



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112204075 A

(43) 申请公布日 2021.01.08

(21) 申请号 201980023199.0

(22) 申请日 2019.03.26

(30) 优先权数据

2018-064264 2018.03.29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.09.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2019/012803 2019.03.26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02019/189145 JA 2019.10.03

(71) 申请人 东洋纺株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 畑中洋祐 林翔 桐山贵旭

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事  
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.

C08G 69/36 (2006.01)

C08G 69/48 (2006.01)

权利要求书1页 说明书14页

(54) 发明名称

半芳香族聚酰胺树脂及其制造方法

(57) 摘要

一种半芳香族聚酰胺树脂,其具有优异的耐热性和耐热变色性,并且由此可以抑制由于熔融成形期间的脱气引起的模具污染,该半芳香族聚酰胺树脂具有优异的熔融流动性和凝胶化特性。其中该半芳香族聚酰胺树脂包含从六亚甲基二胺和对苯二甲酸获得的构成单体和从11-氨基十一酸或十一烷内酰胺获得的构成单体,其相对粘度(RV)在1.95-3.50的范围内,并且末端氨基浓度(AEG)、末端羧基浓度(CEG)和由一元羧酸封端的末端氨基的浓度(EC)的关系满足特定的式子。

1. 一种半芳香族聚酰胺树脂,其中所述树脂包含从六亚甲基二胺和对苯二甲酸获得的构成单元和从11-氨基十一酸或十一烷内酰胺获得的构成单元,其中所述半芳香族聚酰胺树脂的相对粘度(RV)在下式(I)的范围内,并且其中末端氨基的浓度(AEG)、末端羧基的浓度(CEG)和由一元羧酸封端的末端氨基的浓度(EC)之间的关系满足下式(II)和(III),

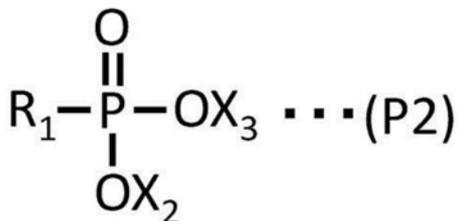
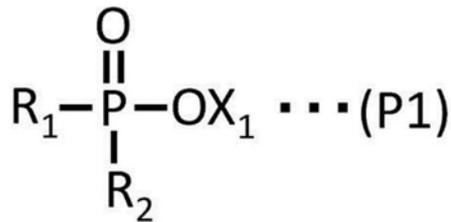
$$1.95 \leq RV \leq 3.50 \cdots (I)$$

$$10 \text{eq}/t \leq \text{AEG} + \text{CEG} \leq 140 \text{eq}/t \cdots (II)$$

$$(\text{AEG} + \text{CEG}) / (\text{AEG} + \text{CEG} + \text{EC}) \leq 0.50 \cdots (III)。$$

2. 根据权利要求1所述的半芳香族聚酰胺树脂,其中所述从六亚甲基二胺和对苯二甲酸获得的构成单元占55至75mol%,并且所述从11-氨基十一酸或十一烷内酰胺获得的构成单元占45至25mol%,并且其中所述半芳香族聚酰胺树脂的熔点为280至330°C。

3. 根据权利要求1或2所述的半芳香族聚酰胺树脂,其中在所述半芳香族聚酰胺树脂中以结构式(P1)或(P2)表示的结构而被检测出的源自磷化合物的磷原子的量的总和(P3)为30ppm以上,并且其中P3相对于所述半芳香族聚酰胺树脂中剩余的全部磷原子的量的百分比为10%以上,



(式中,R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>各自为氢、烷基、芳基、环烷基或芳基烷基;X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>和X<sub>3</sub>各自为氢、烷基、芳基、环烷基、芳基烷基、碱金属或碱土类金属;并且式中X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>和X<sub>3</sub>中的一个与R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>中的一个可以相互结合以形成环结构)。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的半芳香族聚酰胺树脂,其中当所述半芳香族聚酰胺树脂在330°C下热分解20分钟时产生的气体的量(脱气)为500ppm以下。

5. 一种根据权利要求1至4中任一项所述的半芳香族聚酰胺树脂的制造方法,其包括以下步骤:

制备构成所述半芳香族聚酰胺树脂的原料的水溶液;

将所述原料的水溶液连续引入管状反应装置中(原料引入步骤);

使引入的所述原料通过所述管状反应装置以进行酰胺化,由此获得包含酰胺化产物和缩合水的反应混合物(酰胺化步骤);

通过将所述反应混合物引入能够分离并且去除水的连续式反应装置中来进行熔融聚合;和

在真空下或者在氮气流下进行固相聚合。

## 半芳香族聚酰胺树脂及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种半芳香族聚酰胺树脂,其耐热性和耐热变色性优异,可以抑制由于熔融成形期间的脱气引起的模具污染,熔融流动性和凝胶化特性优异,并且适合用于例如汽车零件、自行车零件和电气/电子零件等成形品用的树脂组合物。

### 背景技术

[0002] 在热塑性树脂中,聚酰胺树脂由于其优异的特性和熔融成形的容易性,已经用作衣料、工业材料用纤维、工程塑料等。特别是在工程塑料中,聚酰胺树脂已经在许多应用中使用,其不仅用作汽车零件和工业机器用零件,并且还用作各种工业零件、柜体零件、电气/电子零件等。

[0003] 通常,关于用于工程塑料等的聚酰胺树脂,由六亚甲基二胺(6)和对苯二甲酸(T)构成的6T尼龙已经广为人知。例如,已经提出由六亚甲基二胺与对苯二甲酸的等摩尔盐和11-氨基十一酸制备的共聚合聚酰胺树脂。该共聚合聚酰胺具有耐热性和低吸水性,并且在表面安装时的稳定性优异。另外,该共聚合聚酰胺的玻璃化转变温度为90°C,由此在相对低的金属模具温度下注射成形是可能的,并且满足高成形性。然而,在制造步骤期间或者在使用期间的环境下,该共聚合聚酰胺的色调易于变化。因此,在由外部因素引起的树脂的色调稳定性方面还有改善的余地。另外,上述各种半芳香族聚酰胺树脂与脂肪族聚酰胺树脂相比具有更高的熔点,由此它们的熔融流动性差,并且易于在熔融保持期间变得粘稠且凝胶化。因此,在加工稳定性和高流动性方面还有改善的余地(例如,请参见专利文献1)。

[0004] 另一方面,为了解决例如由外部因素引起的树脂的色调不稳定和凝胶化等问题,还提出了一种半芳香族聚酰胺树脂,其适合用于例如汽车零件、电气/电子零件等成形品用的树脂组合物,该半芳香族聚酰胺树脂可以通过调节树脂组成、熔融粘度、相对粘度和末端基团浓度的方式,除了290°C以上的高熔点和低吸水性之外,还实现优异的熔融流动性和色调稳定性(例如,请参见专利文献2)。

[0005] 另外,为了解决例如树脂的色调不稳定和凝胶化的问题,已经提出了聚酰胺和包含所述聚酰胺的聚酰胺组合物,其中通过使还原性磷化合物种类残存在树脂中的方式,干燥和成形期间热稳定性良好,即使以与回收产物混合的方式使用聚酰胺树脂时色调也不变差,例如凝胶状物等异物的生成少,并且成形时的生产性优异(例如,请参见专利文献3)。

[0006] 在这些提案中,尽管在色调稳定性和凝胶化方面已经进行了改进,但是在由于熔融成形期间生成的气体而污染模具由此生产性变差的方面仍存在问题。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:W0 2011/052464

[0010] 专利文献2:W0 2017/077901

[0011] 专利文献3:日本专利申请特开(JP-A)No.2007-92053

## 发明内容

## [0012] 发明要解决的问题

[0013] 基于现有技术中的这样的问题实现了本发明。因此，本发明的目的是提供耐热性和耐热变色性优异，可以抑制由于熔融成形期间的脱气引起的模具污染，并且熔融流动性和凝胶化特性优异的半芳香族聚酰胺树脂。

## [0014] 用于解决问题的方案

[0015] 作为深入研究的结果，本申请的发明人发现，以上问题可以通过以下手段解决，并且实现本发明。

[0016] 因此，本发明包括以下构成。

[0017] [1]一种半芳香族聚酰胺树脂，其中该树脂包含从六亚甲基二胺和对苯二甲酸获得的构成单元和从11-氨基十一酸或十一烷内酰胺获得的构成单元，其中半芳香族聚酰胺树脂的相对粘度(RV)在下式(I)的范围内，并且其中末端氨基浓度(AEG)、末端羧基浓度(CEG)和由一元羧酸封端的末端氨基浓度(EC)之间的关系满足下式(II)和(III)。

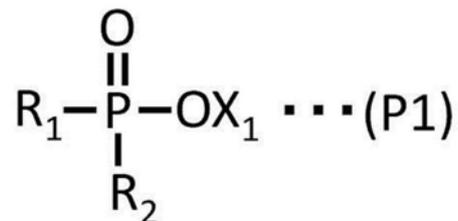
$$[0018] \quad 1.95 \leq RV \leq 3.50 \cdots (I)$$

$$[0019] \quad 10 \text{eq/t} \leq \text{AEG} + \text{CEG} \leq 140 \text{eq/t} \cdots (II)$$

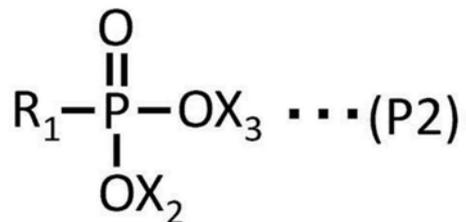
$$[0020] \quad (\text{AEG} + \text{CEG}) / (\text{AEG} + \text{CEG} + \text{EC}) \leq 0.50 \cdots (III)$$

[0021] [2]根据[1]所述的半芳香族聚酰胺树脂，其中从六亚甲基二胺和对苯二甲酸获得的构成单元占55至75mol%，和从11-氨基十一酸或十一烷内酰胺获得的构成单元占45至25mol%，并且其中半芳香族聚酰胺树脂的熔点为280至330℃。

[0022] [3]根据[1]或[2]所述的半芳香族聚酰胺树脂，其中在半芳香族聚酰胺树脂中以结构式(P1)或(P2)表示的结构而被检测出的源自磷化合物的磷原子的量的总和(P3)为30ppm以上，并且其中P3相对于半芳香族聚酰胺树脂中剩余的全部磷原子的量的百分比为10%以上。



[0023]



[0024] (式中，R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>各自为氢、烷基、芳基、环烷基或芳基烷基；X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>和X<sub>3</sub>各自为氢、烷基、芳基、环烷基、芳基烷基、碱金属或碱土类金属；并且式中X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>和X<sub>3</sub>中的一个与R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>中的一个可以相互结合以形成环结构。)

[0025] [4]根据[1]至[3]中任一项所述的半芳香族聚酰胺树脂，其中当半芳香族聚酰胺树脂在330℃下热分解20分钟时生成的气体的量(脱气)为500ppm以下。

[0026] [5]一种[1]至[4]中任一项中所述的半芳香族聚酰胺树脂的制造方法,其包括以下步骤:

[0027] 制备构成半芳香族聚酰胺树脂的原料的水溶液;

[0028] 将原料的水溶液连续引入管状反应装置中(原料引入步骤);

[0029] 使得引入的原料通过管状反应装置以进行酰胺化,由此获得包含酰胺化产物和缩合水的反应混合物(酰胺化步骤);

[0030] 通过将反应混合物引入能够分离并且去除水的连续式反应装置中来进行熔融聚合;和

[0031] 在真空下或者在氮气流下进行固相聚合。

[0032] 发明的效果

[0033] 根据本发明,可以提供耐热性和耐热变色性优异,可以抑制由于熔融成形期间的脱气引起的模具污染,并且熔融流动性和凝胶化特性优异的半芳香族聚酰胺树脂。

### 具体实施方式

[0034] 以下,将详细描述本发明。

[0035] 在本发明中,“半芳香族聚酰胺树脂”包含后文将提到的聚合催化剂化合物。可以说它是一种“组合物”,因为其包含除了为“半芳香族聚酰胺”的化学物质以外的物质。然而,在本发明中,由于聚合催化剂化合物的量非常小,因而将此类组合物表达为“半芳香族聚酰胺树脂”。此外,即使当说明称为“半芳香族聚酰胺”的化学物质时,有时也可以将其称为“半芳香族聚酰胺树脂”。

[0036] 在本发明中,半芳香族聚酰胺树脂包含从六亚甲基二胺和对苯二甲酸获得的构成单元(以下,有时可以将其称为6T-单元)和从11-氨基十一酸或十一烷内酰胺获得的构成单元(以下,有时可以将其称为11-单元)。尽管对半芳香族聚酰胺树脂中6T-单元与11-单元的比率没有特别的限定,但是期望的是,6T-单元占45至85mol%并且11-单元占55至15mol%。

[0037] 在半芳香族聚酰胺树脂中,优选的是,6T-单元占55至75mol%并且11-单元占45至25mol%。更优选的是,6T-单元占60至70mol%并且11-单元占40至30mol%。进一步优选的是,6T-单元占62至68mol%并且11-单元占38至32mol%。当6T-单元占小于55mol%时,结晶性和力学性能倾向于降低。当6T-单元占大于75mol%时,半芳香族聚酰胺树脂的熔点变得高于340°C,由此通过注射成形等使半芳香族聚酰胺组合物成形所必需的加工温度变得非常高。因此,半芳香族聚酰胺组合物会在加工期间分解,并且由此会无法实现目标的物理性能和外观。另外,酰胺键的浓度增加,从成形品的吸水性的观点,这也不是优选的。

[0038] 半芳香族聚酰胺树脂还可以与除了6T-单元和11-单元以外的可共聚成分共聚合。

[0039] 关于可共聚的二胺成分,示例有例如1,2-乙二胺、1,3-三亚甲基二胺、1,4-四亚甲基二胺、1,5-五亚甲基二胺、2-甲基-1,5-五亚甲基二胺、1,7-七亚甲基二胺、1,8-八亚甲基二胺、1,9-九亚甲基二胺、2-甲基-1,8-八亚甲基二胺、1,10-十亚甲基二胺、1,11-十一亚甲基二胺、1,12-十二亚甲基二胺、1,13-十三亚甲基二胺、1,16-十六亚甲基二胺、1,18-十八亚甲基二胺和2,2,4(或2,4,4)-三甲基六亚甲基二胺等脂肪族二胺;例如哌嗪、环己二胺、双(3-甲基-4-氨基己基)-甲烷、双(4,4'-氨基环己基)甲烷和异佛尔酮二胺等脂环族二胺;例如间苯二甲胺、对苯二甲胺、对苯二胺和间苯二胺等芳香族二胺;及其氢化产物。它们中

的每一个可以单独使用或者其多个可以共同使用。

[0040] 关于可共聚的二羧酸成分,示例有例如间苯二甲酸、邻苯二甲酸、1,5-萘二羧酸、2,6-萘二羧酸、4,4'-二苯基二羧酸、2,2'-二苯基二羧酸、4,4'-二苯基醚二羧酸、5-(磺酸钠)-间苯二甲酸和5-羟基间苯二甲酸等芳香族二羧酸;和例如富马酸、马来酸、琥珀酸、衣康酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、1,11-十一烷二酸、1,12-十二烷二酸、1,14-十四烷二酸、1,18-十八烷二酸、1,4-环己烷二羧酸、1,3-环己烷二羧酸、1,2-环己烷二羧酸、4-甲基-1,2-环己烷二羧酸和二聚酸等脂肪族或脂环族二羧酸。还示例有例如 $\epsilon$ -己内酰胺、12-氨基十二烷酸和12-月桂内酰胺等内酰胺和其中内酰胺的环打开的氨基羧酸。

[0041] 一般来说,在聚酰胺树脂中,作为末端氨基的浓度(AEG)、末端羧基的浓度(CEG)和由一元羧酸或/和一元胺封端的末端的浓度(EC)的总和的总末端数与相对粘度(RV)相关。作为各种研究的结果,本发明人发现,当满足上式(I)并且满足由式(II)和(III)所示的范围时,可以获得耐热性和耐热变色性优异,可以抑制由于熔融成形期间的脱气引起的模具污染,并且熔融流动性和凝胶化特性优异的半芳香族聚酰胺树脂。在本发明中,EC是指由一元羧酸封端的末端氨基的浓度。

[0042] 此外,为了方便,还可以将末端氨基、末端羧基和由一元羧酸或/和一元胺封端的末端分别称为AEG、CEG和EC。

[0043] 本发明的半芳香族聚酰胺树脂中的(AEG+CEG)为10至140eq/t,优选20至130eq/t,并且更优选30至100eq/t。当(AEG+CEG)小于10eq/t时,没有剩余可以反应的末端基团,并且由此不能增稠至可以确保成形品的机械强度的RV的水平。此外,当(AEG+CEG)大于140eq/t时,封端的末端的量少,并且AEG和CEG的残余量多,由此导致在熔融成形中过度地增稠并且发生凝胶化。

[0044] 本发明的半芳香族聚酰胺树脂中的(AEG+CEG)/(AEG+CEG+EC)为0.50以下,优选0.45以下,并且更优选0.40以下。当(AEG+CEG)/(AEG+CEG+EC)大于0.50时,封端剂的含量少,并且AEG和CEG的残余量多,由此导致在熔融成形中过度地增稠并且发生凝胶化。另外,通常在聚酰胺树脂中通过末端氨基与末端羧基的反应来进行增稠。然而,当CEG与EC反应时,有时会发生增稠。当在酰胺化反应进行的过程中AEG变得不存在(变为零)时,半芳香族聚酰胺树脂的末端变为CEG和EC。因为没有AEG,由于CEG的酸催化作用使得CEG攻击通过封端剂形成的酰胺键部分,于是发生转酰胺反应。那时,增稠反应与将封端剂蒸馏至反应体系外部一起进行。因此,源自封端剂的脱气成分增加。此外,由于CEG的酸成分而发生着色反应,这导致色调稳定性差并且易于凝胶化的树脂。为了避免此类现象,满足式(II)和(III)也是重要的。

[0045] 尽管AEG、CEG和EC满足上述关系就足够了,但是它们各自的优选范围如下。对于AEG,其优选为5至70eq/t,更优选为10至40eq/t,并且进一步优选为15至40eq/t。对于CEG,其优选为5至100eq/t,更优选为5至70eq/t,并且进一步优选为15至50eq/t。对于EC,其优选为60至240eq/t,更优选为80至200eq/t,并且进一步优选为80至170eq/t。

[0046] 本发明的半芳香族聚酰胺树脂的相对粘度(RV)为1.95至3.50,优选1.95至3.00,更优选2.00至2.95,并且进一步优选2.05至2.90。当RV小于1.95时,不再能够实现成形品的机械强度。当RV大于3.50时,熔融成形期间的流动性变低,并且从熔融加工性的观点,这不是优选的。

[0047] 在本发明的半芳香族聚酰胺树脂中,当半芳香族聚酰胺树脂在330℃下热分解20分钟时生成的气体的量(脱气)为500ppm以下。脱气的测量通过后文将提到的在实施例的项目中所述的方法来进行。作为设定上述特定末端浓度和RV的结果,可以获得显示低脱气的半芳香族聚酰胺树脂。脱气优选为450ppm以下,更优选为400ppm以下,并且进一步优选为350ppm以下。尽管脱气的下限优选为0ppm,但是在本发明的半芳香族聚酰胺树脂中其为约250ppm。

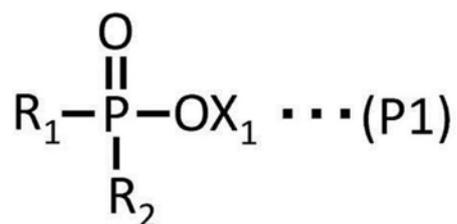
[0048] 当本发明的半芳香族聚酰胺树脂的脱气在上述范围内时,可以抑制熔融成形期间的模具污染,并且可以长时间的生产。

[0049] 关于本发明的半芳香族聚酰胺树脂,在半芳香族聚酰胺树脂中以结构式(P1)或(P2)表示的结构而被检测出的源自磷化合物的磷原子的量的总和(P3)优选为30ppm以上,并且P3相对于在半芳香族聚酰胺树脂中剩余的全部磷原子的量的百分比优选为10%以上。磷原子源自用作催化剂的磷化合物。P3更优选为40ppm以上,并且进一步优选50ppm以上。当P3小于30ppm时,无法抑制通过热氧化劣化的过氧化物的生成,由此产物易于在高温大气下着色为黄色。另外,由于通过热氧化劣化生成的过氧化物导致所得的树脂易于凝胶化。

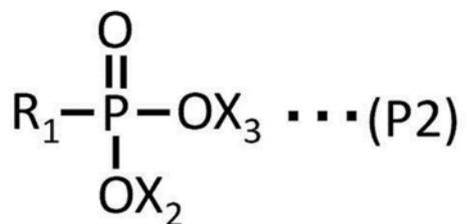
[0050] 当P3相对于剩余的全部磷原子的量的百分比小于10%时,意味着通过聚合期间的热历史引起热损伤,或者通过在聚合体系中与残存的氧气反应而进行氧化劣化,由此所得的树脂易于着色和凝胶化。尽管对P3相对于剩余的全部磷原子的量的百分比的上限没有特别地限定,但是在本发明中其为约50%。

[0051] 当将储藏层中的氧浓度限制在10ppm以下时,在缩聚步骤中在低温下进行聚合,以便获得低级缩合物(low-degree condensate),并且然后对获得的低级缩合物进行热历史少的固相聚合,以便将粘度调解至预定的水平,现在P3可以达到30ppm以上,并且P3相对于剩余的全部磷原子的量的百分比达到10%以上。

[0052] 为了使P3相对于剩余的全部磷原子的量达到30ppm以上,优选的是,半芳香族聚酰胺树脂中剩余的全部磷原子的量为200至400ppm。



[0053]



[0054] (式中,R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>各自为氢、烷基、芳基、环烷基或芳基烷基;X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>和X<sub>3</sub>各自为氢、烷基、芳基、环烷基、芳基烷基、碱金属或碱土类金属;并且式中X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>和X<sub>3</sub>中的一个与R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>中的一个可以相互结合以形成环结构。)

[0055] 稍后将说明用作催化剂的磷化合物。当使用次磷酸钠作为催化剂时,R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>各自为

氢,并且 $X_1$ 、 $X_2$ 和 $X_3$ 各自为氢或钠。

[0056] 当本发明的半芳香族聚酰胺树脂中包含的P3的量在上述范围内时,可以将在大气下在260°C下热处理10分钟前后的 $\Delta Co-b$ 抑制为12以下。也可以通过在氮气流下在330°C下热处理而获得显示4小时以上的凝胶化时间的半芳香族聚酰胺。 $\Delta Co-b$ 和凝胶化时间通过后文将提到的在实施例的项目中所述的方法来测量。

[0057] 关于本发明的半芳香族聚酰胺树脂的制造方法,所述方法包括以下步骤:制备构成半芳香族聚酰胺树脂的原料的水溶液;将原料的水溶液连续引入管状反应装置中(原料引入步骤);使引入的原料通过管状反应装置以进行酰胺化,由此获得包含酰胺化产物和缩合水的反应混合物(酰胺化步骤);通过将反应混合物引入能够分离并且去除水的连续式反应装置中来进行熔融聚合;和在真空下或者在氮气流下进行固相聚合。

[0058] (1) 制备步骤

[0059] 将六亚甲基二胺、对苯二甲酸和11-氨基十一酸或十一烷内酰胺以预定的量投入高压釜中。同时,向其中添加水,以便使原料的浓度为30至90重量%。然后,向其中投入作为聚合催化剂的磷化合物和作为封端剂的一元羧酸。此外,当期望在随后的步骤中发生发泡时,向其中添加发泡抑制剂。

[0060] 关于用于制造本发明的半芳香族聚酰胺的催化剂,有例如二甲基次膦酸、苯基甲基次膦酸、次磷酸、次磷酸乙酯和亚磷酸等化合物,及其水解产物和缩合物。还示例有金属盐、铵盐及其酯。关于用于金属盐的金属,具体实例为钾、钠、镁、钒、钙、锌、钴、锰、锡、钨、锆、钛和铈。关于酯,可以使用乙基酯、异丙基酯、丁基酯、己基酯、异癸基酯、十八烷基酯、癸基酯、硬脂基酯,苯基酯等。在本发明中,作为催化剂,次磷酸钠是优选的。此外,从增强熔融保持稳定性的观点,优选添加氢氧化钠。

[0061] 关于添加封端剂的阶段,投入原料的阶段是优选的,尽管其可以是聚合的初始阶段、聚合的后期或聚合的末期。关于封端剂,尽管没有特别的限制,只要它是能够与聚酰胺末端的氨基或羧基反应的单官能化合物即可,但是可以使用一元羧酸或一元胺,例如邻苯二甲酸酐等酸酐、单异氰酸酯、单酰卤、单酯、一元醇等。关于封端剂,示例有脂肪族一元羧酸(例如乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、辛酸、月桂酸、十三烷酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、新戊酸和异丁酸)、脂环族一元羧酸(例如环己烷羧酸)、芳香族一元羧酸(例如苯甲酸、甲苯甲酸、 $\alpha$ -萘羧酸、 $\beta$ -萘羧酸、甲基萘羧酸和苯基乙酸)、酸酐(例如马来酸酐、邻苯二甲酸酐和六氢邻苯二甲酸酐)、脂肪族一元胺(例如甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、己胺、辛胺、癸胺、硬脂胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺和二丁胺)、脂环族一元胺(例如环己胺和二环己胺)和芳香族一元胺(例如苯胺、甲苯胺、二苯胺和萘胺)。在本发明中,作为封端剂,一元羧酸是优选的,并且在以上示例中,乙酸和苯甲酸是优选的。

[0062] 原料水溶液中的盐浓度根据聚酰胺的种类而变化,并且没有特别地限定。通常,优选为30至90质量%。当盐浓度超过90质量%时,盐会通过温度的轻微变化而析出并且会堵塞配管。另外,必需提高盐的溶解度,并且因此必需采用耐高温高压的装置,由此在成本方面是不利的。另一方面,当盐浓度小于30质量%时,初始聚合步骤之后水的蒸发量变多,由此在能量方面是不利的,并且由于生产性的降低而导致成本增加。期望的盐浓度为35至85质量%。

[0063] 尽管盐水溶液制备时的温度范围和压力范围根据聚酰胺的种类和盐浓度而变化,

但是盐水溶液的制备通常在60至180℃的温度范围内和0至1MPa的压力范围内进行。当温度超过180℃时或者当压力超过1MPa时,必需采用耐高温高压的装置,因此装置成本增加并且这是不利的。与此相对,当温度低于60℃时或者压力低于0MPa时,不仅发生例如通过盐的析出而堵塞配管的麻烦,而且难以使得盐浓度高而导致生产性降低。期望的条件是,温度为70至170℃和压力为0.05至0.8MPa,并且更期望的条件是,温度为75至165℃和压力为0.1至0.6MPa。

[0064] 关于盐水溶液的储存槽,基本上没有限制,只要盐不析出即可。可以原样应用制备盐水溶液的条件。

[0065] 可以将如此制备的盐水溶液在原料引入步骤中通过供给泵连续供给至酰胺化步骤。此处使用的供给泵应当具有优异的定量供给性能。供给量的变化引起酰胺化步骤的变化,其产生显示大的相对粘度(RV)偏差并且由此品质不稳定的聚酰胺。从这个意义上,将定量供给性能优异的柱塞泵推荐为供给泵。

[0066] 制备原料的水溶液期间的环境氧气浓度大大地影响所得聚酰胺的色调。只要制备原料的水溶液期间的环境氧气浓度为10ppm以下就没有问题。当环境氧气浓度超过10ppm时,存在所得聚酰胺的黄色度变强并且由此产品的品质变差的倾向。另一方面,对环境氧气浓度的下限没有特别地限定,并且,例如,其为0.05ppm以上。在聚酰胺的制造中,当环境氧气浓度小于0.05ppm时完全没有问题。同时,为了达到小于0.05ppm,氧气的去除步骤是不必要的麻烦。另外,这样的极低环境氧气浓度很少引起例如色调等其它物理性质的进一步改善。期望的环境氧气条件的范围为0.05ppm以上且9ppm以下,并且更期望的环境氧气条件的范围为0.05ppm以上且8ppm以下。

[0067] 在本发明中,可以将原料供给至已经预先从其中去除氧气以使得环境氧浓度为10ppm以下的制备槽(熔融槽或原料盐形成槽)。可选地,可以将原料倒入制备槽(熔融槽或原料盐形成槽)中,随后去除氧气,由此使制备槽中的环境氧气浓度降低至10ppm以下。两种方式可以共同进行。可以从装置或操作方面来进行选择。还优选的是,将储存槽中的氧气浓度降低至10ppm以下。

[0068] 关于氧气的去除方法,可以示例有真空置换法、加压置换法及其组合。可以选择应用至置换的真空度或加压力以及置换次数,使得可以最有效地达到期望的氧气浓度。

[0069] (2) 原料引入步骤

[0070] 将原料制备步骤中制备的盐水溶液通过经由管路的供给泵连续引入用于酰胺化步骤的管状反应装置的入口。

[0071] (3) 酰胺化步骤

[0072] 在酰胺化步骤中,使连续引入管状反应装置的入口的盐水溶液通过管状反应装置,以进行酰胺化,由此获得包含低聚合度的酰胺化产物和缩合水的反应混合物。在管状反应装置中,未进行水的分离和去除。

[0073] 关于管状反应装置,优选的是,L/D为50以上,其中D(mm)是管的内径,并且其中L(mm)是管的长度。管状反应装置具有鉴于其结构而不需要液面控制、塞流特性高、耐压性优异、和装置成本低等优点。当L/D小于50时,在L小的情况下,反应混合物流的保持时间短,并且由此相对粘度(RV)的上升度小,而在D大的情况下,塞流特性小,并且导致保持时间的分布,由此不能实现期望的功能。尽管对L/D的上限没有特别地限定,但是当考虑保持时间和

相对粘度 (RV) 的上升度时其为约3000。L/D的下限优选为60以上,并且更优选为80以上。L/D的上限优选为2000以下,并且更优选为1000以下。另外,L的下限优选为3m以上,并且更优选为5m以上。L的上限优选为50m以下,并且更优选为30m以下。

[0074] 反应条件根据聚酰胺的结构和期望的聚合度而变化。例如,内部温度为110至310℃,内部压力为0至5MPa并且反应混合物在管内的平均保持时间为10至120分钟。酰胺化产物的聚合度可以通过内部温度、内部压力和平均保持时间来控制。

[0075] 当平均保持时间短于10分钟时,低聚合度的酰胺化产物的聚合度变低。作为其结果,缩聚步骤期间二胺成分易于飞散,由此末端基团的调节变得困难。另一方面,当平均保持时间长于120分钟时,酰胺化达到平衡,并且由此RV不再上升,而热劣化仍在进行。期望的平均保持时间为12至110分钟,并且更期望的平均保持时间为15至100分钟。平均保持时间可以通过调节管状反应装置的管的内径D和长度L或者通过改变原料的供给量来控制。

[0076] 优选的是,由于酰胺化步骤中的缩聚反应,在管状反应装置的入口和出口之间,反应混合物的相对粘度 (RV) 上升至0.05至0.6的程度。当RV的上升小于0.05时,缩聚步骤期间二胺成分易于飞散,由此末端基团的调节变得困难。与此相对,当RV的上升大于0.6时,由于共存的缩合水(缩合水和在盐形成方法的情况下用于盐形成的水)的影响使得热劣化易于进行。此外,其中粘度上升过多的反应混合物导致配管堵塞,从而会严重影响操作。酰胺化反应中期望的RV的上升范围为0.15至0.5,并且酰胺化反应中更期望的RV的上升范围为0.2至0.4。

#### [0077] (4) 缩聚步骤

[0078] 关于初始聚合步骤中的反应条件,内部压力为0至5MPa,平均保持时间为10至150分钟,并且内部温度通过反应器内的水残余率根据熔点下降的Flory式来决定。期望的反应条件是,内部温度为230至285℃、内部压力为0.5至4.5MPa、和平均保持时间为15至140分钟。更期望的反应条件是,内部温度为235至280℃、内部压力为1.0至4.0MPa、和平均保持时间为20至130分钟。当反应条件在上述范围的下限之外时,所得的聚合度过低或者树脂在反应器中固化。当反应条件在上述范围的上限之外时,P3成分的分解或副反应共同发生,并且P3的量变得小于30ppm,由此在耐热黄变性和凝胶化特性方面是不利的。

#### [0079] (5) 固相聚合步骤

[0080] 本发明中的固相聚合是其中聚合反应在半芳香族聚酰胺树脂不熔融的范围内的任意温度下、在真空下或者在氮气流下进行的步骤。尽管对用于进行固相聚合的装置没有特别的限定,但是可以示例共混机和真空干燥机。期望的反应条件是,内部温度为200至260℃和内部压力为0.7kPa以下。更期望的反应条件是,内部温度为210至250℃和内部压力为0.4kPa以下。

[0081] 可以使用双轴挤出机使本发明的缩聚步骤中获得的聚酰胺预聚物进行熔融聚合,以便增稠至预定的RV。然而,由于熔融期间的热历史导致P3成分的分解或副反应共同发生,并且这在耐热黄变性和凝胶化特性方面是不利的。此外,例如低聚物等低分子量物质残存在半芳香族聚酰胺树脂中,并且鉴于后续的步骤中熔融成形期间的脱气,这是不合适的。

[0082] 在成形用途中特别优选使用本发明的半芳香族聚酰胺树脂,并且可以由其制造成形品。当成形品由本发明的半芳香族聚酰胺树脂或者由包含本发明的半芳香族聚酰胺树脂的组合物制造时,可以使用通常的成形方法。关于成形方法,可以示例有注射成形、挤出成

形、吹塑成形、和例如烧结成形等热熔融成形法。

[0083] 实施例

[0084] 现在将通过以下实施例的方式具体说明本发明,尽管本发明不限于这些实施例。

[0085] (1) 脱气

[0086] 称量聚酰胺树脂(3mg)。使用热分解GC/MS(由Shimadzu制造的PY-2020iD)测量在330°C、20分钟下、在He下生成的气体量。使用二甲基硅氧烷的环状四聚体作为标准物质将测量的量换算为定量值。柱:Rxi-5ms;注入口压力:80kPa;分流比:30;柱箱温度:40°C(2分钟)至300°C(15分钟);升温速度:10分钟/°C;质量测量范围:m/z 30至550。

[0087] (2) RV

[0088] 将试样(0.25g)溶解在25ml 96%的硫酸中以制备溶液。将该溶液(10ml)放入奥斯特瓦尔特(Ostwald)粘度管中,并且在20°C下测量。RV由下式求出。

[0089]  $RV = t/t_0$

[0090] ( $t_0$ :溶剂的落下秒数;t:试样溶液的落下秒数)

[0091] (3) AEG、CEG、EC和组成

[0092] 将半芳香族聚酰胺树脂(20mg)溶解在氘代氯仿( $CDCl_3$ )和六氟异丙醇(HFIP)(体积比1/1)的混合溶剂0.6ml中以制备溶液。将重甲酸滴入该溶液中。其后,使用500-MHz傅里叶变换核磁共振装置(由Bruker制造的AVANCE 500)进行 $^1H$ -NMR分析。AEG、CEG、EC和组成由其积分比确定。

[0093] (4) 熔点

[0094] 将试样(5mg)放入由铝制成的试样盘中并且密封。通过使用差示扫描量热计(DSC)(由T.A. Instrument Japan制造的DSC-Q100),以20°C/分钟的升温速度将试样盘加热直至350°C来进行测量。求出溶解热的最大峰值温度作为晶体的熔点。

[0095] (5) P化合物的定量测定

[0096] 通过硝酸钷法将试样制成溶液。通过ICP(由Hitachi High-Tech Science制造的SPECTROBLUE)分析该溶液。更具体地,在铂坩埚中称量试样(0.1g),并且添加5%的硝酸钷乙醇溶液5ml以用硝酸盐进行焚化处理。向焚化的残渣添加20ml 1.2N的盐酸,并且在浸渍状态下放置一晚。在确认完全溶解后,将溶液施加至ICP发光分析装置以在214nm的波长处测量磷的发光强度,并且将溶液中磷的浓度定量。其后,将该磷浓度换算为试样中磷的量。

[0097] (6) P化合物的结构分析

[0098] 在室温下将试样(340至350mg)溶解在氘代氯仿( $CDCl_3$ )和六氟异丙醇(HFIP)(体积比1/1)的混合溶剂2.5ml中以制备溶液。向聚酰胺树脂中添加以P计为100ppm的三(叔丁基苯基)-磷酸(以下,将其简称为TBPPA),并且,此外,在室温下向其添加0.1ml的三氟乙酸。30分钟后,使用傅里叶变换核磁共振装置(由Bruker制造的AVANCE 500)进行 $^{31}P$ -NMR分析。分析条件如下。 $^{31}P$ 共振频率:202.5MHz;检测脉冲的倾角:45°;数据采集时间:1.5秒;延迟时间:1.0秒;累计计算次数:1000至20000次;测量温度:室温;质子完全去耦:存在。由结构式(P1)表示的磷化合物与由结构式(P2)表示的磷化合物的摩尔比通过所得的积分比求出。

[0099] (7) P3的计算

[0100] 由通过以上ICP求出的P化合物的量和通过 $^{31}P$ -NMR求出的P1和P2的摩尔比来计算P1和P2各自的量。将它们的和定义为P3。

[0101] (8)  $\Delta$  Co-b

[0102] 通过液氮将聚酰胺树脂(10g)冷冻/冻结。然后,使用粉碎机(由Osaka Chemical制造的ABLOLUTE 3)在15000rpm下将其粉碎3分钟以制备粉末。使用色度计(由Nippon Denshokusha制造的ZE 2000)测量粉碎的树脂的Co-b。其后,将粉末薄薄地铺展在培养皿上。将培养皿放置在260°C下加热的齿轮炉(由TABAI制造的GEER OVEN GHPS-222)中,并且在大气下进行热处理10分钟。测量热处理后粉末树脂的Co-b值。将热处理前后的差定义为 $\Delta$  Co-b。

[0103] (9) 凝胶化时间

[0104] 将聚酰胺树脂(3g)放入安瓿管中,并且在330°C下加热的惰性炉(由TAMATO制造的DN4101)中,在10升/分钟的氮气流下进行预定时间的热处理。将经热处理的树脂(0.25g)溶解在25ml 96%的硫酸中。将不溶物出现时的热处理时间定义为凝胶化时间。

[0105] 实施例1

[0106] 向50升高压釜中投入9.13kg (78.6摩尔) 1,6-六亚甲基二胺、12.24kg (73.7摩尔) 对苯二甲酸、7.99kg (39.7摩尔) 11-氨基十一酸、30.4g作为催化剂的次磷酸钠、354g (5.9摩尔) 作为封端剂的乙酸、和16.20kg用氮气鼓泡以便将溶解的氧气的浓度调节为0.5ppm以下的离子交换水。用N<sub>2</sub>进行从常压至0.05MPa的加压,随后释放压力以恢复至常压。重复该操作十次以用N<sub>2</sub>进行置换。其后,在135°C和0.3MPa下在搅拌下使混合物均匀溶解。其后,使用液体供给泵将溶解的溶液连续供给至加热管,并且在加热管中升温直至260°C。继续加热0.5小时。其后,将反应混合物供给至加压反应器。在270°C下加热反应混合物,同时蒸馏出部分水,以便将反应器的内部压力维持在3MPa,由此获得低级缩合物。其后,将该低级缩合物在大气中取出至常温和常压的容器中。其后,使用真空干燥机在70°C和真空度为0.07kPa以下的环境下将低级缩合物干燥。干燥后,使用共混机(容量:0.1m<sup>3</sup>) 在225°C和真空度为0.07kPa的环境下使低级缩合物反应8小时以获得半芳香族聚酰胺树脂。所得的半芳香族聚酰胺树脂的特性的细节示出在表1中。

[0107] 实施例2

[0108] 除了将1,6-六亚甲基二胺的配混量改变为9.07kg (78.1摩尔) 并且将作为封端剂的乙酸的配混量改变为286g (4.8摩尔) 以外,进行与实施例1中同样的操作直至真空干燥,由此获得低级缩合物。然后,使用共混机(容量:0.1m<sup>3</sup>) 在240°C和真空度为0.07kPa的环境下使低级缩合物反应8小时以获得半芳香族聚酰胺树脂。

[0109] 实施例3

[0110] 除了将1,6-六亚甲基二胺的配混量改变为9.10kg (78.3摩尔) 并且将作为封端剂的乙酸的配混量改变为301g (5.0摩尔) 以外,进行与实施例1中同样的操作直至真空干燥,由此获得低级缩合物。然后,使用共混机(容量:0.1m<sup>3</sup>) 在240°C和真空度为0.07kPa的环境下使低级缩合物反应8小时以获得半芳香族聚酰胺树脂。

[0111] 实施例4

[0112] 除了将1,6-六亚甲基二胺的配混量改变为8.93kg (76.9摩尔) 并且将作为封端剂的乙酸的配混量改变为197g (3.3摩尔) 以外,进行与实施例1中同样的操作直至真空干燥,由此获得低级缩合物。然后,使用共混机(容量:0.1m<sup>3</sup>) 在245°C和真空度为0.07kPa的环境下使低级缩合物反应15小时以获得半芳香族聚酰胺树脂。

[0113] 实施例5

[0114] 除了将1,6-六亚甲基二胺的配混量改变为8.84kg (76.1摩尔) 并且将作为封端剂的乙酸的配混量改变为286g (4.8摩尔) 以外,进行与实施例1中同样的操作直至真空干燥,由此获得低级缩合物。然后,使用共混机(容量:0.1m<sup>3</sup>) 在230℃和真空度为0.07kPa的环境下使低级缩合物反应8小时以获得半芳香族聚酰胺树脂。

[0115] 实施例6

[0116] 除了将1,6-六亚甲基二胺的配混量改变为9.21kg (79.3摩尔) 并且将作为封端剂的乙酸的配混量改变为315g (5.2摩尔) 以外,进行与实施例1中同样的操作直至真空干燥,由此获得低级缩合物。然后,使用共混机(容量:0.1m<sup>3</sup>) 在240℃和真空度为0.07kPa的环境下使低级缩合物反应8小时以获得半芳香族聚酰胺树脂。

[0117] 实施例7

[0118] 除了将1,6-六亚甲基二胺的配混量改变为9.11kg (78.4摩尔) 并且使用612g (5.0摩尔) 苯甲酸代替乙酸作为封端剂以外,进行与实施例1中同样的操作直至真空干燥,由此获得低级缩合物。然后,使用共混机(容量:0.1m<sup>3</sup>) 在240℃和真空度为0.07kPa的环境下使低级缩合物反应8小时以获得半芳香族聚酰胺树脂。

[0119] 实施例8

[0120] 除了将1,6-六亚甲基二胺的配混量改变为8.00kg (68.8摩尔),将对苯二甲酸的配混量改变为10.82kg (65.2摩尔),将11-氨基十一酸的配混量改变为10.31kg (51.2摩尔) 并且将作为封端剂的乙酸的配混量改变为280g (4.7摩尔) 以外,进行与实施例1中同样的操作直至真空干燥,由此获得低级缩合物。然后,使用共混机(容量:0.1m<sup>3</sup>) 在240℃和真空度为0.07kPa的环境下使低级缩合物反应8小时以获得半芳香族聚酰胺树脂。

[0121] 实施例9

[0122] 除了将1,6-六亚甲基二胺的配混量改变为9.67kg (83.2摩尔),将对苯二甲酸的配混量改变为13.00kg (78.3摩尔),将11-氨基十一酸的配混量改变为6.75kg (33.6摩尔) 并且将作为封端剂的乙酸的配混量改变为284g (4.7摩尔) 以外,进行与实施例1中同样的操作直至真空干燥,由此获得低级缩合物。然后,使用共混机(容量:0.1m<sup>3</sup>) 在240℃和真空度为0.07kPa的环境下使低级缩合物反应8小时以获得半芳香族聚酰胺树脂。

[0123] 实施例10

[0124] 除了将1,6-六亚甲基二胺的配混量改变为6.69kg (57.6摩尔),将对苯二甲酸的配混量改变为8.98kg (54.1摩尔),将11-氨基十一酸的配混量改变为13.3kg (66.1摩尔) 并且将作为封端剂的乙酸的配混量改变为296g (4.9摩尔) 以外,进行与实施例1中同样的操作直至真空干燥,由此获得低级缩合物。然后,使用共混机(容量:0.1m<sup>3</sup>) 在230℃和真空度为0.07kPa的环境下使低级缩合物反应6小时以获得半芳香族聚酰胺树脂。

[0125] 实施例11

[0126] 除了将1,6-六亚甲基二胺的配混量改变为10.8kg (92.6摩尔),将对苯二甲酸的配混量改变为14.5kg (87.3摩尔),将11-氨基十一酸的配混量改变为4.38kg (21.8摩尔) 并且将作为封端剂的乙酸的配混量改变为310g (5.2摩尔) 以外,进行与实施例1中同样的操作直至真空干燥,由此获得低级缩合物。然后,使用共混机(容量:0.1m<sup>3</sup>) 在230℃和真空度为0.07kPa的环境下使低级缩合物反应6小时以获得半芳香族聚酰胺树脂。

[0127] 实施例12

[0128] 除了将1,6-六亚甲基二胺的配混量改变为8.96kg (77.1摩尔),将次磷酸钠的配混量改变为9g并且将乙酸的配混量改变为223g (3.7摩尔)以外,进行与实施例1中同样的操作直至真空干燥,由此获得低级缩合物。然后,使用共混机(容量:0.1m<sup>3</sup>) 在230℃和真空度为0.07kPa的环境下使低级缩合物反应6小时以获得半芳香族聚酰胺树脂。

[0129] 实施例13

[0130] 向50升高压釜中投入9.00kg (77.4摩尔) 1,6-六亚甲基二胺、12.24kg (73.7摩尔) 对苯二甲酸、7.99kg (39.7摩尔) 11-氨基十一酸、30.4g作为催化剂的次磷酸钠、226g (3.8摩尔) 作为封端剂的乙酸、和16.20kg用氮气鼓泡以便将溶解的氧气浓度调节为0.5ppm以下的离子交换水。用N<sub>2</sub>进行从常压至0.05MPa的加压,随后释放压力以恢复至常压。重复该操作十次以用N<sub>2</sub>进行置换。其后,在135℃和0.3MPa下在搅拌下使混合物均匀溶解。其后,使用液体供给泵将溶解的溶液连续供给至加热管,并且在加热管中升温直至260℃。继续加热0.5小时。其后,将反应混合物供给至加压反应器。在290℃下加热反应混合物,同时蒸馏出部分水,以便将反应器的内部压力维持在3MPa,由此获得低级缩合物。其后,将该低级缩合物在大气中取出至常温和常压的容器中。其后,使用真空干燥机在70℃和真空度为0.07kPa以下的环境下将低级缩合物干燥。干燥后,使用共混机(容量:0.1m<sup>3</sup>) 在230℃和真空度为0.07kPa的环境下使低级缩合物反应6小时以获得半芳香族聚酰胺树脂。

[0131] 实施例14

[0132] 除了将1,6-六亚甲基二胺的配混量改变为8.87kg (76.3摩尔) 并且将乙酸的配混量改变为114g (1.9摩尔) 以外,进行与实施例1中同样的操作直至真空干燥,由此获得低级缩合物。然后,使用共混机(容量:0.1m<sup>3</sup>) 在210℃和真空度为0.07kPa的环境下使低级缩合物反应10小时以获得半芳香族聚酰胺树脂。

[0133] 实施例15

[0134] 除了将1,6-六亚甲基二胺的配混量改变为8.89kg (76.5摩尔) 并且将乙酸的配混量改变为150g (2.5摩尔) 以外,进行与实施例1中同样的操作直至真空干燥,由此获得低级缩合物。然后,使用共混机(容量:0.1m<sup>3</sup>) 在235℃和真空度为0.07kPa的环境下使低级缩合物反应12小时以获得半芳香族聚酰胺树脂。

[0135] 比较例1

[0136] 除了将1,6-六亚甲基二胺的配混量改变为8.72kg (75.0摩尔) 并且将作为封端剂的乙酸的配混量改变为32g (0.5摩尔) 以外,进行与实施例1中同样的操作直至真空干燥,由此获得低级缩合物。然后,使用共混机(容量:0.1m<sup>3</sup>) 在180℃和真空度为0.07kPa的环境下使低级缩合物反应5小时以获得半芳香族聚酰胺树脂。

[0137] 比较例2

[0138] 除了将1,6-六亚甲基二胺的配混量改变为8.57kg (73.8摩尔),将作为封端剂的乙酸的配混量改变为150g (4.4摩尔) 并且将作为催化剂的次磷酸钠的配混量改变为9g以外,进行与实施例1中同样的操作直至真空干燥,由此获得低级缩合物。然后,使用共混机(容量:0.1m<sup>3</sup>) 在220℃和真空度为0.07kPa的环境下使低级缩合物反应4小时以获得半芳香族聚酰胺树脂。

[0139] 比较例3

[0140] 除了将1,6-六亚甲基二胺的配混量改变为8.67kg (74.6摩尔) 并且将作为封端剂的乙酸的配混量改变为183g (3.1摩尔) 以外,进行与实施例1中同样的操作直至真空干燥,由此获得低级缩合物。然后,使用共混机(容量:0.1m<sup>3</sup>) 在240℃和真空度为0.07kPa的环境下使低级缩合物反应9小时以获得半芳香族聚酰胺树脂。

[0141] 比较例4

[0142] 除了将1,6-六亚甲基二胺的配混量改变为8.67kg (74.6摩尔) 并且将作为封端剂的乙酸的配混量改变为183g (3.1摩尔) 以外,进行与实施例1中同样的操作直至真空干燥,由此获得低级缩合物。然后,使用共混机(容量:0.1m<sup>3</sup>) 在240℃和真空度为0.07kPa的环境下使低级缩合物反应5小时以获得半芳香族聚酰胺树脂。

[0143] 比较例5

[0144] 向50升高压釜中投入7.54kg (65.0摩尔) 1,6-六亚甲基二胺、10.79kg (65.0摩尔) 对苯二甲酸、7.04kg (35.0摩尔) 11-氨基十一酸、9g作为催化剂的次磷酸钠、和17.52kg离子交换水。用N<sub>2</sub>进行从常压至0.05MPa的加压,随后释放压力以恢复至常压。重复该操作三次以用N<sub>2</sub>进行置换。其后,在135℃和0.3MPa下在搅拌下使混合物均匀溶解。其后,使用液体供给泵将溶解的溶液连续供给至加热管,并且在加热管中升温直至240℃。继续加热1小时。其后,将反应混合物供给至加压反应器。在290℃下加热反应混合物,同时蒸馏出部分水,以便将反应器的内部压力维持在3MPa,由此获得低级缩合物(封端率0%)。其后,在仍然维持融状态的同时将该低级缩合物直接供给至双轴挤出机(螺杆直径=37mm;L/D=60)。其后,在添加107g (1.8摩尔) 作为封端剂的乙酸的同时将树脂温度升高至335℃。在从三个位置的排放口排出水的同时在熔融状态下进行缩聚,以获得半芳香族聚酰胺树脂。

[0145] 在各实施例和比较例中制备的半芳香族聚酰胺树脂的特性的细节示出在表1中。

[0146] [表1]

|              | RV   | AEG  | CEG  | 末端封端 EC |      | 式(II) | 式(III) | 组成 (mol%) |    | 熔点  | P(ppm) |     | 脱气  | ΔCo-b | 凝胶化时间 |
|--------------|------|------|------|---------|------|-------|--------|-----------|----|-----|--------|-----|-----|-------|-------|
|              | -    | eq/t | eq/t | 种类      | eq/t | eq/t  | -      | 6T        | 11 | ℃   | 总量     | P3  | ppm | -     | hr    |
| 实施例 1        | 1.98 | 24   | 44   | AcOH    | 159  | 68    | 0.30   | 65        | 35 | 315 | 310    | 103 | 311 | 9.1   | 6     |
| 实施例 2        | 2.42 | 16   | 22   | AcOH    | 128  | 38    | 0.23   | 65        | 35 | 314 | 300    | 63  | 313 | 7.2   | 5     |
| 实施例 3        | 2.65 | 5    | 11   | AcOH    | 135  | 16    | 0.11   | 65        | 35 | 314 | 295    | 43  | 321 | 5.5   | 4     |
| 实施例 4        | 2.97 | 19   | 31   | AcOH    | 88   | 50    | 0.36   | 65        | 35 | 315 | 300    | 41  | 299 | 6.3   | 4     |
| 实施例 5        | 2.01 | 16   | 98   | AcOH    | 128  | 114   | 0.47   | 65        | 35 | 315 | 305    | 89  | 456 | 10.7  | 4     |
| 实施例 6        | 2.45 | 31   | 6    | AcOH    | 141  | 37    | 0.21   | 65        | 35 | 314 | 290    | 61  | 433 | 10.3  | 5     |
| 实施例 7        | 2.00 | 33   | 50   | BA      | 151  | 83    | 0.35   | 65        | 35 | 315 | 305    | 99  | 418 | 8.8   | 6     |
| 实施例 8        | 2.38 | 22   | 31   | AcOH    | 125  | 53    | 0.30   | 56        | 44 | 291 | 300    | 69  | 303 | 6.3   | 5     |
| [0147] 实施例 9 | 2.55 | 23   | 17   | AcOH    | 127  | 40    | 0.24   | 70        | 30 | 328 | 290    | 52  | 333 | 5.8   | 5     |
| 实施例 10       | 2.22 | 27   | 30   | AcOH    | 140  | 57    | 0.29   | 46        | 54 | 273 | 305    | 101 | 409 | 7.7   | 6     |
| 实施例 11       | 2.31 | 14   | 26   | AcOH    | 146  | 40    | 0.22   | 80        | 20 | 337 | 305    | 82  | 305 | 7.9   | 5     |
| 实施例 12       | 2.45 | 24   | 44   | AcOH    | 105  | 68    | 0.39   | 65        | 35 | 315 | 95     | 16  | 378 | 12.8  | 3     |
| 实施例 13       | 2.50 | 30   | 34   | AcOH    | 101  | 64    | 0.39   | 65        | 35 | 315 | 300    | 6   | 399 | 12.9  | 3     |
| 实施例 14       | 3.11 | 20   | 27   | AcOH    | 70   | 47    | 0.40   | 65        | 35 | 315 | 310    | 69  | 322 | 5.8   | 3     |
| 实施例 15       | 3.48 | 10   | 14   | AcOH    | 75   | 24    | 0.24   | 65        | 35 | 315 | 295    | 66  | 310 | 5.0   | 3     |
| 比较例 1        | 2.19 | 89   | 95   | AcOH    | 15   | 184   | 0.92   | 65        | 35 | 315 | 300    | 75  | 495 | 11.9  | 1     |
| 比较例 2        | 2.03 | 2    | 111  | AcOH    | 74   | 113   | 0.60   | 65        | 35 | 315 | 100    | 31  | 566 | 12.6  | 3     |
| 比较例 3        | 2.59 | 1    | 67   | AcOH    | 64   | 68    | 0.52   | 65        | 35 | 315 | 300    | 66  | 554 | 13.0  | 3     |
| 比较例 4        | 2.37 | 0    | 78   | AcOH    | 75   | 78    | 0.51   | 65        | 35 | 315 | 295    | 68  | 601 | 12.3  | 3     |
| 比较例 5        | 2.40 | 20   | 116  | AcOH    | 19   | 136   | 0.88   | 65        | 35 | 315 | 95     | 0   | 886 | 15.9  | 2     |

[0148] 表中,AcOH表示乙酸和BA表示苯甲酸。

[0149] 在比较例1中,  $AEG+CEG > 140 \text{eq/t}$ 。因此, 在比较例1的树脂中, AEG和CEG的残存量多, 并且由此注意到树脂易于凝胶化。另外, 在比较例1中,  $(AEG+CEG) / (AEG+CEG+EC) > 0.50$ 。因此, 在比较例1的树脂中, 封端剂的量少, 并且由此注意到树脂易于凝胶化。

[0150] 在比较例2至4中,  $(AEG+CEG) / (AEG+CEG+EC) > 0.50$ 。因此, 在比较例2至4中, 注意到由于末端羧基的过剩酸成分导致转酰胺反应进行, 并且由此源自末端封端的脱气成分增加。此外, 在比较例2至4中, 注意到共同发生着色反应, 并且由此色调稳定性劣化。此外, 在比较例2至4中, 注意到树脂易于凝胶化。

[0151] 在比较例5中, 使用双轴挤出机进行熔融聚合以增稠至预定的RV, 由此使P3成分不残存在其中。因此, 注意到在比较例5的树脂中脱气、 $\Delta \text{Co-b}$ 和凝胶化时间恶化。

[0152] 产业上的可利用性

[0153] 根据本发明, 可以提供一种半芳香族聚酰胺树脂, 其耐热性和耐热变色性优异, 可以抑制由于熔融成形期间的脱气引起的模具污染, 熔融流动性和凝胶化特性优异, 并且适合于例如汽车零件、自行车零件和电气/电子零件等成形品用的树脂组合物。因此, 期望本发明对工业有极大贡献。