形。

## [比較例 2]

除於反應器 SCR 中真空度為大氣壓(1013hPa)、且無法進行氮氣氣體排氣外, 與實施例 3 相同地進行。所得聚醯胺之 [RV] 的平均值為 2.00, 惟標準偏差  $[\sigma]$  為 0.14 時稱差不齊性大。而且末端基濃度之稱差不齊性大、不具充分的品質。

## [比較例 3]

除沒有使用熔融黏度劑、於反應器 SCR 中氮氣氣體排出量為一定值(3.38L/kg)外, 與實施例 1 相同地進行。所得聚醯胺之 [RV] 的平均值為 2.10, 惟標準偏差  $[\sigma]$  為 0.32 時稱差不齊性大。

## [比較例 4]

除使用不具自動清洗性之橫型二軸反應裝置取代反應器 SCR 外，與實施例 1 相同地進行。所得聚醯胺之 [RV] 的平均值為 2.00，標準偏差  $[\sigma]$  為 0.35 時稱差不齊性大。而且，與實施例 1 相比時弄污情形多、不具充分品質。

[實施例 4]

參照第 1 圖各供應 25kg 粉末狀己二酸 (ADA) 給熔融槽 (11)、18kg 間二甲苯二胺 (MXD) 給熔融槽 (13)。然後，有關熔融槽 (11) 及熔融槽 (13)，使 40hPa 之真空度保持 5 分鐘後，以氮氣氣體變成常壓。重複同樣操作 3 次後，以 0.2MPa 氮氣壓使 ADA 加熱成 180°C、MXD 加熱成 60°C，各形成熔融液體。然後，使 ADA 移送至貯存槽 (12)，使 MXD 移送至貯存槽 (14)。

使 ADA、MXD 之各熔融原料以柱塞幫浦 (15)(16) (皆為富士迪古羅工業製、型式 HYSA-IS-10)、等莫耳比例供應給醯胺化步驟管狀反應裝置 (L/D=780)(21)。此時，有關 ADA 與 MXD 之質量流量，以設置於柱塞幫浦 (15)(16) 後方之質量流量計 (17)(18) (皆為歐伯魯 (譯音) 公司製克里歐里 (譯音) 式流量計、型式 CN003D-SS-20R) 之指示值各為 4.75kg/hr、4.42kg/hr 下，藉由控制單元 (19) 自動控制柱塞幫浦 (15)(16) 之輸出。

醯胺化步驟之平均滯留時間為 35 分鐘。醯胺化步驟之反應條件係入口 (22) 之內溫為 180°C、出口 (23) 之內溫為 255°C、內壓為 0.7MPa。醯胺化步驟入口之切變速度  $\gamma$  為 3.1(1/sec)、切變應力  $\tau$  為  $9.3 \times 10^{-4}$ 。醯胺化步驟入口 (22) 之相對黏度 [RV] 與出口 (23) 之 [RV] 差  $\Delta RV$  為 0.22。



使經由醯胺化步驟的反應混合物供應給設定為內溫 255 °C、內壓 0.7MPa、30rpm 攪拌條件之初期聚合步驟的縱型攪拌槽(31)，在同條件下滯留 50 分鐘，同時餾去縮合水。然後，使經由初期聚合步驟之反應物供應給設定為內溫 255 °C、螺旋回轉數 50rpm、大氣壓(沒有真空操作)條件之 SCR(41)，藉由熔融黏度計(50)之指示值自動控制氮氣氣體(純度 99.999%以上)之排出量。SCR 之平均滯留時間為 10 分鐘，可製得 [RV] 之平均值為 2.06、標準偏差 [ $\sigma$ ] 為 0.02 之聚醯胺樹脂。

由實施例 1~4 及比較例 1~4 之結果如表 1 所示。

表 1

	聚醯胺 之組成	預聚物 [RV](-)	製造條件			聚合物特性		備 註
			最終聚合器			[RV]		
			N <sub>2</sub> 排出量 (L/kg)	真空器 (hPa)	HOPA 添加量 (meq/kg)	平均值 (-)	標準偏 差(-)	
實施例 1	SM	1.61	自動控制	大氣壓	無	2.37	0.02	
實施例 2	SM	1.61	自動控制	865	無	2.38	0.01	
實施例 3	SMT	1.65	0.38	865	自動控制	2.41	0.02	
比較例 1	SM	1.61	—	自動控制	無	2.38	0.32	污染情形多
比較例 2	SMT	1.65	—	大氣壓	自動控制	2.00	0.14	末端基濃度稱差不齊
比較例 3	SM	1.61	3.38	大氣壓	無	2.10	0.32	
比較例 4	SM	1.61	自動控制	大氣壓	無	2.00	0.35	污染情形多
實施例 4	SM	—	自動控制	大氣壓	無	2.06	0.02	由原料調合、以連續實施

SM： 己二酸 / 間二甲苯二胺

SMT： 己二酸 / 對酞酸 / 間二甲苯二胺

#### [實施例 5]

各供應 25kg 粉末狀己二酸(ADA)給熔融槽(11)、18kg 間二甲苯二胺(MXD)給熔融槽(13)。然後，有關熔融槽(11)及熔融槽(13)，使 40hPa 之真空度保持 5 分鐘後，以氮氣氣體變成常壓。重複同樣操作 3 次後，以 0.2MPa 氮氣壓使 ADA 加熱成 180℃、MXD 加熱成 60℃，各形成熔融液體。然後，使 ADA 移送至貯存槽(12)，使 MXD 移送至貯存槽(14)。

使 ADA、MXD 之各熔融原料以柱塞幫浦(15)(16)、等莫耳比例供應給醯胺化步驟管狀反應裝置(L/D=780)(21)。此時，醯胺化步驟之平均滯留時間為 35 分鐘下調節供應量。

醯胺化步驟之反應條件係入口(22)之內溫為 180°C、出口(23)之內溫為 255°C、內壓為 0.7MPa。醯胺化步驟入口之切變速度  $\gamma$  為 3.1(1/sec)、切變應力  $\tau$  為  $9.3 \times 10^{-4}$ 。醯胺化步驟入口(22)之相對黏度 [RV]與出口(23)之 [RV]差  $\Delta RV$  為 0.22。

使經由醯胺化步驟的反應混合物供應給設定為內溫 255°C、內壓 0.7MPa、30rpm 攪拌條件之初期聚合步驟的縱型攪拌槽(31)，在同條件下滯留 50 分鐘，同時餾去縮合水。然後，使經由初期聚合步驟之反應物供應給設定為內溫 255°C、真空度 1013hPa、氮氣氣體排出量 1.13L/kg、螺旋回轉數 50rpm 條件之 SCR(41)，平均滯留時間為 10 分鐘，可製得 [RV]之平均值為 2.06、[Co-b]為 0.2 之聚醯胺樹脂。  
[實施例 6,7]

除使醯胺化步驟管狀反應裝置(21)之延長距離增長以變化 L/D、改變供應給該反應裝置(21)之原料供應量外，與實施例 5 同樣地進行。結果如表 2 及 3 所示。

[實施例 8：鹽形成法]

在原料鹽形成槽中加入 10.267kg 對酞酸(TPA)、11.104kg 之 64.7 重量%六甲二胺(HMDA)水溶液、14.052kg 之己內醯胺(CLM)、及 9.577kg 之水，保持 40hPa 之真空度 5 分鐘後，以 0.22MPa 之氮氣氣壓氮氣取代 3 次。然後，在 0.22MPa 氮氣氣壓下、在 135°C 攪拌下調製胺基羧酸鹽之 70 重量%溶液。繼後，使調合液移送至貯存槽。

使胺基羧酸鹽水溶液以柱塞幫浦供應給醯胺化步驟管狀反應裝置(L/D=780)。管狀反應裝置係設定為內溫 135°C (入口)~ 255°C (出口)、內壓 0.22MPa~ 2MPa 下，平均

滯留時間約為 20 分鐘。醯胺化步驟入口之切變速度  $\gamma$  為 5.35(1/sec)、切變應力  $\tau$  為  $10.7 \times 10^{-4}$  Pa。醯胺化步驟入口之相對黏度 [RV] 與出口之 [RV] 差  $\Delta RV$  為 0.25。

使經醯胺化步驟之反應物移送至調整為 2MPa、285°C 之初期聚合步驟的縱型攪拌槽中，餾去在 30rpm 之攪拌下反應 30 分鐘生成水及鹽濃度調整時使用的水，製得初期聚合物。

使所得初期聚合物供應給調整為溫度 285°C、真空度 860hPa、螺旋回轉數 70rpm 之 SCR 以進行最終聚合。使初期聚合物供應給 SCR 之約 1.5 分鐘後添加六氫酞酸酐 (HOPA)。HOPA 添加量對 1kg 聚合物而言為 45meq/kg 下設定柱塞幫浦之周波數。SCR 內之平均滯留時間約為 9 分鐘，製得 [RV] 為 2.14、[Co-b] 為 2.1 之聚醯胺。

[實施例 9：鹽形成法]

除醯胺化步驟管狀反應裝置(21)之延長距離增長以變化 L/D 外，與實施例 8 相同地進行。

實施例 5~9 之聚醯胺的製造條件如表 2 所示，所得聚醯胺之特性如表 3 所示。任一實施例中操作皆佳，可製得具有優異物性值之聚醯胺。

表 2

		實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9
聚醯胺之組成		MA	MA	MA	HCT	HCT
原料調合步驟	除氧方法(真空度× 次、氮氣壓)	40hPa×3 +0.2MPa	40hPa×3 +0.2MPa	40hPa×3 +0.2MPa	40hPa×3 +0.22MPa	40hPa×3 +0.22MPa
	氧濃度(ppm)	4	4	4	4	4
醯胺化步驟	L/D	780	1320	1320	780	1320
	平均滯留時間(分)	35	57	38	20	35
	$\gamma$ (1/sec)	3.10	3.10	4.65	5.35	5.35
	$\tau$ ( $\times 10^4$ Pa)	9.3	9.3	14.0	10.7	10.7
	$\Delta$ RV	0.22	0.24	0.24	0.25	0.25
後期聚合步驟	N <sub>2</sub> 排出量(L/kg)	1.13	1.13	1.13	0	0
	真空度(hPa)	1013	1013	1013	860	860
	HOPA 添加量(meq/kg)	0	0	0	45	45

MA : ADA/MXD=100//100(mol%)

HCT : TPA/CLM//HMDA=35/65/100(mol%)

表 3

	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9
{RV} (-)	2.06	2.02	1.90	2.14	2.15
{Co-b} (-)	0.2	1.0	0.4	2.1	2.1
吸水率 (%)	5.4	5.4	5.2	6.3	6.3

## [實施例 10]

各供應 25kg 粉末狀己二酸 (ADA) 給熔融槽 (11)、18kg 間二甲苯二胺 (MXD) 給熔融槽 (13)。然後，有關熔融槽 (11) 及熔融槽 (13)，使 40hPa 之真空度保持 5 分鐘後，以氮氣氣體變成常壓。重複同樣操作 3 次後，以 0.2MPa 氮氣壓使 ADA 加熱成 180°C、MXD 加熱成 60°C，各形成熔融液體。然後，使 ADA 移送至貯存槽 (12)，使 MXD 移送至貯存槽 (14)。

使 ADA、MXD 之各熔融原料以柱塞幫浦 (15)(16) (皆為富士迪古羅工業製、型式 HYSA-IS-10)、等莫耳比例供應給醯胺化步驟管狀反應裝置 (L/D=780)(21)。此時，有關 ADA 與 MXD 之質量流量，以設置於柱塞幫浦 (15)(16) 後方之質量流量計 (17)(18) (皆為歐伯魯 (譯音) 公司製克里歐里 (譯音) 式流量計、型式 CN003D-SS-20R) 之指示值各為 4.75kg/hr、4.42kg/hr 下，藉由控制單元 (19) 自動控制柱塞幫浦 (15)(16) 之輸出。醯胺化步驟之反應條件係入口 (22) 之內溫為 180°C、出口 (23) 之內溫為 255°C、內壓為 0.7MPa、平均滯留時間為 30 分鐘。

使經由醯胺化步驟的反應混合物供應給設定為內溫 255°C、內壓 0.7MPa、30rpm 攪拌條件之初期聚合步驟的縱型攪拌槽 (31)，在同條件下滯留 50 分鐘，同時餾去縮合水。然後，使經由初期聚合步驟之反應物供應給設定為內溫 255°C、真空度 1013hPa、氮氣氣體排出量 1.13L/kg、螺旋回轉數 50rpm 條件之 SCR(41)，經過 10 分鐘之平均滯留時間後，連續吐出聚醯胺。使聚醯胺以 30 分鐘間隔採取 5 次，各測定有關採取的聚醯胺之 [RV]、[AEG]、[CEG]。表 4 係

# I276663

為有關 [RV]、[AEG]、[CEG] 之平均值、標準偏差、範圍 (5 次中最大值與最小值之差)。

## [實施例 11]

除 ADA 與 MXD 之質量流量設定值各改為 4.63kg/hr、4.27kg/hr 外，與實施例 10 相同地進行。

## [實施例 12]

各供應 25kg 粉末狀己二酸 (ADA) 給熔融槽 (11)、18kg 六甲二胺 (HMD) 給熔融槽 (13)。然後，有關熔融槽 (11) 及熔融槽 (13)，使 40hPa 之真空度保持 5 分鐘後，以氮氣氣體變成常壓。重複同樣操作 3 次後，以 0.2MPa 氮氣壓使 ADA 加熱成 180°C、MXD 加熱成 60°C，各形成熔融液體。然後，使 ADA 移送至貯存槽 (12)，使 HMD 移送至貯存槽 (14)。

使 ADA、HMD 之各熔融原料以柱塞幫浦 (15)(16) (與實施例 1 使用者相同)、供應給醯胺化步驟管狀反應裝置 (L/D=780)(21)。有關 ADA 與 HMD 之質量流量，以設置於柱塞幫浦 (15)(16) 後方之質量流量計 (17)(18) (與實施例 10 使用者相同) 之指示值各為 4.25kg/hr、3.38kg/hr 下，藉由控制單元 (19) 自動控制柱塞幫浦 (15)(16) 之輸出。醯胺化步驟之反應條件係入口 (22) 之內溫為 180°C、出口 (23) 之內溫為 270°C、內壓為 1.0MPa、平均滯留時間為 30 分鐘。

使經由醯胺化步驟的反應混合物供應給設定為內溫 270°C、內壓 1.0MPa、30rpm 攪拌條件之初期聚合步驟的縱型攪拌槽 (31)，在同條件下滯留 50 分鐘，同時餾去縮合水。然後，使經由初期聚合步驟之反應物供應給設定為內溫 270°C、真空度 1013hPa、氮氣氣體排出量 0.3L/kg、螺旋回

轉數 50rpm 條件之 SCR(41), 經過 10 分鐘之平均滯留時間後, 連續吐出聚醯胺。使聚醯胺以 30 分鐘間隔採取 5 次, 各測定有關採取的聚醯胺之 [RV]、[AEG]、[CEG]。

## [實施例 13]

除 ADA 與 MXD 之質量流量計(17)(18)之指示值各為 4.75kg/hr、4.42kg/hr 下, 一度調整柱塞幫浦(15)(16)之輸出, 調整後使幫浦(15)(16)之輸出維持一定, 沒有進行自動控制質量流量計(17)(18)之指示值及使用控制單元(19)自動控制幫浦(15)(16)之輸出。除此外, 與實施例 10 相同地進行。

## [實施例 14]

除使流動計由質量流量計改為體積流量計, 且有關 ADA 之體積流量計的指示值為 5.23L/hr、MXD 之體積流量計的指示值為 4.62L/hr 下, 藉由控制單元(19)自動控制柱塞幫浦(15)(16)之輸出。除此外, 與實施例 10 相同地進行。



表 4

		實施例 10	實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14	
原料		ADA/MXD	ADA/MXD	ADA/HMD	ADA/MXD	ADA/MXD	
製造條件(流量設定 值)	二羧酸	4.75kg/hr	4.63 kg/hr	4.25 kg/hr	—	5.23L/hr	
	二胺	4.42 kg/hr	4.27 kg/hr	3.38 kg/hr	—	4.62L/hr	
聚合物特性	〔RV〕 (-)	平均值	2.26	2.23	1.91	1.84	2.13
		標準偏差	0.04	0.03	0.04	0.13	0.08
		範圍	0.15	0.08	0.14	0.36	0.34
	〔AEG〕 (meq/kg)	平均值	73.1	45.9	62.5	56.7	72.8
		標準偏差	6.2	6.7	6.8	32.5	10.9
		範圍	17.7	20.4	18.2	98.3	41.5
	〔CEG〕 (meq/kg)	平均值	67.2	90.7	72.3	155.9	72.9
		標準偏差	7.0	5.4	7.9	65.5	19.5
		範圍	22.5	12.9	24.8	207.6	76.4

實施例 10~14 之聚醯胺的製造條件即所得聚醯胺之特性如表 4 所示。於實施例 10~12 中，操作佳、可製得具有非常均勻物性的聚醯胺。由實施例 10 及實施例 11 可知，可藉由設定 ADA 與 MXD 之供應質量流量，可非常均勻地製造具有目的特性之聚醯胺。

另外，實施例 13 與實施例 10 相同的原料供應質量流量無關，所得聚醯胺藉由經時之物性變動變得非常大。僅藉由柱塞幫浦之輸出進行原料供應流量的設定時，ADA 與 MXD 無法以一定質量流量供應，且會改變 ADA 與 MXD 之莫耳平衡性。

實施例 14 中雖可藉由控制單元自動控制柱塞幫浦之輸

出，惟所得聚醯胺與實施例 10 與實施例 11 相比時物性改變大。體積流量計無法如質量流量計正確控制。

由實施例 10~14 之結果可知，使兩熔融原料使用質量流量計供應較佳。

[實施例 15]

在原料鹽形成槽中加入 1.111kg 對酞酸 (TPA)、7.771kg 之間二甲苯二胺 (MXD) 水溶液、8.797kg 之己二酸 (ADA)、及 17.679kg 之水，以 0.2MPa 氮氣鴨蛋氣取代 3 次。然後，在 0.2MPa 氮氣氣壓下、在 135°C 攪拌下調製胺基羧酸鹽之 50 重量 % 溶液。繼後，使調合液移送至貯存槽。

使胺基羧酸鹽水溶液以柱塞幫浦供應給醯胺化步驟管狀反應裝置 (L/D=780)。管狀反應裝置係設定為內溫 135°C (入口)~265°C (出口)、內壓 0.22MPa~2.5MPa 下，平均滯留時間約為 35 分鐘。醯胺化步驟入口之切變速度  $\gamma$  為 3.10(1/sec)、切變應力  $\tau$  為  $9.0 \times 10^{-4}$  Pa。醯胺化步驟入口之相對黏度 [RV] 與出口之 [RV] 差  $\Delta RV$  為 0.25。

使經醯胺化步驟之反應物移送至調整為 2.5MPa、265°C 之初期聚合步驟的縱型攪拌槽中，餾去在 30rpm 之攪拌下反應 60 分鐘生成水及鹽濃度調整時使用的水，製得初期聚合物。

使所得初期聚合物供應給調整為溫度 265°C、螺旋回轉數 50rpm 之 SCR 以進行最終聚合。藉由熔融黏度計之指示值自動控制真空度。SCR 內 10 分鐘之平均滯留時間，製得 [RV] 之平均值為 2.10、[RV] 之標準偏差  $[\sigma]$  為 0.02 之聚醯胺樹脂。

## [實施例 16]

各供應 25kg 粉末狀己二酸 (ADA) 給熔融槽 (11)、20kg 片板狀六甲二胺 (HMDA) 給熔融槽 (13)。然後，有關熔融槽 (11) 及熔融槽 (13)，使 40hPa 之真空度保持 5 分鐘後，以氮氣氣體變成常壓。重複同樣操作 3 次後，以 0.2MPa 氮氣壓使 ADA 加熱成 180°C、MXD 加熱成 60°C，各形成熔融液體。然後，使 ADA 移送至貯存槽 (12)，使 HMDA 移送至貯存槽 (14)。

使 ADA、HMDA 之各熔融原料以柱塞幫浦 (15)(16)、等莫耳比例供應給醯胺化步驟管狀反應裝置 (L/D=780)(21)。此時，有關 ADA 與 HMDA 之質量流量，在柱塞幫浦 (15)(16) 後方具備的質量流量計 (17)(18)(皆為歐伯魯公司製克里歐里式流量計、型式 CN003D-SS-200R) 之指示值各如表 5 所示，藉由控制單元 (19) 自動控制柱塞幫浦 (15)(16) 之輸出。

醯胺化步驟之平均滯留時間為 35 分鐘下調節供應量。醯胺化步驟之反應條件係入口 (22) 之內溫為 180°C、出口 (23) 之內溫為 270°C、內壓為 0.7MPa。醯胺化步驟入口之切變速度  $\gamma$  為 3.1(1/sec)、切變應力  $\tau$  為  $9.0 \times 10^{-4}$  Pa。醯胺化步驟入口 (22) 之相對黏度 [RV] 與出口 (23) 之 [RV] 差  $\Delta RV$  為 0.23。

使經由醯胺化步驟的反應混合物供應給設定為內溫 270°C、內壓 0.7MPa、30rpm 攪拌條件之初期聚合步驟的縱型攪拌槽 (31)，在同條件下滯留 50 分鐘，同時餾去縮合水。然後，使經由初期聚合步驟之反應物供應給設定為內溫 270°C、666hPa(固定值)、螺旋回轉數 50rpm 條件之 SCR 以

進行最終聚合。藉由熔融黏度計(50)之指示值自動控制氮氣氣體(純度 99.999%以上)之排出量。SCR 之平均滯留時間為 10 分鐘，可製得 [RV] 之平均值為 2.95、標準偏差  $[\sigma]$  為 0.03 之聚醯胺樹脂。

## [實施例 17]

各供應 22.5kg 粉末狀己二酸(ADA)與 2.94kg 粉末狀 1,4-環己烷二羧酸(CHDA)給熔融槽(11)、18kg 間二甲苯二胺(MXD)給熔融槽(13)。然後，有關熔融槽(11)及熔融槽(13)，使 40hPa 之真空度保持 5 分鐘後，以氮氣氣體變成常壓。重複同樣操作 3 次後，以 0.2MPa 氮氣壓使 ADA 與 CHDA 之混合物加熱成 180°C、MXD 加熱成 60°C，各形成熔融液體。然後，使 ADA 移送至貯存槽(12)，使 MXD 移送至貯存槽(14)。

使 ADA 與 CHDA 之混合物、MXD 之各熔融原料以柱塞幫浦(15)(16)、等莫耳比例供應給醯胺化步驟管狀反應裝置(L/D=780)(21)。此時，有關 ADA 與 HMDA 之質量流量，在柱塞幫浦(15)(16)後方具備的質量流量計(17)(18)(皆為歐伯魯公司製克里歐里式流量計、型式 CN003D-SS-200R)之指示值各如表 5 所示，藉由控制單元(19)自動控制柱塞幫浦(15)(16)之輸出。

醯胺化步驟之平均滯留時間為 35 分鐘下調節供應量。醯胺化步驟之反應條件係入口(22)之內溫為 180°C、出口(23)之內溫為 255°C、內壓為 0.7MPa。醯胺化步驟入口之切變速度  $\gamma$  為 3.1(1/sec)、切變應力  $\tau$  為  $9.6 \times 10^{-4}$  Pa。醯胺化步驟入口(22)之相對黏度 [RV] 與出口(23)之 [RV] 差  $\Delta RV$  為

0.22。

使經由醯胺化步驟的反應混合物供應給設定為內溫 255℃、內壓 0.7MPa、30rpm 攪拌條件之初期聚合步驟的縱型攪拌槽(31)，在同條件下滯留 50 分鐘，同時餾去縮合水。然後，使經由初期聚合步驟之反應物供應給設定為內溫 255℃、螺旋回轉數 50rpm、真空度 1000hPa 條件之 SCR(41) 以進行最終聚合。藉由熔融黏度計(50)之指示值自動控制氮氣氣體(純度 99.999%以上)之排出量。SCR 之平均滯留時間為 10 分鐘，可製得 [RV] 之平均值為 2.23、標準偏差 [ $\sigma$ ] 為 0.03 之聚醯胺樹脂。

實施例 16 及 17 之結果如表 5 所示。

上述實施例所述無法簡單例示說明，無法限定說明。另外，屬於申請專利範圍之均等範圍內變更，皆為本發明之範圍內。

表 5

				實施例 16	實施例 17	
製造條件	聚醯胺之組成			6.6	SMC	
	原料調合步驟	氧濃度	(ppm)	4	4	
	原料導入步驟	流量設定值	二羧酸	5.10kg/hr	4.83 kg/hr	
			二胺	4.06 kg/hr	4.42 kg/hr	
	醯胺化步驟	L/D	(-)	780	780	
		平均滯留時間	(分)	35	35	
		$\gamma$	(1/sec)	3.10	3.10	
		$\tau$	( $\times 10^{-4}$ Pa)	9.0	9.6	
		$\Delta RV$	(-)	0.23	0.22	
	後期聚合步驟	氮排出量	(L/kg)	自動控制	自動控制	
		真空度	(hPa)	666	1000	
		HOPA 添加量	(meq/kg)	無	無	
	聚合物特性	〔RV〕	平均值	(-)	2.95	2.23
			標準偏差	(-)	0.03	0.03

6,6：己二酸 / 六甲二胺

SMC：己二酸 / 1,4-環己烷二羧酸 / 間二甲苯二胺

【圖示簡單說明】

第 1 圖 係為本發明聚醯胺之連續製法的較佳簡略步驟流程图。

第 2 圖 係為操作量自動控制系統之簡略圖。

【主要部分之代表符號】

a、b、c、d、e… 步驟

11… 二羧酸熔融槽

# I276663

- 12… 二羧酸熔融液體之貯存槽
- 13… 二胺熔融槽
- 14… 二胺熔融液體之貯存槽
- 15、16… 原料供應裝置
- 17、18… 質量流量測定裝置
- 19… 15、16 之輸出控制系統
- 21… 管狀反應裝置
- 22… 管狀反應裝置之入口
- 23… 管狀反應裝置之出口
- 31… 縱型攪拌槽
- 32… 分離除去水裝置
- 33… 分離除去水裝置之底部
- 41… 橫型二軸反應裝置
- 42… 惰性氣體排氣出口
- 43… 真空口
- 44… 添加口
- 45… 最終聚合反應出口
- 50… 黏度劑

## 伍、中文發明摘要：

本發明係提供一種聚合度安定、品質良好的聚醯胺、及含芳香族聚醯胺的連續製法。本發明聚醯胺之連續製法，其係於含有以二胺成分單位與二羧酸成分單位為主的聚醯胺連續製法中，其特徵為含有：

(a)使二胺與二羧酸個別熔融、或在水中生成胺與羧酸之鹽的原料調合步驟，

(b)使調合的原料連續導入管狀反應裝置中之原料導入步驟，

(c)使導入的原料通過管狀反應裝置內以進行醯胺化，製得含有醯胺化生成物與縮合水之反應混合物之醯胺化步驟，

(d)使該反應混合物導入可分離除去水的連續式反應裝置，在最終所得聚醯胺之熔點以上溫度下分離除去水且提高聚合度，製得聚醯胺預聚物之初期聚合步驟，與

(e)使聚醯胺預聚物導入可分離除去水之連續式反應裝置，在最終所得聚醯胺之熔點以上溫度下另提高聚合度，製得企求相對黏度[RV]之聚醯胺的最終聚合步驟。



## 陸、英文發明摘要：

This invention provides a polyamide having a stable polymerization degree and a high quality, and a process for continuously preparing aromatic polyamide. According to this invention, the method is a process for continuously producing polyamide mainly containing a diamine component unit and a dicarboxylic acid component unit, characteristically comprising :

- (a) step of mixing the raw material which could induce diamine and dicarboxylic acid to be molten respectively, or form the salts of amine with carboxylic acid in water,
- (b) step of feeding the mixed materials continuously into a tubular reactor device,
- (c) step of amidation which obtains the amidated products and mixed reactants with condensated water by applying the mixed materials to pass through the tubular reactor and to carry out amidation,
- (d) step of pre-polymerization which obtains pre-polymer of polyamide by applying said mixed reactants into continuous reactor device capable of separating and removing the water. Separating and removing the water and enhancing the polymerization degree is at a temperature above the melting point of finally resulted polyamide,
- (e) step of terminated polymerization which obtains desired relative viscosity (RV) of polyamide by applying polyamide pre-polymer into continuous reaction device and further enhancing the polymerization degree at a temperature above the melting point of finally resulted polyamide.

## 拾、申請專利範圍：

1. 一種聚醯胺之連續製法，其係於使用多段式聚合反應裝置、藉由熔融聚合以連續製造聚醯胺的方法，其特徵為使用自動清洗式橫型二軸反應裝置，作為構成多段式聚合反應裝置之最終聚合反應裝置，步驟為進行最終聚合反應裝置內之惰性氣體排出操作且進行最終聚合、或進行二種或三種選自於最終聚合反應裝置內之惰性氣體排出操作；最終聚合反應裝置內之真空操作；及將末端基調整劑添加於最終聚合反應裝置內之操作且進行最終聚合；以及以黏度計連續測定最終聚合反應裝置出口之聚合物的熔融黏度，且使測定的黏度值在預設定的一定範圍值下，自動控制至少一種對應於該操作之惰性氣體排出量、真空度、及末端基調整劑之添加量的操作量，且藉此控制聚合物之熔融黏度。
2. 如申請專利範圍第 1 項之聚醯胺的連續製法，其中進行 2 種選自於惰性氣體排出操作、真空操作、及末端基調整劑之添加操作時，使 2 個操作量中 1 個操作量為固定值，自動控制另一操作量。
3. 如申請專利範圍第 1 項之聚醯胺的連續製法，其中於進行選自於惰性氣體排出操作、真空操作、及末端基調整劑之添加操作的全部 3 個操作時，使 3 個操作量中 2 個操作量為固定值，僅自動控制其他一個操作量、或僅使 3 個操作量中一個操作量為固定值，自動控制其他 2 個操作量。

4. 如申請專利範圍第 1 項之聚醯胺的連續製法，其中惰性氣體之水分率為 0.05 重量 % 以下。
5. 如申請專利範圍第 1 項之聚醯胺的連續製法，其中聚醯胺係含有二胺成分之間二甲苯二胺 (MXD)，且以二胺成分為基準時間二甲苯二胺 (MXD) 至少為 70 莫耳 %。
6. 如申請專利範圍第 1 項之聚醯胺的連續製法，其中可得 1.6 ~ 4.0 範圍之相對黏度 [RV] 之聚醯胺。
7. 一種聚醯胺之連續製法，其係於含有以二胺成分單位與二羧酸成分單位為主的聚醯胺之連續製法中，其特徵為含有
  - (a) 使二胺與二羧酸個別熔融、或在水中生成胺與羧酸之鹽的原料調合步驟，
  - (b) 使調合的原料連續導入管狀反應裝置中之原料導入步驟，
  - (c) 使導入的原料通過管狀反應裝置內以進行醯胺化，製得含有醯胺化生成物與縮合水之反應混合物之醯胺化步驟，
  - (d) 使該反應混合物導入可分離除去水的連續式反應裝置，在最終所得聚醯胺之熔點以上溫度下分離除去水且提高聚合度，製得聚醯胺預聚物之初期聚合步驟，與
  - (e) 使聚醯胺預聚物導入可分離除去水之連續式反應裝置，在最終所得聚醯胺之熔點以上溫度下另提高聚合度，製得企求相對黏度 [RV] 之聚醯胺的最終聚合步驟。
8. 如申請專利範圍第 7 項之聚醯胺的連續製法，其中 (c) 醯胺化步驟中管狀反應裝置係管內徑為  $D(\text{mm})$ 、管長度為

L(mm)時，L/D 為 50 以上。

9. 如申請專利範圍第 7 項之聚醯胺的連續製法，其中(c)醯胺化步驟中平均滯留時間為 10~120 分鐘。
10. 如申請專利範圍第 7 項之聚醯胺的連續製法，其中(c)醯胺化步驟中切變速度( $\gamma$ )為 0.1(1/sec)以上。
11. 如申請專利範圍第 7 項之聚醯胺的連續製法，其中(c)醯胺化步驟中反應混合物之相對黏度[RV]為 0.05~0.6 之高值。
12. 如申請專利範圍第 7 項之聚醯胺的連續製法，其中(d)初期聚合步驟中平均滯留時間為 10~150 分鐘。
13. 如申請專利範圍第 7 項之聚醯胺的連續製法，其中(e)最終聚合步驟中連續式反應裝置為橫型反應裝置。
14. 如申請專利範圍第 7 項之聚醯胺的連續製法，其中(e)最終聚合步驟中連續式反應裝置為自動清洗性橫型二軸反應裝置。
15. 如申請專利範圍第 7 項之聚醯胺的連續製法，其中(e)最終聚合步驟中平均滯留時間為 1~30 分鐘。
16. 如申請專利範圍第 7 項之聚醯胺的連續製法，其中(e)最終聚合步驟中聚醯胺之相對黏度[RV]為 1.6~4.0。
17. 如申請專利範圍第 7 項之聚醯胺的連續製法，其中(e)最終聚合步驟中藉由反應裝置內惰性氣體排出操作、反應裝置內真空度之調整操作、反應裝置內末端基調整劑之添加操作、或併用此等操作，可控制聚醯胺之相對黏度[RV]。
18. 如申請專利範圍第 7 項之聚醯胺的連續製法，其中(e)

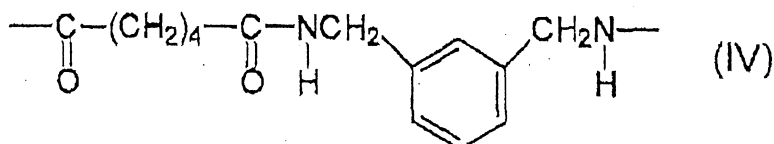
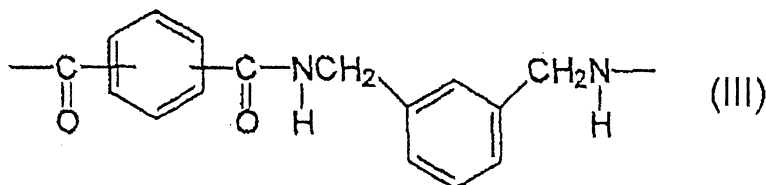
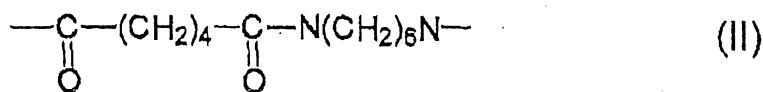
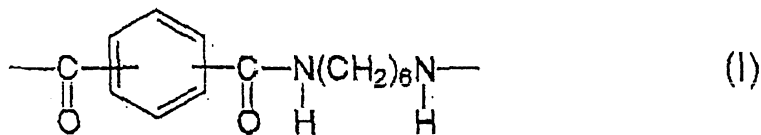
最終聚合步驟中進行反應裝置內之惰性氣體排出操作且進行最終聚合，或進行 2 個或 3 個選自於反應裝置內惰性氣體排出操作、反應裝置內之真空操作、及反應裝置內末端基調整劑之添加操作且進行最終聚合，以及以黏度計連續測定最終聚合反應裝置出口之聚合物的熔融黏度、使測定的黏度值在預先設定的一定範圍內，自動控制至少一個對應該操作的惰性氣體排出量、真空度、及末端基調整劑之添加之操作量，藉此控制聚合物之熔融黏度。

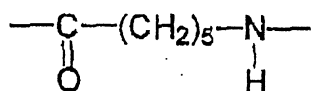
19. 如申請專利範圍第 7 項之聚醯胺的連續製法，其中 (a)

原料調合步驟中原料調合時氣氛氧濃度為 10ppm 以下。

20. 如申請專利範圍第 7 項之聚醯胺的連續製法，其中聚醯

胺係為至少一種選自於下述反覆單位 (I) ~ (V)，





(V)

21. 如申請專利範圍第 19 項之聚醯胺的連續製法，其中聚醯胺係為含有至少一種選自於反覆單位 (I)、(III) 及 (IV) 者。
22. 如申請專利範圍第 7 項之聚醯胺的連續製法，其中 (c) 醯胺化步驟中聚醯胺係含有二胺成分之間二甲苯二胺 (MXD)，且以二胺成分為基準時間二甲苯二胺 (MXD) 至少為 70 莫耳 %。
23. 一種聚醯胺之連續製法，其係於含有以二胺成分單位與二羧酸成分單位為主的聚醯胺之連續製法中，其特徵為 (a) 個別準備熔融二胺與熔融二羧酸的原料調合步驟，(b) 各使熔融二胺與熔融二羧酸、使用含有原料供應裝置、與上述原料供應裝置之下方側設置的質量流量測定裝置、與在以該質量流量測定裝置測定的質量流量預先測定之值下自動控制該供應裝置之輸出之控制系統的原料供應手段，連續導入管狀反應裝置、且使二胺與二羧酸合流的原料導入步驟。
24. 一種聚醯胺之連續製法，其特徵為其係於含有以二胺成分單位與二羧酸成分單位為主的聚醯胺之連續製法，其特徵為含有 (a) 個別準備熔融二胺與熔融二羧酸的原料調合步驟，(b) 各使熔融二胺與熔融二羧酸、使用含有原料供應裝置、與上述原料供應裝置之下方側設置的質量流量測定

裝置、與在以該質量流量測定裝置測定的質量流量預先測定之值下自動控制該供應裝置之輸出之控制系統的原料供應手段，連續導入管狀反應裝置、且使二胺與二羧酸合流的原料導入步驟，

(c)使合流的二胺與二羧酸通過管狀反應裝置內以進行醯胺化，製得含有醯胺化生成物與縮合水之反應混合物之醯胺化步驟，

(d)使該反應混合物導入可分離除去水的連續式反應裝置，在最終所得聚醯胺之熔點以上溫度下分離除去水且提高聚合度，製得聚醯胺預聚物之初期聚合步驟，與

(e)使聚醯胺預聚物導入可分離除去水之連續式反應裝置，在最終所得聚醯胺之熔點以上溫度下另提高聚合度，製得企求相對黏度[RV]之聚醯胺的最終聚合步驟。

25.如申請專利範圍第 24 項之聚醯胺的連續製法，其中(c)醯胺化步驟中管狀反應裝置係管內徑為  $D(\text{mm})$ 、管長度為  $L(\text{mm})$ 時， $L/D$  為 50 以上。

26.如申請專利範圍第 24 項之聚醯胺的連續製法，其中(e)最終聚合步驟中平均滯留時間為 1~30 分鐘。

27.如申請專利範圍第 24 項之聚醯胺的連續製法，其中(e)最終聚合步驟中聚醯胺之相對黏度[RV]為 1.6~4.0。

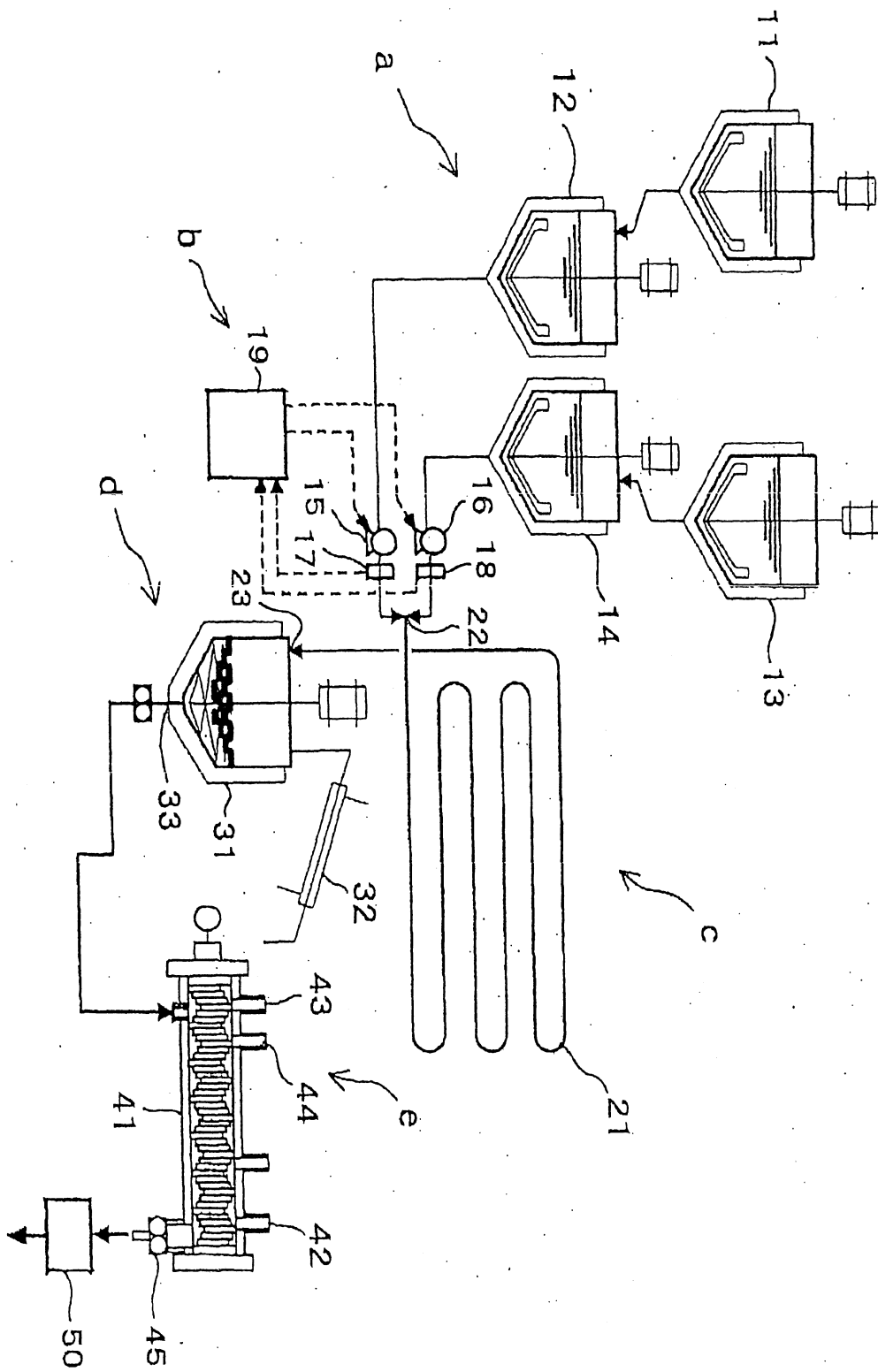
28.如申請專利範圍第 24 項之聚醯胺的連續製法，其中(c)醯胺化步驟中(e)最終聚合步驟中藉由反應裝置內惰性氣體排出操作、反應裝置內真空度之調整操作、反應裝置內末端基調整劑之添加操作、或併用此等操作，可控制聚醯胺之相對黏度[RV]。

- 29.如申請專利範圍第 24 項之聚醯胺的連續製法，其中(e)最終聚合步驟中進行反應裝置內之惰性氣體排出操作且進行最終聚合，或進行 2 個或 3 個選自於反應裝置內惰性氣體排出操作、反應裝置內之真空操作、及反應裝置內末端基調整劑之添加操作且進行最終聚合，以及以黏度計連續測定最終聚合反應裝置出口之聚合物的熔融黏度、使測定的黏度值在預先設定的一定範圍內，自動控制至少一個對應該操作的惰性氣體排出量、真空度、及末端基調整劑之添加之操作量，藉此控制聚合物之熔融黏度。
- 30.如申請專利範圍第 24 項之聚醯胺的連續製法，其中(a)原料調合步驟中原料調合時氣氛氧濃度為 10ppm 以下。
- 31.如申請專利範圍第 24 項之聚醯胺的連續製法，其中聚醯胺係含有二胺成分之間二甲苯二胺(MXD)，且以二胺成分為基準時間二甲苯二胺(MXD)至少為 70 莫耳%。
- 32.如申請專利範圍第 24 項之聚醯胺的連續製法，其中(e)最終聚合步驟中聚醯胺之相對黏度[RV]為 1.6~4.0。

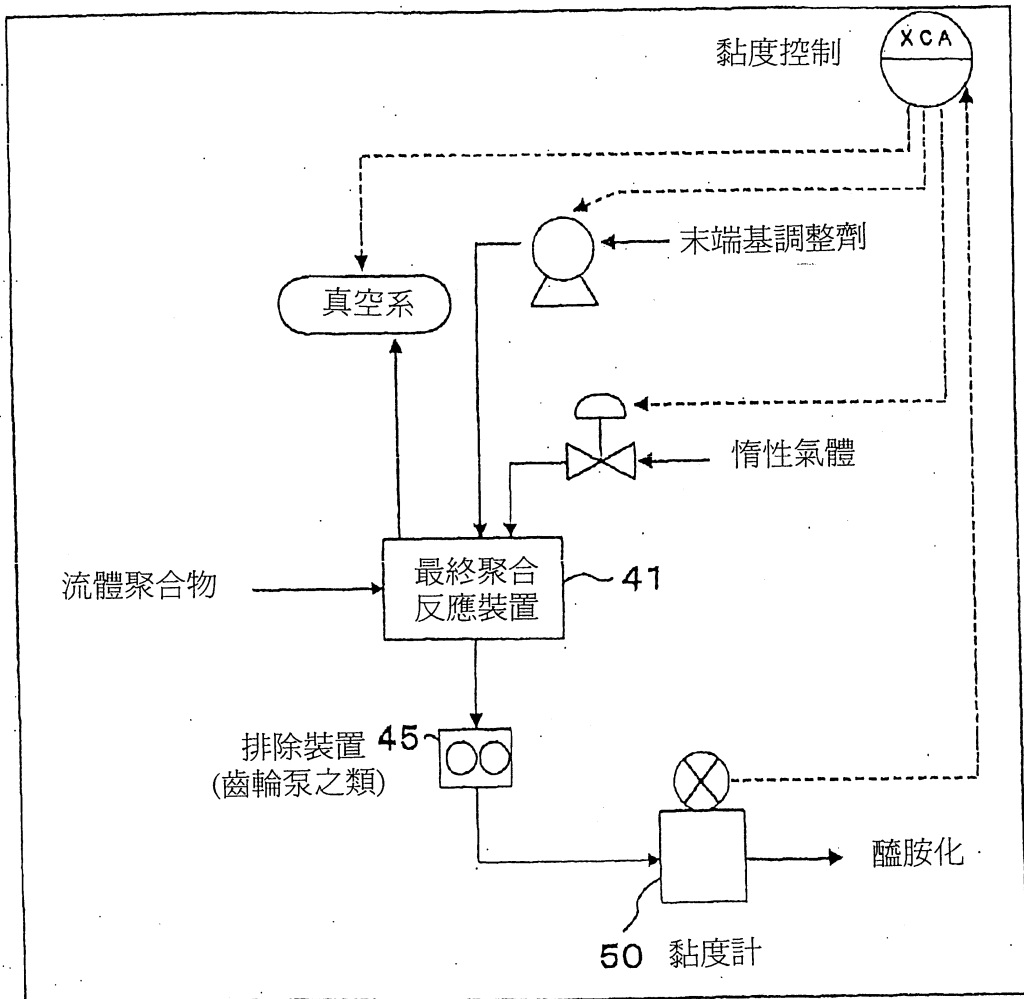


拾壹、圖式：

第 1 圖



第 2 圖



柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第( )圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

本案無指定代表圖。

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：