



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202328286 A

(43)公開日：中華民國 112 (2023) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：111143040

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 11 月 10 日

(51)Int. Cl. : C08G65/40 (2006.01)

(30)優先權：2021/11/18 日本

2021-187924

(71)申請人：日商本州化學工業股份有限公司(日本) HONSHU CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD. (JP)

日本

日商大金工業股份有限公司(日本) DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (JP)

日本

(72)發明人：橋川明弘 HASHIKAWA, AKIHIRO (JP)；下田智明 SHIMODA, TOMOAKI (JP)；
加納涼斗 KANO, RYOTO (JP)；中野泰宏 NAKANO, YASUHIRO (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 35 頁

(54)名稱

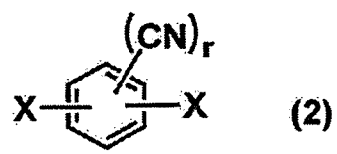
聚醚腈的製造方法

(57)摘要

本發明之課題在於提供一種聚醚腈的製造方法，係於重複製造聚醚腈時，抑制成形時的熔融流動性變動而降低之情形，使熔融流動性穩定。本發明係提供下列聚醚腈的製造方法作為該課題之解決手段，其中，該聚醚腈係藉由在鹼性化合物(III)的存在下使芳香族二羥基化合物(I)與二鹵苄腈化合物(II)進行聚縮合反應而得到者，該製造方法係包含下列步驟：步驟1，係將由芳香族二羥基化合物(I)、二鹵苄腈化合物(II)及鹼性化合物(III)所構成之反應原料以及反應溶劑供給至聚縮合反應裝置以進行聚縮合反應之步驟；步驟2，係將藉由前述聚縮合反應所得到之聚合物從該聚縮合反應裝置中取出之步驟；以及步驟3，係移除殘留於該聚縮合反應裝置內之聚合物，並重新將反應溶劑及反應原料供給至該聚縮合反應裝置以進行新的聚縮合反應之步驟。

An object of the present invention is to provide a method of producing polyethernitrile, which suppresses fluctuation and decreasing of melt fluidity during molding when repeatedly producing polyethernitrile, to thereby stabilize the melt fluidity. The present invention provides a method of producing polyethernitrile as a solution to the object, wherein the polyethernitrile is obtained by bringing an aromatic dihydroxy compound (I) and a dihalobenzonitrile compound (II) into a polycondensation reaction in the presence of a basic compound (III), the production method including the following steps: step 1: a step of supplying reaction raw materials formed of an aromatic dihydroxy compound (I), a dihalobenzonitrile compound (II) and a basic compound (III) and a reaction solvent to a polycondensation reaction apparatus to perform polycondensation reaction; step 2: a step of taking out the polymer obtained by the polycondensation reaction from the polycondensation reaction apparatus; and step 3: a step of removing the residual polymer in the polycondensation reaction apparatus and newly supplying a reaction solvent and new reaction raw materials to the polycondensation reaction apparatus to perform a new polycondensation reaction.

特徵化學式：



【發明摘要】

【中文發明名稱】 聚醚腈的製造方法

【英文發明名稱】 METHOD OF PRODUCING POLYETHERNITRILE

【中文】

本發明之課題在於提供一種聚醚腈的製造方法，係於重複製造聚醚腈時，抑制成形時的熔融流動性變動而降低之情形，使熔融流動性穩定。本發明係提供下列聚醚腈的製造方法作為該課題之解決手段，其中，該聚醚腈係藉由在鹼性化合物(III)的存在下使芳香族二羥基化合物(I)與二鹵苄腈化合物(II)進行聚縮合反應而得到者，該製造方法係包含下列步驟：步驟 1，係將由芳香族二羥基化合物(I)、二鹵苄腈化合物(II)及鹼性化合物(III)所構成之反應原料以及反應溶劑供給至聚縮合反應裝置以進行聚縮合反應之步驟；步驟 2，係將藉由前述聚縮合反應所得之聚合物從該聚縮合反應裝置中取出之步驟；以及步驟 3，係移除殘留於該聚縮合反應裝置內之聚合物，並重新將反應溶劑及反應原料供給至該聚縮合反應裝置以進行新的聚縮合反應之步驟。

【英文】

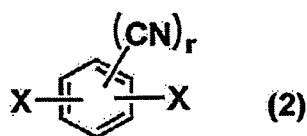
An object of the present invention is to provide a method of producing polyethernitrile, which suppresses fluctuation and decreasing of melt fluidity during molding when repeatedly producing polyethernitrile, to thereby stabilize the melt fluidity. The present invention provides a method of producing polyethernitrile as a solution to the object, wherein the polyethernitrile is obtained by bringing an aromatic

dihydroxy compound (I) and a dihalobenzonitrile compound (II) into a polycondensation reaction in the presence of a basic compound (III), the production method including the following steps: step 1: a step of supplying reaction raw materials formed of an aromatic dihydroxy compound (I), a dihalobenzonitrile compound (II) and a basic compound (III) and a reaction solvent to a polycondensation reaction apparatus to perform polycondensation reaction; step 2: a step of taking out the polymer obtained by the polycondensation reaction from the polycondensation reaction apparatus; and step 3: a step of removing the residual polymer in the polycondensation reaction apparatus and newly supplying a reaction solvent and new reaction raw materials to the polycondensation reaction apparatus to perform a new polycondensation reaction.

【指定代表圖】 本案無圖式

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】 聚醚腈的製造方法

【英文發明名稱】 METHOD OF PRODUCING POLYETHERNITRILE

【技術領域】

【0001】 本發明係關於在重複製造聚醚腈時使熔融流動性穩定之製造方法。

【先前技術】

【0002】 就芳香族醚系共聚物而言，其不僅耐熱性、阻燃性、耐化學藥品性、機械強度優異，而且還為熱塑性，並且能夠藉由加熱來進行熔融成形，所以，其為可藉由射出成形、擠壓成形、加熱壓縮成形等成形方法來得到絲線(filament)、薄膜(film)、薄片(sheet)、軟管(tube)、管路(pipe)、圓棒等各種成形品的有用的樹脂之一。

關於(共)聚合物，一般而言，除了作為樹脂材料之外，係在經加熱熔融混練後製成顆粒(pellet)或小片(chip)等成形用材料(樹脂組成物)然後再將其加工成各種成形品，芳香族醚系共聚物係有用於作為成形用材料(樹脂組成物)的基礎樹脂。

作為芳香族醚系共聚物之一的聚醚腈(例如專利文獻 1、2)，於熱塑性樹脂中為具有最高等級的耐熱性且機械強度優異之樹脂。將藉由聚縮合反應所得到之聚醚腈進行洗淨、乾燥而得到聚合物粉體。此粉體係以容易加工之方式形成為顆

粒或小片等成形用材料來應用。要求可藉由使用聚醚腈樹脂及其成形用材料來穩定地製造耐熱性、機械特性等品質良好之成形品。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

專利文獻 1：日本特開昭 60-147439 號公報

專利文獻 2：日本特開昭 61-055120 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0004】 本發明人發現，在工業上製造聚醚腈之過程中，尤其在使用分批式反應裝置之製造中，藉由聚合、洗淨、乾燥所得到之聚合物(樹脂粉體)於重複性製造時，每一批次的品質(尤其是熔融流動性(熔流速率：MFR))會大幅變動而降低之問題係為顯著。

本發明之課題在於提供一種聚醚腈的製造方法，其係於重複製造聚醚腈時，能抑制成形時的熔融流動性變動而降低之情形，使熔融流動性穩定。

[用以解決課題之技術手段]

【0005】 本發明人為了解決上述課題而進行精心探討，結果發現，於重複製造聚醚腈時，在反應裝置內會大量殘留由聚縮合反應所得到之聚合物，若在維持含有該殘留物之狀況下進行新的聚縮合反應則會使所得到之聚醚腈的成形時的熔融流動性變動且降低，因而完成本發明。

【0006】 本發明係如下列所說明。

1. 一種聚醚腈的製造方法，其中，該聚醚腈係藉由在鹼性化合物(III)的存在下使芳香族二羥基化合物(I)與二鹵苄腈化合物(II)進行聚縮合反應而得到者，該製造方法係包含下列步驟：

步驟 1，係將由芳香族二羥基化合物(I)、二鹵苄腈化合物(II)及鹼性化合物(III)所構成之反應原料以及反應溶劑供給至聚縮合反應裝置以進行聚縮合反應之步驟；

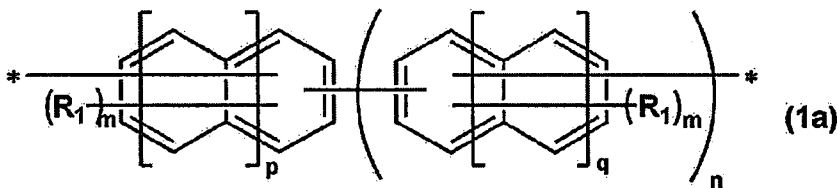
步驟 2，係將藉由前述聚縮合反應所得到之聚合物從該聚縮合反應裝置中取出之步驟；以及

步驟 3，係移除殘留於該聚縮合反應裝置內之聚合物，並重新將反應溶劑及反應原料供給至該聚縮合反應裝置以進行新的聚縮合反應之步驟。

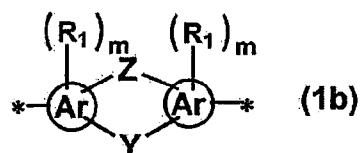
2. 如 1. 所述之聚醚腈的製造方法，其中，前述芳香族二羥基化合物(I)為下述通式(1)所表示之化合物，前述二鹵苄腈化合物(II)為下述通式(2)所表示之化合物，



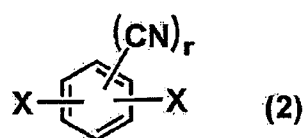
式中，R 表示下述通式(1a)或下述通式(1b)所表示之 2 價基，



式中，R₁ 分別獨立地表示碳原子數 1 至 6 的直鏈狀或分枝鏈狀烷基、碳原子數 5 或 6 的環狀烷基或苯基，m 分別獨立地表示 0 至 4 的整數，n 表示 0 或 1，p 及 q 分別獨立地表示 0、1 或 2，* 分別表示鍵結位置，

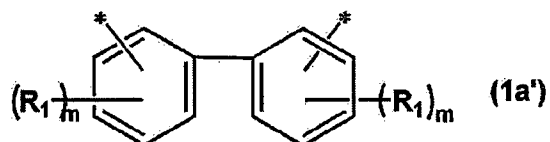


式中， R_1 及 m 係與通式(1a)中的定義相同， Y 表示氧原子、硫原子、磺醯基、羰基、碳原子數 1 至 15 的亞烷基、碳原子數 2 至 15 的含氟之亞烷基、碳原子數 5 至 15 的亞環烷基、苯基亞甲基、苯基亞乙基、伸苯基或亞苐基， Z 表示氧原子、硫原子或無橋聯， Ar 分別獨立地表示碳原子數 6 至 8 的芳基， $*$ 分別表示鍵結位置，

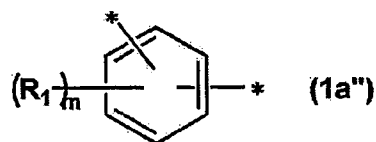


式中， X 分別獨立地表示鹵素原子， r 表示 1 至 4 的整數。

3. 如 2. 所述之聚醚腈的製造方法，其中，前述通式(1)所表示之化合物中的 R 為下述通式(1a')或下述通式(1a'')，前述通式(2)所表示之化合物中的 r 為 1，



式中， R_1 、 m 及 $*$ 係與通式(1a)中的定義相同，



式中， R_1 、 m 及 $*$ 係與通式(1a)中的定義相同。

4. 如 3. 所述之聚醚腈的製造方法，其中，前述通式(1)所表示之化合物為選自對苯二酚(Hydroquinone)、間苯二酚(Resorcin)及 4,4'-聯苯酚中的至少 1 種。

5. 如 1. 所述之聚醚腈的製造方法，其中，前述鹼性化合物(III)為鹼金屬化合物。

6. 如 1. 所述之聚醚腈的製造方法，其中，在前述步驟 3 中，移除殘留於反應裝置內之聚合物後之聚合物的殘留量，相對於由進行新的聚縮合反應時供給至反應裝置內之反應原料所得到之聚合物的理論產量，為 5000ppm 以下。

7. 如 1. 所述之聚醚腈的製造方法，其更包含：步驟 4，係洗淨藉由前項步驟 2 從該聚縮合反應裝置所取出之聚合物之步驟。

8. 如 1. 所述之聚醚腈的製造方法，其中，所得到之聚醚腈的還原黏度 η_{red} 係 1 以上 5 以下的範圍。

9. 如 1. 所述之聚醚腈的製造方法，其中，前述聚縮合反應裝置為分批式反應裝置。

[發明之效果]

【0007】 就本發明之製造方法而言，即使在相同的聚縮合反應裝置中重複進行聚醚腈的製造，於最初的聚縮合反應所得到之聚醚腈與第 2 次反應後的聚縮合反應所得到之聚醚腈之間，熔融流動性(熔流速率：MFR)的數值並無大幅差異，可重複製造熔融流動性穩定之聚醚腈，所以，在工業性製造上極為有用。

【實施方式】

【0008】 本發明為一種聚醚腈的製造方法，其中，係在鹼性化合物(III)的存在下使芳香族二羥基化合物(I)與二鹵苄腈化合物(II)進行聚縮合反應，該製造方法係包含下列步驟：步驟 1，係將由芳香族二羥基化合物(I)、二鹵苄腈化合物(II)及鹼性化合物(III)所構成之反應原料以及反應溶劑供給至聚縮合反應裝置以

進行聚縮合反應之步驟；步驟 2，係將藉由前述聚縮合反應所得到之聚合物從該聚縮合反應裝置中取出之步驟；以及步驟 3，係移除殘留於該聚縮合反應裝置內之聚合物，並重新將反應溶劑及反應原料供給至該聚縮合反應裝置以進行新的聚縮合反應之步驟。

【0009】 本發明中，在將反應原料及反應溶劑供給至聚縮合反應裝置(以下有時僅稱為反應裝置)以進行聚縮合反應之步驟(步驟 1)中，可使用由後述芳香族二羥基化合物(I)、二鹵苄腈化合物(II)及鹼性化合物(III)所構成之反應原料及反應溶劑，並應用以往公知之聚醚腈的聚縮合反應。

將反應原料及反應溶劑供給至反應裝置之方法並無特別限制，例如可將反應原料與反應溶劑依序供給至反應裝置，亦可同時供給至反應裝置。

本發明中，在將藉由聚縮合反應所得到之聚合物從聚縮合反應裝置中取出之步驟(步驟 2)中，可適用以往公知的方法，詳細內容係如後述，惟可列舉例如：從反應裝置中直接提取出聚縮合反應物，藉此而取出由聚縮合反應所得到之聚合物(以下有時僅稱為聚合物)之方法；或是，將溶劑添加於反應裝置內的聚縮合反應物中，以溶液來提取，藉此而取出聚合物之方法。

本發明中，關於移除殘留於聚縮合反應裝置內之聚合物並重新將反應溶劑及反應原料供給至該聚縮合反應裝置以進行新的聚縮合反應之步驟(步驟 3)，移除殘留於反應裝置內之聚合物之方法的詳細內容係如後述，惟可列舉例如：使用相對於聚合物之良溶劑或是水來洗淨殘留於聚合裝置內之聚合物之方法。

重新將反應溶劑及反應原料供給至該聚縮合反應裝置以進行新的聚縮合反應之方法，係在前述已移除殘留的聚合物後之聚縮合反應裝置中，藉由與步驟 1 相同之方法來進行聚縮合反應。

【0010】〈步驟 1〉

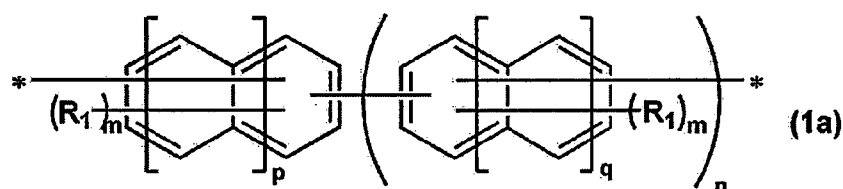
以下係說明本發明之步驟 1「將反應原料及反應溶劑供給至聚縮合反應裝置以進行聚縮合反應之步驟」。

【0011】〈芳香族二羥基化合物(I)〉

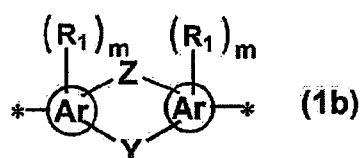
本發明中，芳香族二羥基化合物(I)包括具有 2 個羥基之所有芳香族化合物，其中，較佳為下述通式(1)所表示之化合物。



式中，R 表示下述通式(1a)或下述通式(1b)所表示之 2 價基，



式中， R_1 分別獨立地表示碳原子數 1 至 6 的直鏈狀或分枝鏈狀烷基、碳原子數 5 或 6 的環狀烷基或苯基， m 分別獨立地表示 0 至 4 的整數， n 表示 0 或 1， p 及 q 分別獨立地表示 0、1 或 2，* 分別表示鍵結位置，



式中， R_1 及 m 係與通式(1a)中的定義相同， Y 表示氧原子、硫原子、磺醯基、羰基、碳原子數 1 至 15 的亞烷基、碳原子數 2 至 15 的含氟之亞烷基、碳原子數 5 至 15 的亞環烷基、苯基亞甲基、苯基亞乙基、仲苯基或亞苄基， Z 表示氧原子、硫原子或無橋聯， Ar 分別獨立地表示碳原子數 6 至 8 的芳基，* 分別表示鍵結位置。

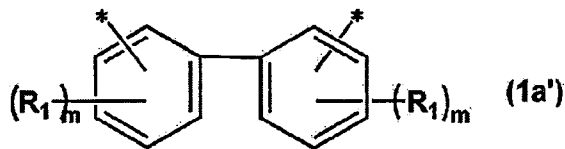
【0012】 通式(1a)中的 R_1 分別獨立地表示碳原子數 1 至 6 的直鏈狀或分枝鏈狀烷基、碳原子數 5 或 6 的環狀烷基或苯基，較佳為碳原子數 1 至 4 的直鏈狀或分枝鏈狀烷基、碳原子數 5 或 6 的環狀烷基或苯基，尤佳為碳原子數 1 至 4 的直鏈狀或分枝鏈狀烷基或苯基，特佳為碳原子數 1 的烷基(亦即甲基)。

通式(1a)中的 m 分別獨立地表示 0 至 4 的整數，較佳為 0 或 1 至 2 的整數，尤佳為 0 或 1，特佳為 0。

通式(1a)中的 n 表示 0 或 1，較佳為 1。

通式(1a)中的 p 及 q 分別獨立地表示 0、1 或 2，較佳為 0 或 1，特佳為 0。

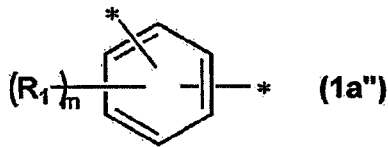
n 為 1 且 p 及 q 為 0 時之上述式(1a)係如下述通式(1a')所表示。



式中， R_1 、 m 及 $*$ 係與通式(1a)中的定義相同。

通式(1a')中之與通式(1)的 OH 鍵結之位置，相對於兩個苯環的直接鍵結位置較佳為鄰位或對位，特佳為對位。 m 為 1 或 2 時， R_1 的鍵結位置相對於兩個苯環的直接鍵結位置較佳為間位。 R_1 及 m 的較佳樣態係與通式(1a)相同。

n 、 p 及 q 為 0 時之通式(1a)係如下述通式(1a'')所表示。



式中， R_1 、 m 及 $*$ 係與通式(1a)中的定義相同。

通式(1a'')中之與通式(1)的 OH 鍵結之位置，相對於另一方的鍵結位置，較佳為對位或間位，特佳為對位。 R_1 及 m 的較佳樣態係與通式(1a)相同。

通式(1b)中的 R_1 及 m 係與通式(1a)中的定義相同，較佳樣態亦相同。

通式(1b)中的 Y 係表示氧原子、硫原子、磺醯基、羰基、碳原子數 1 至 15 的亞烷基、碳原子數 2 至 15 的含氟之亞烷基、碳原子數 5 至 15 的亞環烷基、苯基亞甲基、苯基亞乙基、伸苯基或亞苄基，前述碳原子數 5 至 15 的亞環烷基亦可含有作為分枝鏈的烷基。具體而言，亞環烷基可列舉例如：亞環戊基(碳原子數 5)、亞環己基(碳原子數 6)、3-甲基亞環己基(碳原子數 7)、4-甲基亞環己基(碳原子數 7)、3,3,5-三甲基亞環己基(碳原子數 9)、亞環庚基(碳原子數 7)、亞環十二基(碳原子數 12)等。

通式(1b)中的 Y 較佳為磺醯基、羰基、碳原子數 1 至 6 的亞烷基、碳原子數 2 至 6 的含氟之亞烷基、碳原子數 5 至 12 的亞環烷基、苯基亞甲基、苯基亞乙基、伸苯基或亞苄基，尤佳為磺醯基、羰基、碳原子數 1 至 3 的亞烷基、碳原子數 2 或 3 的含氟之亞烷基、碳原子數 6 至 12 的亞環烷基、苯基亞甲基或亞苄基，更佳為碳原子數 3 的亞烷基(亦即亞丙基)、碳原子數 3 的含氟之亞烷基(亦即含氟之亞丙基)、碳原子數 6 至 12 的亞環烷基、亞苄基，特佳為 2,2'-亞異丙基、2,2'-六氟亞異丙基、亞環己基、3,3,5-三甲基亞環己基、亞環十二基、亞苄基。

通式(1b)中的 Z 係表示氧原子、硫原子或無橋聯，較佳為氧原子或無橋聯，尤佳為無橋聯。

通式(1b)中的 Ar 係分別獨立地表示碳原子數 6 至 8 的芳基，尤佳為碳原子數 6 的芳基。

通式(1)中的 R 較佳為通式(1a)所表示之 2 價基，尤佳為通式(1a')所表示之 2 價基或通式(1a'')所表示之 2 價基，特佳為通式(1a')所表示之 2 價基。

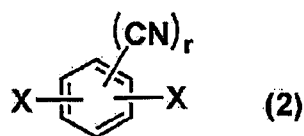
【0013】 具體而言，本發明中的芳香族二羥基化合物(I)可列舉例如：對苯二酚、間苯二酚、2-苯基對苯二酚、4,4'-聯苯酚、3,3'-聯苯酚、2,6-二羥基萘、2,7-

二羟基萘、1,1'-聯-2-萘酚、2,2'-聯-1-萘酚、1,3-雙[1-甲基-1-(4-羟基苯基)乙基]苯、1,4-雙[1-甲基-1-(4-羟基苯基)乙基]苯、1,3-(4-羟基苄醯基苯)、1,4-(4-羟基苄醯基苯)、1,3-雙(4-羟基苯氧基)苯、1,4-雙(4-羟基苯氧基)苯、1,4-雙(4-羟基苯基)苯、1,3-雙(4-羟基苯基)苯、4,4'-亞異丙基聯苯酚(Bis-A)、2,2-雙(4-羟基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、4,4'-雙羟基二苯基酮、4,4'-雙羟基二苯基碱、4,4'-二羟基二苯醚、雙(4-羟基苯基)甲烷、9,9-雙(4-羟基苯基)蒾、9,9-雙(3-苯基-4-羟基苯基)蒾、9,9-雙(3,5-二苯基-4-羟基苯基)蒾、9,9-雙(4-羟基-3-甲基苯基)蒾、9,9-雙(4-羟基-3,5-二甲基苯基)蒾、9,9-雙(4-羟基-3-環己基苯基)蒾、4,4'-亞異丙基雙(2-苯基苯酚)、雙酚 Z(亦即 1,1-雙(4-羟基苯基)環己烷)、雙酚 TMC(亦即 1,1-雙(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷)、1,1-雙(4-羟基苯基)環十二烷、1,1-雙(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷。此等化合物係使用至少 1 種，可僅使用 1 種或組合使用 2 種以上。

當中，較佳為選自對苯二酚、間苯二酚及 4,4'-聯苯酚中的至少 1 種，尤佳為對苯二酚、間苯二酚或 4,4'-聯苯酚，特佳為 4,4'-聯苯酚。

【0014】〈二鹵苄腈化合物(II)〉

本發明之二鹵苄腈化合物(II)係包括具有 2 個鹵素基之所有苄腈化合物，其中，較佳為下述通式(2)所表示之化合物。



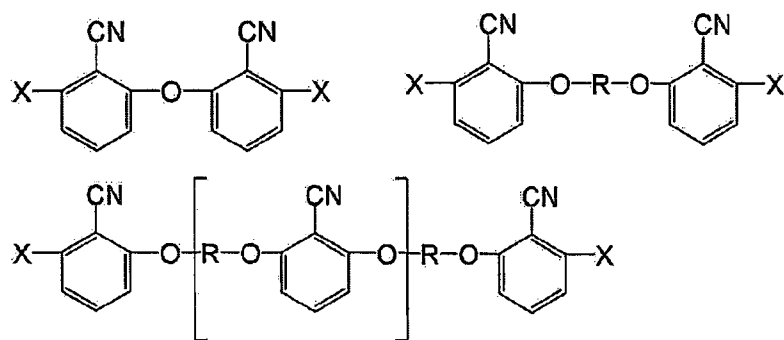
式中，X 分別獨立地表示鹵素原子，r 表示 1 至 4 的整數。

上述通式(2)中的 X 分別獨立地表示鹵素原子，較佳係分別獨立地表示氯原子、溴原子或碘原子，尤佳分別獨立地表示氯原子或溴原子，特佳皆為氯原子。

上述通式(2)中的 r 係表示 1 至 4 的整數，較佳為 1 或 2，尤佳為 1。於 r 為 1 之情形時，較佳為鹵素原子鍵結於氰基的兩鄰位之結構樣態。

【0015】 具體而言，本發明之二鹵苳腈化合物(II)可列舉例如：2,6-二氟苳腈、2,5-二氟苳腈、2,4-二氟苳腈、2,6-二氯苳腈、2,5-二氯苳腈、2,4-二氯苳腈、2,6-二溴苳腈、2,5-二溴苳腈、2,4-二溴苳腈、2,6-二硝基苳腈、2,5-二硝基苳腈、2,4-二硝基苳腈、1,4-二氯-2,5-二氰基苯。此外，亦可為此等之反應性衍生物。此等當中，從反應性及經濟性等之觀點來看，係適合使用 2,6-二氟苳腈及 2,6-二氯苳腈。就上述通式(2)所表示之化合物而言，亦可組合使用 2 種以上之此等化合物。

以從 2,6-二鹵苳腈所衍生之結構為例來列舉時，上述所謂反應性衍生物係指下述式所表示之可與芳香族二羟基化合物進行反應的化合物，此等意指由 2 個 2,6-二鹵苳腈或是由 2,6-二鹵苳腈與芳香族二羟基化合物進行反應所衍生之化合物。



式中， R 係與通式(1)中的定義相同， X 係與通式(2)中的定義相同。

【0016】 〈原料用量〉

於本發明之製造方法中，相對於二鹵苳腈化合物(II)，以莫耳比計係在 0.8 至 1.2 的範圍內使用芳香族二羟基化合物(I)。當中較佳係在 0.9 至 1.1 的範圍內使

用，尤佳在 0.95 至 1.05 的範圍內使用，特佳在 0.99 至 1.01 的範圍內使用。為了使聚縮合反應的聚合速度達到最大程度，較佳係實質上以莫耳比 1.00 來使用芳香族二羥基化合物(I)與二鹵苄腈化合物(II)。

芳香族二羥基化合物(I)及二鹵苄腈化合物(II)亦可分別併用 2 種以上的化合物。於分別使用 2 種以上的化合物之情形時，芳香族二羥基化合物(I)及二鹵苄腈化合物(II)之各化合物的總量之莫耳比係如上述所說明般使用。

【0017】 〈鹼性化合物(III)〉

就鹼性化合物(III)而言，只要是能促進脫鹽聚縮合反應且不會對品質帶來影響者即可，不論是有機鹼或無機鹼，皆可為任意的化合物，惟較佳是無機鹼，當中較佳為鹼金屬化合物或鹼土類金屬化合物，特佳為鹼金屬化合物。

有機鹼可列舉：氫氧化四甲基銨、三乙胺、N,N-二異丙基乙胺、1,1,3,3-四甲基胍(TMG：1,1,3,3-tetramethyl Guanidine)、N,N-二甲基-4-胺基吡啶(DMAP：N,N-dimethyl-4-aminopyridine)、2,6-二甲基吡啶(2,6-lutidine)、吡啶、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]-7-十一烯(DBU)、1,5-二氮雜雙環[4.3.0]-5-壬烯(DBN)、7-甲基-1,5,7-三氮雜雙環[4.4.0]癸-5-烯(MTBD)、1,5,7-三氮雜雙環[4.4.0]癸-5-烯(TBD)、1,8-雙(二甲基胺基萘)(DMAN)、1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷(DABCO)、第三丁基亞胺基-三(吡咯啶基)磷烷(tert-butylimino-tri(pyrrolidino)phosphorane)、第三丁基亞胺基-三(二甲基胺基)磷烷、2-第三丁基亞胺基-2-二乙基胺基-1,3-二甲基過氫-1,3,2-二氮雜磷雜苯、第三辛基亞胺基-三(二甲基胺基)磷烷、磷氮烯(Phosphazene)鹼 P₂-Et、磷氮烯鹼 P₂-t-Bu、磷氮烯鹼 P₃-t-Bu、磷氮烯鹼 P₄-t-Bu、磷氮烯鹼 P₄-t-Oct。

無機鹼中，鹼金屬化合物可列舉：鋰、銣、銇、鉀及鈉等鹼金屬；氫化鋰、氫化銣、氫化銇、氫化鉀及氫化鈉等氫化鹼金屬；氫氧化鋰、氫氧化銣、氫氧化

銻、氫氧化鉀及氫氧化鈉等氫氧化鹼金屬；碳酸鋰、碳酸鉦、碳酸銻、碳酸鉀及碳酸鈉等鹼金屬碳酸鹽；碳酸氫鋰、碳酸氫鉦、碳酸氫銻、碳酸氫鉀及碳酸氫鈉等鹼金屬碳酸氫鹽等。此等可使用 1 種或組合使用 2 種以上。

藉由使用此等鹼金屬化合物的比表面積為 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 以上者，能夠以高效率來進行脫鹽聚縮合反應。鹼金屬化合物觸媒的比表面積較佳為 $0.8\text{m}^2/\text{g}$ 以上，尤佳為 $1.2\text{m}^2/\text{g}$ 以上。藉由使用具有更大的比表面積之鹼金屬化合物，觸媒與反應原料之接觸機會係更為增加，能夠以更高的效率來進行脫鹽聚縮合反應。於比表面積小於 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 之情形時，若不增加觸媒量則無法以充分高的效率來進行脫鹽聚縮合反應，但增加觸媒的量時，會對聚合物的品質造成影響而為不佳。

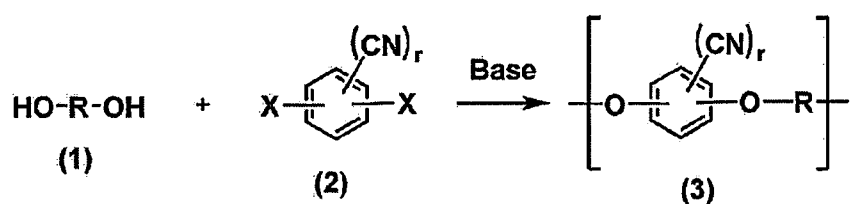
從以上內容來看，本發明之製造方法中的鹼性化合物(III)較佳為碳酸鋰、碳酸鉦、碳酸銻、碳酸鉀及碳酸鈉等鹼金屬碳酸鹽，更佳為碳酸鋰、碳酸鉀及碳酸鈉，尤其從取得性之觀點來看，較佳為比表面積 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 以上的碳酸鉀及碳酸鈉。

於上述脫鹽聚縮合反應中，關於鹼性化合物(III)的用量，例如在為鹼金屬化合物之情形時，以所含有之鹼金屬離子計，相對於芳香族二羥基化合物(I)，較佳通常為 2 莫耳倍以上，但太過量使用時，會發生使所生成之醚鍵被切斷等副反應，所以，較佳係在 2 至 4 莫耳倍的範圍內使用，更佳係在 2 至 2.4 莫耳倍的範圍內使用，特佳係在 2 至 2.2 莫耳倍的範圍內使用。

【0018】 本發明中之聚醚腈之聚縮合反應的方法並無特別限定，可列舉例如：於溶劑中將芳香族二羥基化合物(I)與鹼性化合物(III)進行反應而得到芳香族二羥基化合物(I)的鹼性化合物鹽後，再與二鹵苄腈化合物(II)進行脫鹽聚縮合反應之方法；或是，在芳香族二羥基化合物(I)、二鹵苄腈化合物(II)及鹼性化合物

(III)的共存下，進行芳香族二羥基化合物(I)的鹼性化合物鹽與二鹵苋腈化合物(II)之脫鹽聚縮合反應之方法。

【0019】使作為芳香族二羥基化合物(I)之通式(1)所示化合物與作為二鹵苋腈化合物(II)之通式(2)所示化合物在鹼性化合物(III)的存在下進行聚縮合反應之情形時，係得到具有下述通式(3)所表示之重複單元的聚醚腈。將此時之反應式表示如下。



式中，R 係與通式(1)中的定義相同，X 及 r 係與通式(2)中的定義相同，Base 意指鹼性化合物(III)。

此外，亦可使用已預先合成之芳香族二羥基化合物(I)的鹼金屬鹽與二鹵苋腈化合物(II)來進行聚縮合反應。

於製造聚醚腈時，聚縮合反應係可將步驟分成「低聚物形成步驟(A)」與「聚合物化步驟(B)」並改變各自之反應方法來進行，亦可不特別區分步驟來進行。

上述低聚物形成步驟(A)，係在鹼性化合物(III)存在下使芳香族二羥基化合物(I)與二鹵苋腈化合物(II)進行聚縮合反應以形成低聚物之步驟。在此，所謂低聚物並無特別限制，大致將聚合物還原黏度未達 1 之聚縮合反應物稱為低聚物。

上述聚合物形成步驟(B)，係將由步驟(A)所得到之低聚物更進一步進行聚縮合反應以形成聚合物之步驟。此時，低聚物可直接使用步驟(A)的聚縮合反應物，亦可使用另外實施步驟(A)並進行單離後而得之低聚物。

聚縮合反應中，係包含將脫鹽反應時所產生之水分予以去除到系統外之操作。其操作方法可列舉例如：在與水形成共沸物之溶劑的存在下，以會進行脫鹽反應之溫度來進行反應，並在其間藉由與水形成共沸物之溶劑而從反應混合物中餾除水之方法。藉此，可將反應維持為實質上無水之狀態。使脫鹽反應開始進行之溫度，係依原料而不同，惟通常在 130℃ 附近。例如，在使用作為芳香族二羥基化合物(I)的 4,4'-聯苯酚以及作為二鹵苳腈化合物(II)的 2,6-二氯苳腈、並使用碳酸鉀、且使用環丁砜(Sulfolane)(沸點 285℃)作為非質子性溶劑、而且還使用甲苯作為與水形成共沸物之溶劑時，反應溫度較適合為 130 至 170℃ 的範圍。

此外，於持續進行反應時，較佳係一面去除由反應所生成之水並一面將反應系統內維持為實質上無水之狀態。在所生成之水的去除不充分時，會與二鹵苳腈化合物(II)進行反應並形成酚骨架的副產物，而僅生成低分子量的生成物。亦即，為了得到高分子量的聚醚腈，反應系中較佳係實質上無水，較佳未達 0.5 重量%。

聚縮合反應係在非活性氣體環境(例如氮氣環境)中於大氣壓下進行，惟亦可在加壓下或減壓下進行。

【0020】〈溶劑〉

於聚縮合反應中，可使用反應溶劑，反應溶劑較佳係使用非質子性溶劑。

關於非質子性溶劑，具體而言可列舉：N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮(N-methyl-2-pyrrolidone)、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮(1,3-dimethyl-2-imidazolidinone)、 γ -丁內酯(γ -butyrolactone)、環丁砜、二甲基亞砜、二乙基亞砜、二甲基砜、二乙基砜、二異丙基砜、二苯基砜、二苯醚、二苯基酮、二烷氧基苯(烷氧基的碳數 1 至 4)、三烷氧基苯(烷氧基的碳數 1 至 4)等。此等溶劑中，特別適合使用 N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、環丁砜、二苯基

砒、二甲基亞砒等介電常數高的極性有機溶劑。此等可使用 1 種或組合使用 2 種以上。

再者，亦可使用含氮溶劑，具體而言可列舉：二甲基乙醯胺、二甲基甲醯胺及 N-甲基吡咯啉酮等 N-烷基吡咯啉酮。此外，亦可使用二苯基酮或四取代脲等其他溶劑。

關於雙極性之非質子性溶劑的用量，除了均一地溶解原料之外，只要是能使鹼金屬鹽的攪拌分散良好之量，就無特別限制。相對於所使用之原料、目的之聚合物，只需選擇使反應裝置的容積效率達到最大之量即可。通常是以原料與鹼金屬鹽之合計重量的 0.5 至 20 倍之範圍來選擇。

關於前述與水形成共沸物之溶劑，具體而言可列舉：苯、甲苯、二甲苯、己烷、環己烷、辛烷、氯苯、二噁烷、四氫呋喃(Tetrahydrofuran)、甲氧苯(Anisole)、乙氧苯(Phenetole)等芳香族烴。此等可使用 1 種或組合使用 2 種以上。

在使用與水形成共沸物之溶劑時，相對於非質子性溶劑 100 重量份，較佳係以 1 至 100 重量份的範圍來使用與水形成共沸物之溶劑，從容積效率或溶劑回收之觀點來看，尤佳係 1 至 10 重量份的範圍，更佳係 2 至 5 重量份的範圍。

【0021】〈反應溫度〉

聚縮合反應中的反應溫度係 140 至 300°C 的範圍。在此範圍內，能夠以一定的溫度持續進行反應，亦可伴隨著聚縮合反應的進行而提高溫度。

在將步驟分成「低聚物形成步驟(A)」與「聚合物化步驟(B)」以進行聚縮合反應之情形時，低聚物形成步驟(A)較佳係 140 至 200°C 的範圍，尤佳係 150 至 170°C 的範圍，更佳係 155 至 165°C 的範圍，聚合物化步驟(B)較佳係 200 至 300

°C的範圍，尤佳係 210 至 270°C的範圍，更佳係 210 至 240°C的範圍，特佳係 215 至 230°C的範圍。

例如，在使用作為芳香族二羥基化合物(I)的 4,4'-聯苯酚以及作為二鹵苳腈化合物(II)的 2,6-二氯苳腈、並使用碳酸鉀、還使用環丁砜(沸點 285°C)作為非質子性溶劑、且使用甲苯作為與水形成共沸物之溶劑之情形時，以 190 至 280°C的範圍為適合。

【0022】聚縮合反應的反應時間，係依反應條件或所使用之原料而不同，無法一概而論，通常為 3 至 20 小時。

在將步驟分成低聚物形成步驟(A)與聚合物化步驟(B)以進行聚縮合反應時，步驟(A)的反應時間較佳係持續至幾乎不生成二氧化碳或水為止，惟並無特別限定。通常為 1 至 6 小時，較佳約為 2 至 4 小時左右。步驟(B)係依反應條件或所使用之原料而不同，無法一概而論，為 1 至 8 小時，較佳為 1 至 7 小時，更佳為 1 至 6 小時。

【0023】關於目的之聚醚腈的分子量，亦可使用對苯基苯酚、苯酚、第三丁酚及其他等單官能性酚鍵停止劑來控制反應的進行。

在達成目的之聚醚腈的期望分子量後，若以鹵化甲基、鹵化苳基等活化芳香族鹵化物或脂肪族鹵化物來處理聚合物，而將聚醚腈的羥基末端基轉化成使聚合物穩定化之醚基，藉此而可形成具有良好的熔融性及氧化穩定性之聚合物，故為較佳。

【0024】〈步驟 2〉

以下係說明本發明之步驟 2「將藉由前述聚縮合反應所得到之聚合物從該聚縮合反應裝置中取出之步驟」。

【0025】 將藉由聚縮合反應所得到之聚合物從該聚縮合反應裝置中取出之方法，可在聚縮合反應結束後藉由從反應裝置中直接取出聚縮合反應物之方法來取出聚合物。然後，可在冷卻固化後進行粉碎並進行後續步驟之洗淨步驟、乾燥步驟、成形用材料(顆粒、小片)的製造步驟，亦可直接投入至進行後述洗淨步驟之洗淨槽中。此外，亦可將後述洗淨步驟中所使用之溶劑注入至已結束聚縮合反應後的反應裝置中，以漿液狀態或蠟狀態來取出聚合物。如此取出之聚合物亦可進行後述洗淨步驟或乾燥步驟、成形用材料(顆粒、小片)的製造步驟。

【0026】 〈步驟3〉

以下係說明本發明之步驟3「移除殘留於該聚縮合反應裝置內之聚合物，並重新將反應溶劑及反應原料供給至該聚縮合反應裝置以進行新的聚縮合反應之步驟」。

於步驟3中，移除殘留於該聚縮合反應裝置內之聚合物的方法可列舉例如下列方法。亦即，在藉由步驟2從反應裝置中取出聚合物後，所殘留之聚合物可在藉由前述聚縮合反應所使用之 a)聚合物的良溶劑(環丁砜、NMP 等)來洗淨系內後，藉由 b)後文所記載之屬於聚合物的不良溶劑且為與聚合溶劑具有相溶性之溶劑(丙酮或甲醇等)來進行洗淨(沖洗)，然後 c)為了溶解去除反應中所生成之氯化鉀等鹽而藉由蒸餾水或離子交換水來進行水洗。

只要 c)的水與 a)所使用之洗淨溶劑具有相溶性，就可省略 b)的步驟，惟在進行 a)之溶劑的蒸餾回收時，容易選擇易於從「與水之混合物」中蒸餾分離者。

以良溶劑來溶解聚合物時，若加熱至沸點以上並一面進行迴流一面洗淨系內，則可削減溶劑用量，故為較佳。

此外，溶劑用量或洗淨次數，只要是使所殘留之聚合物的量成為目的量以下者即可，可為任意。

反應裝置內之聚合物的殘留量，可從所使用之洗淨液量與洗淨液中的聚合物回收量來計算並確認。

【0027】 移除殘留於反應裝置內之聚合物後之聚合物的殘留量，相對於由進行新的聚縮合反應時供給至反應裝置內之反應原料所得到之聚合物的理論產量，其上限較佳為 5000ppm 以下，尤佳為 4000ppm 以下，由於相對於「未混入殘留物之聚合物」之 MFR 的降低率未達 10%，所以更佳為 3000ppm 以下，特佳為 1000ppm 以下。另一方面，該下限愈接近 0 愈佳，惟從製造效率之層面來看，較佳為 0.1ppm 以上，尤佳為 1ppm 以上。

【0028】 上述聚合物的殘留量並無特別限定，可藉由例如下列方法來分析。

對前述所示之洗淨後的各排出洗淨液進行下列處理，測定所洗淨排出之聚合物的全量，然後從步驟 2 所取出之聚合物量，藉由計算來求出聚合裝置內之聚合物的殘留量。

例如，在以 a) 聚合物的良溶劑進行洗淨後，將所提取之排出洗淨液(若是均一狀態則可為經部分取樣者)進行加熱蒸發乾固以去除溶劑，然後為了去除鹽而進行水洗、過濾，將所回收之殘渣進行乾燥以去除水分，量秤聚合物量。

除了加熱蒸發乾固之外，亦可考量藉由後文所說明之聚縮合反應物的洗淨方法來去除溶劑或鹽而得到乾燥聚合物並進行量秤之方法。

此外，由於在 b)聚合物的不良溶劑和 c)水的排出洗淨液中，聚合物處於析出狀態，所以係將直接過濾及水洗而得之殘渣進行乾燥以去除水分，並可量秤聚合物量。

如此操作，可掌握藉由洗淨所排出之聚合物的全量，從步驟 2 所取出之聚合物量，來計算聚合裝置內之聚合物的殘留量並進行判斷。

【0029】於步驟 3 中，所謂「重新將反應溶劑及反應原料供給至聚縮合反應裝置以進行新的聚縮合反應」，係意指在前述已移除殘留的聚合物後之反應裝置中重新進行步驟 1 所進行之聚縮合反應。

此外，新的聚縮合反應所得到之聚縮合反應物，係可同樣如步驟 2 所進行般從反應裝置中取出並供於後述洗淨步驟或乾燥步驟。

【0030】於本發明之製造方法中，就 1 種樣態而言，在使用分批式反應裝置作為聚縮合反應裝置並藉由批次操作來製造聚醚腈時，可藉由下列步驟來進行：於反應裝置中藉由上述方法來進行聚醚腈的聚縮合反應(步驟 1)；將由該聚縮合反應所得到之聚合物藉由上述方法從該反應裝置中取出(步驟 2)；以及將殘留在經取出聚合物後的反應裝置中之聚縮合反應物藉由上述方法移除，然後進行新的聚縮合反應(步驟 3)。如前文所說明，新的聚縮合反應可與步驟 1 同樣進行。

【0031】於本發明之製造方法中，就另 1 種樣態而言，在使用連續式反應裝置作為聚縮合反應裝置並藉由連續操作來製造聚醚腈時，可藉由下列步驟來進行：於反應裝置中藉由上述方法來進行聚醚腈的聚縮合反應(步驟 1)；將由該聚縮合反應所得到之聚合物藉由上述方法從該反應裝置中取出(步驟 2)；另一方

面，藉由使新的聚縮合反應液流入至反應裝置中，一面移除所殘留之聚合物並一面進行新的聚合(步驟 3)。

【0032】 本發明之製造方法係藉由進行步驟 1、2 及 3，而可在相同的反應裝置中重複製造聚醚腈，亦可將此稱為連續製造。亦即，可將本發明之製造方法稱為連續製造方法。

【0033】 藉由聚縮合反應所得到之聚合物，係可為了去除其中所含之鹽或反應溶劑等而進行洗淨。

此洗淨步驟(步驟 4)可藉由公知的方法，使用醇、酮、芳香族烴、脂肪族烴、水等溶劑，將聚合物中的反應溶劑進行萃取洗淨，其次，較佳係藉由水來洗淨並去除由聚合物中的脫鹽反應所生成之鹽。

具體的操作，係將粉碎、漿液或蠟狀態的聚縮合反應物移送至具備攪拌機之容器，以洗淨溶劑重複進行攪拌洗淨及過濾的操作，直到反應溶劑或鹽成為目標含量以下為止。

就裝置而言，除了洗淨槽與加壓過濾機或離心分離機之外，亦可使用能夠於 1 個裝置中進行洗淨、過濾、乾燥之多功能過濾裝置等。

關於反應溶劑的萃取洗淨溶劑，就水以外之具體例而言，以醇為例，可列舉例如甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、異丁醇、第二丁醇、第三丁醇、正戊醇、異戊醇、第三戊醇、正己醇、環己醇、正辛醇(n-octyl alcohol)、辛醇(capryl alcohol)等。以酮為例，可列舉例如丙酮、甲基乙基酮、甲基正丙基酮、二乙基酮、2-己酮、3-己酮、甲基第三丁基酮、二正丙基酮、二異丙基酮、二異丁基酮、二正戊基酮、雙乙醯(diacetyl)、乙醯基丙酮、環己酮、二苯基酮等。以脂肪族烴為例，可列舉例如：正己烷、2-甲基庚烷、3-甲基庚烷、2,2-二甲基丁烷、2,3-二甲基丁

烷、正庚烷、2-甲基己烷、3-甲基己烷、2,2-二甲基戊烷、2,3-二甲基戊烷、2,4-二甲基戊烷、3,3-二甲基戊烷、3-乙基戊烷、2,2,3-三甲基丁烷、環己烷等飽和脂肪族烴；1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、環己烯等不飽和烴等。以芳香族烴為例，可列舉例如：苯、甲苯、鄰二甲苯、間二甲苯、對二甲苯、乙苯、正丙苯、異丙苯(Cumene)、正丁苯、第三丁苯、苯乙烯、烯丙苯等。

此等當中，較佳為甲醇、乙醇、丙酮、甲基乙基酮、二甲苯、甲苯等，從操作性或洗淨後的反應溶劑之蒸餾回收容易度來看，特佳為丙酮或甲醇。

對於脫鹽聚縮合反應所生成之氯化鉀等鹼金屬鹽的洗淨而言，較佳為水，亦可使用以低濃度含有草酸或乙酸之酸性水。

關於此洗淨步驟的條件，只需配合作為去除目標之殘留反應溶劑、殘留鹼金屬鹽的量，適當選擇洗淨溶劑的用量、洗淨次數、洗淨溫度即可。

【0034】 經過上述洗淨步驟後之聚合物可進行乾燥。

藉由公知的方法將洗淨結束後之含有水分的聚合物進行乾燥。乾燥機可使用蒸發器、層板式烘箱、滾筒乾燥機等公知的裝置。

目標之水分含有率通常為 0.5 重量%以下，較佳為 0.4 重量%以下，更佳為 0.3 重量%以下。

此乾燥步驟的條件，只要是可在聚合物之熔點以下的溫度下去除水分之條件即可。較佳係以盡可能不接觸空氣之方式，在非活性氣體(氮氣、氬氣等)的氣體環境下或是非活性氣體的氣流下，於減壓下進行。

【0035】 藉由本發明之製造方法所得到之聚醚腈，其在依循 ISO1133 並以 390℃、5000g 的荷重下所測定之熔流速率(MFR)係 2 至 50g/10 分鐘的範圍，由

於在加熱熔融後顯現高流動性且其變動亦少，所以可得到高耐熱性、表面平滑性、尺寸穩定性等優異且用途品質經提升之穩定的加熱成形品。

藉由本發明之製造方法所得到之聚醚腈的熔流速率(MFR)，較佳係 3 至 50g/10 分鐘的範圍，尤佳係 4 至 50g/10 分鐘的範圍，更佳係 5 至 50g/10 分鐘的範圍。

根據本發明之製造方法，即使在相同的聚縮合反應裝置中重複進行聚醚腈的製造，於最初的聚縮合反應中所得之聚醚腈與第 2 次後的聚縮合反應所得之聚醚腈之間，熔流速率的數值並無大幅差異，可重複製造熔融流動性穩定之聚醚腈。

【0036】 藉由本發明之製造方法所製造之聚醚腈的分子量(數量平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw))，係依用途的不同而無特別限定，惟藉由 GPC 所測得之分子量係 40,000 至 1,000,000 的範圍，較佳係 50,000 至 500,000 的範圍，更佳係 60,000 至 300,000 的範圍。當所得之聚合物的分子量未達 40,000 時，機械強度有變差之情形，為 1,000,000 以上時，成形性有變差之情形。

藉由本發明之製造方法所製造之聚醚腈的還原黏度 η_{red} 係 1 以上 5 以下的範圍，較佳係 1.2 以上 4.5 以下的範圍，尤佳係 1.5 以上 4.0 以下的範圍，特佳為 1.5 以上 3.5 以下。此外，本發明中的還原黏度 η_{red} 為藉由後述實施例的測定方法所記載之方法所測定之值。

【0037】 藉由上述乾燥步驟所乾燥之聚合物基本上為粉體，所以，若為了製造成形品，可使用此粉體來製造成形用材料(顆粒、小片等)。關於加熱熔融此聚醚腈粉體來製造成形用材料之方法並無特別限制，較佳係在氧阻斷下或是氮氣等非活性氣體環境下進行。

通常，在製造顆粒或小片等成形用材料時所使用之成形裝置，係使用單軸、雙軸或多軸的擠壓機、班布里混合機(Banbury Mixer)、捏合機、軋輥機等熔融混鍊裝置，惟亦可將使用壓縮成形機所製作之薄片進行切斷以製造顆粒或小片等成形用材料。

在製造成形用材料時，工業上的較佳製程係如下列所說明。將經進行聚縮合、粉碎、洗淨、真空乾燥後之聚醚腈粉體，在不暴露於外部氣體之下，直接移送至經氮氣等所密封之貯塔等來貯藏。在成形為顆粒或小片等形狀時，係直接通過配管並與氮氣一起移送至擠壓機。然後，在不與氧氣(空氣)接觸之狀態下進行熔融混鍊，將來自壓模的熔融聚合物進行水中切割或水冷切斷絲束，以進行顆粒化。

關於此成形用材料(顆粒、小片)之製造步驟的條件，熔融加工條件係在充分能使聚合物熔融之溫度進行上述操作。熔融加工時之溫度的上限係在 500℃ 以下中進行。使用實施例中所使用之聯苯酚而得的聚醚腈粉體，由於其熔點為 364℃，所以適合比其高之溫度的 380℃ 以上進行加工，溫度的上限較佳係在 480℃ 以下中進行，尤佳在 450℃ 以下進行，更佳在 430℃ 以下進行，特佳在 400℃ 以下進行。

【0038】 亦可混合「藉由本發明之製造方法所得到之聚醚腈的粉體或成形用材料」與「選自由熱塑性樹脂材料(A)、添加劑(B)、填充劑(C)所組成之群組中的至少 1 種」來製成聚醚腈樹脂組成物。

於製造聚醚腈樹脂組成物時，可與製造上述成形用材料時之步驟同樣地進行，各成分的混合可採用下述方法：1)將聚醚腈粉體或預先成形的聚醚腈成形用材料以及其他成分(上述(A)至(C))預先混合後，移送至擠壓機之方法；2)將聚醚

腈粉體或預先成形的聚醚腈成形用材料以及其他成分(上述(A)至(C))，預先調製組成相異之複數種聚醚腈樹脂組成物的成形用材料，並以成為所期望的含量比之方式將該成形用材料混合預定量後，移送至擠壓機之方法；3)將聚醚腈粉體或預先成形的聚醚腈成形用材料以及其他成分(上述(A)至(C))，直接饋入至擠壓機中之方法等；此等方法較佳係在非活性氣體環境下進行。

【0039】具體而言，前述聚醚腈樹脂組成物所含有之熱塑性樹脂材料(A)可列舉例如：高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、同排(isotactic)聚丙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)樹脂、丙烯腈-苯乙烯(AS)樹脂、丙烯酸系樹脂、氟樹脂(聚四氟乙烯等)、聚酯、聚碳酸酯、聚芳酯、脂肪族聚醯胺、芳香族聚醯胺、聚砜、聚醚砜、聚醚酮、聚醚醚酮、聚苯硫醚、聚醚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚酯醯亞胺、改性聚伸苯醚。

前述聚醚腈樹脂組成物所含有之添加劑(B)具體上可列舉例如：親水劑、抗氧化劑、二次抗氧化劑、阻燃劑、阻燃輔助劑、塑化劑、潤滑劑、脫模劑、防濁劑、耐候穩定劑、耐光穩定劑、耐水解性提升劑、流動性提升劑、紫外線吸收劑、抗靜電劑、金屬不活化劑、近紅外線吸收劑、著色劑(染料、顏料)。

前述聚醚腈樹脂組成物所含有之填充劑(C)具體上可列舉例如：各種金屬粉末、無機酸金屬鹽(碳酸鈣、硼酸鋅、硼酸鈣、錫酸鋅、硫酸鈣、硫酸鋇等)的粉末、金屬氧化物(氧化鎂、氧化鐵、氧化鈦、氧化鋅、氧化鋁等)的粉末、金屬氫氧化物(氫氧化鋁、氫氧化鎂、氫氧化鋯、氧化鋁水合物(軟水鋁石(Boehmite))等)的粉末、金屬硫化物(硫化鋅、硫化鋁、硫化鎢等)的粉末、銀奈米線、碳纖維、玻璃纖維、碳奈米管、石墨烯(Graphene)、二氧化矽等陶瓷材料。

此等(A)至(C)可因應使用目的來調配適當量。

為了在氧阻斷下或非活性氣體環境下將本發明之聚醚腈樹脂組成物進行熔融成形而得到熔融流動性優異之聚醚腈樹脂組成物成形用材料，此等(A)至(C)的調配量，相對於聚醚腈樹脂組成物的全部重量較佳係設成為 90 重量%以下。

【0040】由本發明之方法所得到之聚醚腈，可作為藉由上述方法進行成形的成形用材料、或供於應用該材料而得之成形品或零件的製造，為具有耐熱性、耐化學藥品性、阻燃性、高機械特性者。例如，可應用在個人電腦或半導體零件等電子電機用途，齒輪或軸承、引擎周圍的外殼等汽車用途，或是醫療器具、航太領域的用途等。

[實施例]

【0041】以下係藉由實施例來更具體說明本發明，惟本發明並不限定於此等實施例。

本發明之分析方法係如下列所述。

〈分析方法〉

(1)還原黏度 η_{red} (dL/g)的測定方法

於 180℃ 將樣本 0.1g 溶解於約 5g 的對氯酚，移至 10mL 量瓶並於 40℃ 加至標線。以 5mL 全移液管(whole pipette)將其定容並裝入至奧士瓦(Ostwald)管(毛細管 0.75mm)。將奧士瓦管於 40.0℃ 的恆溫槽中靜置 15 分鐘，測定流下時間 T，藉由下列式來計算聚合物的還原黏度 η_{red} (dL/g)。

[計算式]

還原黏度 $\eta_{\text{red}} = \{(T/T_0) - 1\} / C$

C：溶液濃度(g/dL)、T：溶液的流下時間、T₀：溶劑的流下時間

(2)熔流速率(MFR)測定

依循 ISO1133，使用熔融指數試驗機 D4003(Dynisco JAPAN 公司製)，以溫度 390℃、荷重 5000g、預熱時間 5 分鐘，對已在 120℃ 進行 16 小時的真空乾燥之樣本進行測定。

(3)分子量的測定

所得到之聚醚腈的重量平均分子量(Mw)、數量平均分子量(Mn)係依據下述裝置、條件對藉由將聚醚腈的 1%對氯酚溶液以三氯甲烷稀釋 10 倍而成之溶液進行測定。

裝置：凝膠滲透層析儀(GPC)：515HPLC 泵、717plus 自動注入裝置、2487 紫外可見檢測器(Nihon Waters 股份有限公司製)

管柱：2×PLgel5 μ MIXED-D、7.5×300mm(Agilent Technology 公司)

管柱溫度：40℃

流量：1.0mL/分鐘

注入量：2.5 μ L

檢測：紫外可見檢測器：254nm

管柱校正：單分散聚苯乙烯(EasiCal PS-1 Agilent Technology 公司)

分子量校正：相對比校正法(經聚苯乙烯換算)

解析軟體：Empower3(Nihon Waters 股份有限公司製)

【0042】〈參考例 1〉

4 頸的 3L 反應器(材質 SUS316L)具備機械攪拌機、溫度計、乾燥氮氣入口、迴流器及底部閥。反應器、攪拌機、迴流器係未使用品，在預先藉由手動來進行水洗淨、丙酮的脫脂洗淨、以及乾燥後，予以設置。

將 2,6-二氯苻腈(以下略稱為 DCBN)298.45g(1.735 莫耳)、4,4'-聯苯酚(以下略稱為 BP)323.08g(1.735 莫耳)、無水碳酸鉀 251.79g(1.822 莫耳)、甲苯 60g 及無水環丁砜 1562g 投入至此反應器中。從室溫開始將此混合物於氮氣氣流中進行加熱，一面以 250rpm 進行攪拌一面進行加熱迴流並升溫至 160℃。於 130℃ 以上時，容易從碳酸鉀與聯苯酚的反應中釋出二氧化碳。於 160℃ 經過 3 小時後，DCBN 與 BP 之低聚物化反應完成，接著，將迴流器的冷卻水切換為溫水並從排出口來去除水及甲苯，藉此將溫度提高至 220℃ 並進行 3 小時的聚合。

於聚合後，於 220℃ 開啟反應器底部的閥以提取聚合反應物，並將聚合反應物放置冷卻使其固化。

提取聚合反應物之量，相對於從所使用之原料所得到之聚合物的理論產量為 98 重量%，於反應器內殘留有聚合物。

所提取之此固形生成物在藉由 Waring 摻合機進行粉碎後，以丙酮與蒸餾水分別洗淨數次，於真空烘箱中以 120℃ 進行 16 小時的乾燥，而得到聚醚腈的粉體 470g(相對於所提取之聚合反應物為 97%的產率)。

此聚合物粉體的還原黏度 η_{red} 為 2.19。

藉由 GPC 所測定之重量平均分子量(Mw)為 77300，數量平均分子量(Mn)為 30100。

此聚醚腈粉體的 MFR 為 11.5(g/10 分鐘)。

【0043】〈比較例 1〉

使用殘留有 2wt%之前批次的聚合反應物之參考例 1 的反應器，與參考例 1 同樣地投入 DCBN、BP、無水碳酸鉀、無水環丁砜等原料或溶劑來進行低聚物

化、聚合，提取聚合反應物並放置冷卻使其固化，與參考例 1 同樣地得到聚醚腈粉體。

此聚合物粉體的還原黏度 η_{red} 為 2.14。

藉由 GPC 所測定之重量平均分子量(Mw)為 75700，數量平均分子量(Mn)為 32500。

在測定此聚醚腈粉體的 MFR 時，令人驚訝的是降低至 5.3(g/10 分鐘)，與參考例 1 相比，MFR 降低了 54%。

【0044】〈實施例 1〉

在提取比較例 1 之聚合反應物後，在相對於投入量而殘留有 2wt%聚合反應物之反應器中，添加 500g 的 N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)，一面於 200℃攪拌 30 分鐘一面在反應器內使 NMP 迴流以進行反應器內部的全面洗淨，在從底部閥排出洗淨液後，重複進行 1 次同樣的操作。

接著，投入丙酮 2L，一面加熱攪拌一面於反應器內使丙酮迴流以進行反應器內部的全面洗淨，之後從底部閥排出。

然後，投入離子交換水 2L，一面加熱攪拌一面於反應器內使水迴流以進行反應器內部的全面洗淨，進行 2 次排出的操作。

針對各排出洗淨液中的聚合物，由於 NMP 洗淨液為溶液，所以將其一部分投入至丙酮中，將析出物進行過濾、水洗、乾燥。此外，丙酮洗淨液及水洗淨液係以全量將析出物進行過濾、乾燥。量秤各析出物的聚合物，求取經洗淨排出之全量。經過計算之結果，洗淨後的反應器內之聚合反應物中的聚合物殘量相對於聚合物的理論產量為 112ppm。

使用此洗淨後的反應器，藉由與參考例 1 同樣之方法，而得到聚醚腈。

此聚合物粉體的還原黏度 η_{red} 為 2.17。

藉由 GPC 所測定之重量平均分子量(Mw)為 76700，數量平均分子量(Mn)為 32800。

此聚醚腈粉體的 MFR 為 11.5(g/10 分鐘)，與參考例 1 相比，並未觀察到 MFR 的降低。

【0045】 〈實施例 2〉

於實施例 1 中進行提取後，預先採集所殘留之聚合反應物，與實施例 1 同樣地洗淨反應器後，與參考例 1 同樣地投入原料、溶劑，將更進一步採集之聚合反應物以成為理論產量的 0.3wt%(3000ppm)之方式添加，藉由與參考例 1 同樣之操作來進行聚合、提取，進行洗淨處理，而得到聚醚腈並測定 MFR。

MFR 為 10.6(g/10 分鐘)，與參考例 1 相比，MFR 的降低率為位於 10%以內的 8%。

【0046】 從實施例 2 的結果已確認到至今為止未知之事情，亦即，藉由將反應器內之前批次以前所殘留或滯留之聚合反應物的混入量設為 3000ppm 以下，即可得到保持高流動性之聚醚腈。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種聚醚腈的製造方法，其中，該聚醚腈係藉由在鹼性化合物(III)的存在下使芳香族二羥基化合物(I)與二鹵苄腈化合物(II)進行聚縮合反應而得到者，該製造方法係包含下列步驟：

步驟 1，係將由芳香族二羥基化合物(I)、二鹵苄腈化合物(II)及鹼性化合物(III)所構成之反應原料以及反應溶劑供給至聚縮合反應裝置以進行聚縮合反應之步驟；

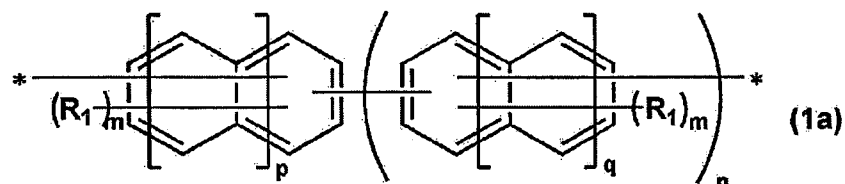
步驟 2，係將藉由前述聚縮合反應所得到之聚合物從該聚縮合反應裝置中取出之步驟；以及

步驟 3，係移除殘留於該聚縮合反應裝置內之聚合物，並重新將反應溶劑及反應原料供給至該聚縮合反應裝置以進行新的聚縮合反應之步驟。

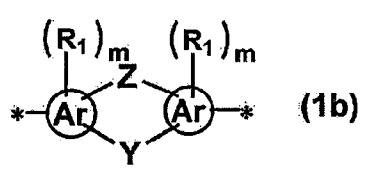
【請求項2】如請求項 1 所述之聚醚腈的製造方法，其中，前述芳香族二羥基化合物(I)為下述通式(1)所表示之化合物，前述二鹵苄腈化合物(II)為下述通式(2)所表示之化合物，



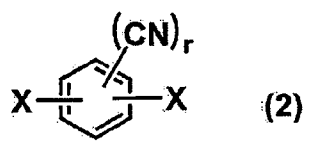
式中，R 表示下述通式(1a)或下述通式(1b)所表示之 2 價基，



式中，R₁ 分別獨立地表示碳原子數 1 至 6 的直鏈狀或分枝鏈狀烷基、碳原子數 5 或 6 的環狀烷基或苯基，m 分別獨立地表示 0 至 4 的整數，n 表示 0 或 1，p 及 q 分別獨立地表示 0、1 或 2，*分別表示鍵結位置，

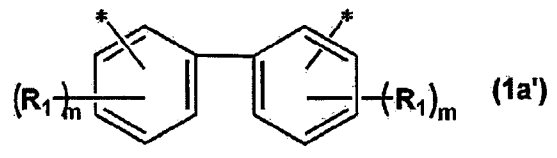


式中， R_1 及 m 係與通式(1a)中的定義相同， Y 表示氧原子、硫原子、磺醯基、羰基、碳原子數 1 至 15 的亞烷基、碳原子數 2 至 15 的含氟之亞烷基、碳原子數 5 至 15 的亞環烷基、苯基亞甲基、苯基亞乙基、伸苯基或亞苐基， Z 表示氧原子、硫原子或無橋聯， Ar 分別獨立地表示碳原子數 6 至 8 的芳基， $*$ 分別表示鍵結位置，

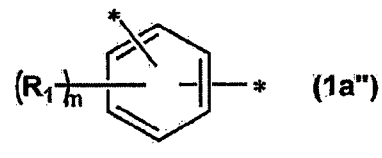


式中， X 分別獨立地表示鹵素原子， r 表示 1 至 4 的整數。

【請求項3】 如請求項 2 所述之聚醚腈的製造方法，其中，前述通式(1)所表示之化合物中的 R 為下述通式(1a')或下述通式(1a'')，前述通式(2)所表示之化合物中的 r 為 1，



式中， R_1 、 m 及 $*$ 係與通式(1a)中的定義相同，



式中， R_1 、 m 及 $*$ 係與通式(1a)中的定義相同。

【請求項4】如請求項3所述之聚醚腈的製造方法，其中，前述通式(1)所表示之化合物為選自對苯二酚(Hydroquinone)、間苯二酚(Resorcin)及4,4'-聯苯酚中的至少1種。

【請求項5】如請求項1所述之聚醚腈的製造方法，其中，前述鹼性化合物(III)為鹼金屬化合物。

【請求項6】如請求項1所述之聚醚腈的製造方法，其中，在前述步驟3中，移除殘留於反應裝置內之聚合物後之聚合物的殘留量，相對於由進行新的聚縮合反應時供給至反應裝置內之反應原料所得到之聚合物的理論產量，為5000ppm以下。

【請求項7】如請求項1所述之聚醚腈的製造方法，其更包含下列步驟：步驟4，係洗淨藉由前項步驟2而從該聚縮合反應裝置取出之聚合物之步驟。

【請求項8】如請求項1所述之聚醚腈的製造方法，其中，所得到之聚醚腈的還原黏度 η_{red} 係1以上5以下的範圍。

【請求項9】如請求項1所述之聚醚腈的製造方法，其中，前述聚縮合反應裝置為分批式反應裝置。