202239816

(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 202239816 A

(43)公開日： 中華民國 111 (2022) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：111110483 (22)申請日： 中華民國 111 (2022) 年 03 月 22 日

(51)Int. Cl.： *C08G69/26 (2006.01)* *D01F6/60 (2006.01)*

(30)優先權：2021/03/25 日本 2021-051279

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

(72)發明人：太田友生 OTA, YUKI (JP) ；山田利和 YAMADA, TOSHIKAZU (JP) ；栗林隆宏 KURIBAYASHI, TAKAHIRO (JP)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 28 頁

(54)名稱

聚醯胺樹脂組成物、及包含其的纖維

(57)摘要

一種聚醯胺樹脂組成物，是將二胺成分與癸二酸聚合而獲得，所述聚醯胺樹脂組成物中，胺基末端基量為 5.0×10^{-5}mol/g ～ 10.0×10^{-5}mol/g，且自胺基末端基量減去羧基末端基量而得的值為 1.0×10^{-5}mol/g ～ 6.5×10^{-5}mol/g。獲得聚合物色調優異、且染色性及製絲操作性優異的聚醯胺樹脂組成物。

專利案號：111110483
202239816

【發明摘要】

【中文發明名稱】聚醯胺樹脂組成物、及包含其的纖維

【中文】

一種聚醯胺樹脂組成物，是將二胺成分與癸二酸聚合而獲得，所述聚醯胺樹脂組成物中，胺基末端基量為5.0×10^{-5} mol/g～10.0×10^{-5} mol/g，且自胺基末端基量減去羧基末端基量而得的值為1.0×10^{-5} mol/g～6.5×10^{-5} mol/g。獲得聚合物色調優異、且染色性及製絲操作性優異的聚醯胺樹脂組成物。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】聚醯胺樹脂組成物、及包含其的纖維

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種將二胺成分與癸二酸縮聚而成、染色性及製絲操作性優異的聚醯胺樹脂組成物。

【先前技術】

【0002】 聚醯胺或聚酯等熱塑性樹脂廣泛用作衣料用纖維、工業用纖維或樹脂成形用途，強度、耐久性、耐熱性、拉伸性、染色牢固性優異。另外，在將聚醯胺用作纖維用途的情況下，為了實現鮮豔的顏色，要求發色性優異的聚醯胺，而且，近年來對環境考慮的關注高漲，因此要求染料的排水負荷少、染色性優異的聚醯胺。

【0003】 將二胺與癸二酸縮聚而成的聚醯胺中，癸二酸為源自植物的成分，且可獲得不亞於源自石油的作為通用尼龍的聚六亞甲基己二醯胺或聚六亞甲基癸醯胺的強度、耐久性、耐熱性，因此作為環保型聚醯胺樹脂的需求正在提高。但是，關於染色性，與聚六亞甲基己二醯胺或聚六亞甲基癸醯胺相比大大變差成為了課題。

【0004】 根據此種背景，迫切期望改善將二胺與癸二酸縮聚而成的聚醯胺的染色性。

【0005】 關於將二胺與癸二酸縮聚而成的聚醯胺的開發，例如專利文獻 1 中記載了在將 1,5-戊二胺與癸二酸縮聚而成的聚五亞甲基癸二醯胺（N510）的開發中，藉由添加具有空間位阻性的 N 原子，且具有可與構成聚醯胺的胺基、羧基、醯胺基的至少一種反應的含氮官能基的耐熱劑，而獲得色調優異的聚醯胺。在專利文獻 2 中，記載了獲得包含含有 1,5-二胺基戊烷（1,5-戊二胺）及碳數 6～12 的二羧酸成分作為主要成分的聚醯胺、以及改質聚烯烴樹脂的、耐衝擊性及強度優異的聚醯胺組成物的方法。專利文獻 3 中記載了獲得以聚醯胺樹脂、及耐衝擊改良材為主要構成成分的耐衝擊性、耐熱性、耐水性優異的聚醯胺樹脂組成物的方法，所述聚醯胺樹脂以四亞甲基二胺及癸二酸為主要成分。在專利文獻 4 中，有關於規定了胺基末端基量的光澤優異的長襪的記載，在其詳細說明中，記載了提供為了提高染色性而成為染位的胺基末端基。如專利文獻 4 記載般，為了提高聚醯胺的染色性，一般已知增加胺基末端基量。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0006】 [專利文獻 1]國際公開第 2013/129371 號

[專利文獻 2]日本專利特開 2010-70701 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2011-132519 號公報

[專利文獻 4]日本專利特開 2008-163470 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0007】 在將二胺與癸二酸縮聚而成的聚醯胺的情況下，癸二酸的碳數多，因此，與作為通用尼龍的聚六亞甲基己二醯胺或聚六亞甲基癸醯胺相比，在欲獲得適合於衣料用的聚合度的聚醯胺樹脂組成物的情況下，胺基末端基量及羧基末端基量大幅減少，染色性處於劣位。

【0008】 為了增加胺基末端基量，一般已知在聚合時刻過量添加二胺成分的方法，但在將二胺與癸二酸縮聚而成的聚醯胺中，為了獲得期望的胺基末端基量，需要大量過量的二胺成分。因此，二胺與二羧酸成分的平衡被破壞，因此不會上升到期望的聚合度。或者，由於聚合時間變長，因此存在顆粒色調惡化、或聚合物熱老化、微凝膠變多、製絲操作性惡化的問題。

【0009】 本發明的課題是獲得將二胺成分與癸二酸縮聚而成的、染色性及製絲操作性優異的聚醯胺樹脂組成物。

[解決課題之手段]

【0010】 為了解決所述課題，本發明包含以下的結構。

（1）一種聚醯胺樹脂組成物，包含二胺成分及癸二酸，所述聚醯胺樹脂組成物的特徵在於，胺基末端基量為 5.0×10^{-5} mol/g～10.0×10^{-5} mol/g，且自胺基末端基量減去羧基末端基量而得的值為 1.0×10^{-5} mol/g～6.5×10^{-5} mol/g。

（2）如所述（1）的聚醯胺樹脂組成物，其特徵在於，聚醯胺樹脂組成物的料粒的黃化度 YI 為 6.0 以下。

（3）如所述（1）或（2）的聚醯胺樹脂組成物，其特徵在於，聚醯胺樹脂組成物中的長徑 1 μm～10 μm 的微凝膠個數為 1000 個/g 以下。

（4）如所述（1）～（3）中任一項的聚醯胺樹脂組成物，其中，二胺成分為 1,4-二胺基丁烷、1,5-二胺基戊烷、1,6-二胺基己烷中的任一種。

（5）一種纖維，包含所述（1）、（3）、（4）中任一項的聚醯胺樹脂組成物。

[發明的效果]

【0011】 本發明的聚醯胺樹脂組成物可提供一種製絲操作性良好、染色性優異的聚醯胺纖維。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0012】 本發明是有關於一種將二胺成分與癸二酸縮聚而成的聚醯胺樹脂組成物。

本發明的聚醯胺樹脂組成物較佳為重複單元的 90 莫耳%以上由癸二酸單元構成的聚醯胺樹脂組成物。藉由包含大量的癸二酸單元，在製絲步驟中配向結晶化變得容易，因此所獲得的纖維的分子鏈的規則性提高，成為機械特性、沸水收縮率、進而耐熱性優異的纖維。癸二酸單元的比率更佳為 95 莫耳%以上，進而佳為 98 莫耳%以上。

【0013】 在不損害本發明的效果的範圍內，亦可包含例如 10 莫耳%以下的癸二酸以外的二羧酸成分。作為其他二羧酸，並無特別限定，可列舉：草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、巴拉西酸（brasylic acid）、十四烷二酸、十五烷二酸、十八烷二酸般的脂肪族二羧酸、環己烷二羧酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、萘二羧酸等芳香族二羧酸。

【0014】 癸二酸有以石油為原材料的物質及以植物等生物質（biomass）為原材料的物質，但在本發明中較佳為由源自植物的原料等生物質獲得的物質。作為癸二酸是否源自生物質的鑒定方法，例如有測定放射性碳（C14）含量的方法。測定方法的詳細情況在美國材料試驗協會（American Society for Testing and Materials，ASTM）、歐洲標準化委員會（European Committee for Standardization，CEN）等中被標準化，在美國提出了 ASTM-D6866 法作為生物質比例的測定標準。該測定方法原本是對用於確定化石年代的放射性碳年代測定法進行標準化的方法，已經使用了 60 年，因此作為方法、技術被確立。現在，日本生物塑料協會（Japan Bioplastics Association，JBPA）或一般社團法人日本有機資源協會（Japan Organics Recycling Association，JORA）規定的生物質度的測定中亦使用了 ASTM-D6866-04 法。

【0015】 本發明的二胺成分可任意選擇。例如可列舉：乙二胺、1,3-二胺基丙烷、1,4-二胺基丁烷、1,5-二胺基戊烷、1,6-二胺基己

烷、1,7-二胺基庚烷、1,8-二胺基辛烷、1,9-二胺基壬烷、1,10-二胺基癸烷、1,11-二胺基十一烷、1,12-二胺基十二烷、1,13-二胺基十三烷、1,14-二胺基十四烷、1,15-二胺基十五烷、1,16-二胺基十六烷、1,17-二胺基十七烷、1,18-二胺基十八烷、1,19-二胺基十九烷、1,20-二胺基二十烷、2-甲基-1,5-二胺基戊烷等脂肪族二胺、環己烷二胺、雙-(4-胺基己基)甲烷般的脂環式二胺、伸二甲苯二胺般的芳香族二胺等。可使用一種二胺成分，亦可使用兩種以上的二胺成分。在混合使用多種二胺成分的情況下，作為主要成分的二胺成分相對於作為副成分的二胺成分的合計，較佳為重複單元的 90 莫耳%以上。藉由設為該範圍，在製絲步驟中配向結晶化變得容易，因此所獲得的纖維的分子鏈的規則性提高，成為機械特性、沸水收縮率、進而耐熱性優異的纖維。作為主要成分的二胺單元的比率更佳為 95 莫耳%以上，進而佳為 98 莫耳%以上。

【0016】 本發明的聚醯胺樹脂組成物在用作衣料用纖維、工業用纖維或樹脂成形用途的情況下，就加工性或耐熱性的觀點而言，聚合物的熔點較佳為 200℃～300℃，較佳為選擇處於該範圍內的二胺成分。為了獲得該熔點範圍的聚合物，二胺成分較佳為 1,4-二胺基丁烷、1,5-二胺基戊烷、1,6-二胺基己烷、1,10-二胺基癸烷。另外，就工業上的獲取容易度而言，更佳為 1,4-二胺基丁烷、1,5-二胺基戊烷、1,6-二胺基己烷。

【0017】 另外，本發明中的聚醯胺樹脂組成物，在不損害本發明的效果的範圍內，可包含由 6-胺基己酸、11-胺基十一烷酸、12-

胺基十二烷酸、對胺基甲基苯甲酸等胺基酸、ε-己內醯胺、ω-十二內醯胺等內醯胺衍生的結構單元。

【0018】 本發明的聚醯胺樹脂組成物藉由將胺基末端基量設為 5.0×10^{-5} mol/g～10.0×10^{-5} mol/g，可獲得染色性優異的聚醯胺樹脂組成物。在纖維用途中進行染色時，一般使用酸性染料，藉由將成為其染位的胺基末端基量設為該範圍，可獲得優異的染色效果。

【0019】 本發明的聚醯胺樹脂組成物的二羧酸成分為癸二酸，因此，與聚六亞甲基己二醯胺（尼龍 66）、聚六亞甲基癸醯胺（尼龍 6）相比，分子中的亞甲基鏈長。由於疏水性的亞甲基鏈長，聚合物的疏水性變高，與染料的親和性容易惡化，因此本發明以尼龍 66 或尼龍 6 對比而大幅增加胺基末端基量來改善染色性。胺基末端基量較佳設為 6.5×10^{-5} mol/g 以上，更佳設為 7.0×10^{-5} mol/g 以上。胺基末端基量超過 10.0×10^{-5} mol/g 時，洗滌時的褪色等染色牢固性惡化。

【0020】 本發明的聚醯胺樹脂組成物中，自胺基末端基量減去羧基末端基量而得的值為 1.0×10^{-5} mol/g～6.5×10^{-5} mol/g。藉由將胺基末端基量與羧基末端基量設為該範圍，成為胺基末端基量充分多的染色性良好的聚醯胺，並且熱老化得到充分抑制。在自胺基末端基量減去羧基末端基量而得的值小於 1.0×10^{-5} mol/g 的情況下，聚醯胺樹脂組成物進行熱分解，部分分子結構三維化（凝膠化）。另一方面，在大於 6.5×10^{-5} mol/g 的情況下，胺基末端基量與羧基末端基量之差過大，因此無法充分提高聚合度。自胺基末

端基量減去羧基末端基量而得的值較佳為 6.0×10^{-5} mol/g 以下，更佳為 5.0×10^{-5} mol/g 以下。

【0021】 本發明的聚醯胺樹脂組成物為胺基末端基量充分多的聚醯胺，並且藉由抑制熱老化而充分抑制了由著色引起的物質的產生，因此可獲得色調良好的聚醯胺樹脂組成物。對於著色，即使著色引起物量非常微量亦會產生影響，因此引起物的確定及產生機理尚不清楚，但推測可藉由用於抑制熱老化的聚合溫度、時間、壓力的適當化來實現。料粒的黃化度 YI 較佳為 6.0 以下。再者，黃化度 YI 是指藉由後述的方法測定而得的值。YI 低表示著色少。著色大時，用途範圍受到限制，另外，由於會導致產品價值的降低，因此 YI 越低越較佳。本發明的聚醯胺樹脂組成物的料粒的黃化度 YI 更佳為 2.0 以下，進而佳為 0.0 以下。黃化度 YI 的下限值為-10 左右。

【0022】 關於本發明的聚醯胺樹脂組成物，聚醯胺樹脂組成物中的長徑 1 μm～10 μm 的微凝膠個數較佳為 1000 個/g 以下。所述微凝膠個數進而佳為 700 個/g 以下，更佳為 600 個/g 以下。本發明藉由降低聚合時的溫度，充分抑制熱老化，且亦充分降低附著在聚合的罐壁等上而局部經受較多熱老化而凝膠化的情況，因此聚醯胺樹脂組成物中的熱老化物即微尺寸的凝膠（微凝膠）的含量少。聚醯胺樹脂組成物中的微凝膠多時，熔融紡絲時斷絲增加，產生製絲不良。再者，此處所述的微凝膠的個數是指藉由後述的方法測定而得的值。

【0023】 本發明的聚醯胺樹脂組成物，在 25℃下的樣品濃度 0.01 g/mL 的 98%硫酸溶液中的相對黏度較佳為 2.0 以上。所述相對黏度更佳為 2.05～7.0，進而佳為 2.1～6.5，特佳為 2.15～6.0。所述相對黏度若為 2.0 以上，則充分表現出機械物性，若為 8.0 以下，則成形不困難，而較佳。

【0024】 在本發明的聚醯胺樹脂組成物中，為了調節分子量，可添加公知的封端劑。作為封端劑，較佳為單羧酸。另外，可列舉鄰苯二甲酸酐等酸酐、單異氰酸酯、單酸鹵化物、單酯類、單醇類等。

【0025】 作為可用作封端劑的單羧酸，只要是與胺基具有反應性者則並無特別限制，例如可列舉：乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、辛酸、月桂酸、十三烷酸、十四烷酸、棕櫚酸、硬脂酸、三甲基乙酸、異丁基酸等脂肪族單羧酸、環己烷羧酸等脂環式單羧酸、苯甲酸、甲苯酸、α-萘羧酸、β-萘羧酸、甲基萘羧酸、苯乙酸等芳香族單羧酸等。在本發明中，可使用一種以上的該些單羧酸。

【0026】 在不妨礙本發明效果的範圍內，可根據用途在本發明的聚醯胺樹脂組成物中調配其他添加劑。該些添加劑可在聚醯胺縮聚時添加，或者藉由與聚醯胺樹脂組成物熔融混合來調配。熔融混合時可使用擠出機進行熔融混合。

【0027】 進而，亦可藉由將包含該些添加劑的母粒（master chip）進行顆粒混合（chip blend），或者與聚醯胺樹脂組成物的料粒物理混合後，供於紡絲、擠出成形、射出成形等成形來進行調配。

【0028】 作為此種添加劑的例子，例如可列舉：抗氧化劑或耐熱穩定劑（受阻酚系、氫醌系、亞磷酸鹽系及該些的取代體、鹵化銅、碘化合物等）、耐候劑（二苯甲酮系、受阻胺系等）、脫模劑及潤滑劑（脂肪族醇、脂肪族醯胺等）、顏料（氧化鈦、碳黑等）、染料（苯胺黑（nigrosine）、苯胺黑（aniline black）等）、結晶成核劑（滑石、二氧化矽、高嶺土、黏土等）、抗靜電劑（聚醚醯胺系抗靜電劑、聚醚酯醯胺系抗靜電劑等）、阻燃劑（三聚氰胺氰脲酸酯、氫氧化鎂等）、填充劑（石墨、硫酸鋇、硫酸鎂、碳酸鈣、碳酸鎂等）、其他聚合物（其他聚醯胺、聚乙烯、聚丙烯、聚酯、聚碳酸酯等）。

【0029】 本發明中聚醯胺的縮聚方法並無特別限定，但示出用於獲得本發明的聚醯胺樹脂組成物的較佳的製造方法。

【0030】 聚醯胺的縮聚方法一般有連續聚合法及間歇聚合法，任何一種方法均可生產。關於藉由間歇聚合法的聚醯胺的縮聚方法，以聚五亞甲基癸二醯胺為例，示出製造方法的概要。

【0031】 調整癸二酸與 1,5-二胺基戊烷的等莫耳鹽（Mole salt）的水溶液，在耐壓容器中藉由加熱進行濃縮（濃縮步驟）。所述等莫耳鹽水溶液的水分率若考慮操作或計量的情況進行調整即可，較佳為 10%～60%，進而佳為 10%～50%。濃縮亦可暫時在與縮聚裝置不同的裝置中設為任意的水分率，此時的濃縮後水分率較佳為 10%～30%，進而佳為 10%～20%。

【0032】 在濃縮後的等莫耳鹽水溶液中以成為目標胺基末端基

量的方式追加添加 1,5-二胺基戊烷。1,5-二胺基戊烷的追加添加可在濃縮前進行，但為了抑制濃縮中的蒸發量，較佳為在濃縮後進行添加。

【0033】 濃縮後的等莫耳鹽水溶液進行密閉加熱直至達到目標壓力（升壓步驟）。容器內的壓力最大較佳為 1.0 MPa 以上，更佳為 1.3 MPa（絕對壓力）以上，進而佳為 1.7 MPa 以上。若所述最大壓力為 1.0 MPa 以上，則可降低 1,5-二胺基戊烷的蒸發。所述最大壓力的上限並無特別限定，但考慮縮聚裝置的耐壓等，較佳為 3.0 MPa 以下，進而佳為 2.0 MPa 以下。

【0034】 在維持所述壓力的同時，蒸餾除去水分直至容器的內溫達到 240℃～250℃之後（制壓步驟），進而一邊繼續加熱一邊將容器內壓逐漸放壓至 0.1 MPa（大氣壓）（放壓步驟）。放壓開始的溫度若為 240℃以上，則在放壓步驟中內液不會固化，而可縮聚，另外，若為 250℃以下，則可抑制聚合物的熱老化。

【0035】 在放壓步驟之後，為了進行縮聚，有使容器內壓在大氣壓的狀態下流通惰性氣體來除去縮合水的方法（常壓聚合）、及使容器內壓減壓的方法（減壓聚合）。使容器內減壓時，聚合物中的水分迅速氣化，由於發泡，聚合物附著在罐壁上，被罐壁加熱而熱老化。該熱老化物再次混入聚合物液中，從而產生微凝膠。因此，本發明中較佳為進行常壓聚合。作為惰性氣體，可列舉氨氣、氬氣、氮氣等，其中，就成本方面而言，較佳使用氮氣。

【0036】 本發明中，為了獲得高胺基末端基量的聚醯胺樹脂組成

物，追加添加 1,5-二胺基戊烷。此處，聚合中的二胺成分與癸二酸的莫耳平衡被破壞，聚合速度變慢，縮聚需要長時間。使流通的惰性氣體的量為每 1 kg 聚合物 0.3 L/分鐘以上，將與氣相部分的縮合水未反應的 1,5-二胺基戊烷效率良好地排出至聚合容器外，藉此可縮短縮聚的時間。另外，亦可抑制聚合物的熱老化。惰性氣體的流通量較佳為 0.5 L/分鐘～1.0 L/分鐘。

【0037】 用於進行縮聚直至目標聚合度的常壓聚合的反應時間較佳為 20 分鐘～50 分鐘，進而佳為 20 分鐘～40 分鐘。

【0038】 另外，常壓聚合容器內的最高溫度較佳設為 240℃～250℃。藉由將所述最高溫度設為該範圍，即使實施長時間的常壓聚合亦可抑制熱老化，而能夠降低聚合物的色調惡化或微凝膠的產生。所述最高溫度更佳為 245℃～250℃。若所述最高溫度為240℃以上，則聚合物的熔融黏度不會過度上升，可良好地保持於容器內的流動性。另外，若所述最高溫度為 250℃以下，則可抑制熱老化引起的聚合物的色調惡化或微凝膠的產生。

【0039】 包含 1,6-二胺基己烷及癸二酸的聚六亞甲基癸二醯胺時的較佳的聚合條件與所述聚五亞甲基癸二醯胺的較佳的縮聚方法相同。

【0040】 在包含 1,4-二胺基丁烷及癸二酸的聚四亞甲基癸二醯胺的情況下，聚醯胺樹脂組成物的熔點變高，因此常壓聚合的容器內的最高溫度較佳為 250℃～260℃，更佳為 255℃～260℃。若所述最高溫度為 250℃以上，則聚合物的熔融黏度不會過度上升，可

良好地保持於容器內的流動性。另外，若所述最高溫度為 260℃以下，則亦可抑制聚合物的色調惡化。

【0041】 如此獲得的聚醯胺樹脂組成物較佳為自容器中以條狀擠出、切割，製成料粒。藉由對該料粒進行固相聚合，亦能夠使分子量上升。在固相聚合中，在 100℃～熔點的溫度範圍內，藉由在真空中或惰性氣體中加熱，可進行更高分子量化。

[實施例]

【0042】 以下示出實施例，對本發明進行更具體地說明，但本發明並不限於該些實施例的記載。

【0043】 [相對黏度（ηr）]

將試樣 0.25 g 以相對於濃度 98 重量%的硫酸 100 ml 為 1 g 的方式進行溶解，使用奧式黏度計測定 25℃下的流下時間（T1）。繼而，測定僅濃度 98 重量%的硫酸的流下時間（T2）。將 T1 相對於 T2 的比，即 T1/T2 作為硫酸相對黏度。

【0044】 [胺基末端基量]

將試樣 1 g 在 30℃下振盪溶解於 50 mL 的苯酚/乙醇混合溶液（苯酚/乙醇=80/20）中，製成溶液，將該溶液利用 0.02 N 的鹽酸進行中和滴定，求出所需的 0.02 N 鹽酸量。另外，僅將所述苯酚/乙醇混合溶媒（與所述相同量）利用 0.02 N 的鹽酸進行中和滴定，求出所需的 0.02 N 鹽酸的量。然後，根據其差求出每 1 kg 試樣的胺基量。

【0045】 [羧基末端基量]

精確秤量試樣 0.5 g，加入苄醇 20 ml，在 195℃的溫度下溶解後，以酚酞為指示劑，使用 0.02 規定的氫氧化鉀的乙醇溶液，在 195℃的狀態下進行滴定，求出羧基末端基量（mol/ton）。

【0046】 [黃化度 YI]

使用須賀（Suga）試驗機（股）製造的彩色計算機測定了料粒的 YI 值。該測定方法按照日本工業標準（Japanese Industrial Standards，JIS）K7373（2006）（塑膠的光學特性試驗方法：黃色度）進行測定。

【0047】 [微凝膠個數]

將料粒 240 g 在熔點+40℃下熔融，利用網眼 5 μm、過濾面積 3.1 cm^2 的過濾器過濾 1 小時，捕獲微凝膠（1.3 g/cm^2·分鐘）。對取出的過濾器加入 20 ml 的苯酚、乙醇混合液（苯酚 83.5%、片山化學工業股份有限公司製造），並在常溫下用 1 晝夜，溶解在過濾器內固化的聚合物，取出微凝膠。利用膜過濾器（Membrane Filter）（網眼 0.45 μm）減壓過濾包含該微凝膠的溶劑。此處，膜過濾器的過濾面積為 960 mm^2，計算出存在於過濾面積 4 mm^2 中的聚乙醯胺（polycaproamide）樹脂組成物 1 g 中所包含的微凝膠（960 mm^2/240 g）。對過濾後的樣品進行螢光顯微鏡（200 倍）觀察，將代表性的視場取入數位圖像（視場 0.04 mm^2）。使用圖像分析器（Win ROOF、三谷商事（股）製造），自動計數所述數字圖像中的亮點的個數及各亮點的長徑。將對長徑為 1 μm 以上且 10 μm 以下的亮點進行 5 個視場觀察的總數再設為 20 倍，作為每過

濾面積 4 mm^2（聚乙醯胺系製絲材料 1 g）的微凝膠的個數。

【0048】 [斷絲次數]

求出每 100 kg 產量的斷絲次數，斷絲頻率利用次/100 kg 表示。關於斷絲次數與操作性良否的判斷基準，0 次～1 次/100 kg 以下：生產性良好；2 次～5 次/100 kg：操作性差，但生產能夠藉由製絲條件的適當化進行生產；6 次/100 kg 以上：操作性差，不耐受生產。

【0049】 [染色性]

A.筒狀編織物的製作

利用筒狀編織機將度目調整為 50 來進行製作。在纖維的公量纖度低的情況下，以向筒狀編織機供給的纖維的總纖度成為 50 dtex～100 dtex 的方式適當合絲，在總纖度超過 100 dtex 的情況下，對筒狀編織機的給絲以 1 根來進行，如同前述將度目調整為 50 來進行製作。

【0050】 B.筒狀編織物的精煉

對於所述 A 中獲得的筒狀編織物，準備相對於編織物 1 g 為 100 ml 的非離子界面活性劑（第一工業製藥（股）製造、諾根（Noigen））2 g/l 水溶液，在 60℃下清洗 30 分鐘後，利用流水水洗 20 分鐘，利用脫水機進行脫水、風乾。

【0051】 C.筒狀編織物的染色

使用以下的染料及染色助劑對所述 A、B 中獲得的筒狀編織物進行染色。

酸性染料：依利尼爾藍（Erionyl Blue）A-R 2.0 質量%

染色助劑：乙酸 1.5%

在包含酸性染料、染色助劑的染色浴中在常壓、98℃的設定下染色 45 分鐘，然後利用流水水洗 20 分鐘，利用脫水機進行脫水、風乾。

【0052】 D.發色性

關於所述 C 中獲得的染色後的筒狀編織物的發色性，按以下 3 個等級進行評價。

S：整體均勻地著色為中色（淡～濃色）～濃色

A：整體均勻地著色為淡色～中色（淡～濃色）

B：整體均勻地著色為淡色。

【0053】 參考例 1（離胺酸脫羧酶的調整）

E.coli JM109 株的培養如下進行。首先，將該菌株在 LB 培養基 5 ml 中接種 1 白金耳，在 30℃下振盪 24 小時進行預培養。其次，將 LB 培養基 50 ml 放入 500 ml 三角燒瓶中，預先在 115℃下蒸汽滅菌 10 分鐘。在該培養基中繼續植入預培養的所述菌株，在振幅 30 cm、180 rpm 的條件下，一邊利用 1 N 鹽酸水溶液將 pH 調整至 6.0，一邊培養 24 小時。收集如此獲得的菌體，並藉由超音波破碎及離心分離來製備無細胞提取液。該些離胺酸脫羧酶活性的測定按照常規方法進行（左右田健次、味園春雄、生物化學實驗講座，vol.11 上，P.179-191（1976））。

【0054】 在將離胺酸設為基質的情況下，可能會引起被認為是本

來的主要途徑的離胺酸單加氧酶、離胺酸氧化酶、及離胺酸變位酶所致的轉換，因此，為了阻斷該反應體系，在 75℃下加熱 E.coli JM109 株的無細胞提取液 5 分鐘。進而，利用 40%飽和及 55%飽和硫酸銨來分離該無細胞提取液。使用如此獲得的粗精製離胺酸脫羧酶溶液，由離胺酸生成 1,5-戊二胺。

【0055】 參考例 2（1,5-二胺基戊烷的製造）

將以成為 50 mM 離胺酸鹽酸鹽（和光純藥工業（股）製造）、0.1 mM 吡哆醛磷酸（和光純藥工業（股）製造）、40 mg/L-粗精製離胺酸脫羧酶（參考例 1 中製備）的方式製備的水溶液 1000 ml 一邊利用 0.1 N 鹽酸水溶液將 pH 維持在 5.5～6.5，一邊在 45℃下反應 48 小時，獲得 1,5-二胺基戊烷鹽酸鹽。藉由在該水溶液中添加氫氧化鈉，而將 1,5-二胺基戊烷鹽酸鹽轉換為 1,5-二胺基戊烷，利用氯仿提取，減壓蒸餾（1066.58 Pa、70℃），藉此獲得 1,5-二胺基戊烷。

【0056】 參考例 3（1,5-二胺基戊烷-癸二酸鹽的 40 重量%水溶液的製備）

在將參考例 2 中製造的 1,5-二胺基戊烷利用離子交換水稀釋後的水溶液浸泡在冰浴中進行攪拌時，每次少量添加與 1,5-二胺基戊烷等莫耳量的癸二酸（（股）卡庫（CaHC）製造），在中和點附近利用 40℃的水浴加溫，將內溫設為 33℃，調整 1,5-二胺基戊烷-癸二酸的等莫耳鹽的 40 重量%水溶液。以相同方法調整 1,6-二胺基己烷-癸二酸的等莫耳鹽的 40 重量%水溶液、及 1,4-二胺基

丁烷-癸二酸的等莫耳鹽的 40 重量%水溶液。

【0057】 實施例 1

將參考例 3 中獲得的 1,5-二胺基戊烷-癸二酸的 40 重量%水溶液 300 kg 裝入帶有夾套的高壓釜中，將容器內充分進行氮氣置換後加熱，一邊將容器內溫度制壓在 200℃，將容器內壓力制壓在 0.2 MPa（表壓），一邊進行濃縮直至水溶液中的水分率為 15 重量%（濃縮步驟）。容器內的水溶液濃度由餾出水量判斷。濃縮結束後，相對於 1,5-二胺基戊烷-癸二酸的等莫耳鹽追加添加 0.013 莫耳的參考例 2 中獲得的 1,5-二胺基戊烷，以達到目標胺基末端基量，然後移液到裝備有攪拌機與載熱體套管的高壓釜中，將載熱體溫度加熱至 290℃，一邊以 30 rpm 攪拌一邊升壓至容器內壓力（表壓）達到 1.7 MPa（升壓步驟）。然後，以 1.7 MPa 對容器內壓力（表壓）進行制壓，將容器內溫度維持至 245℃（制壓步驟）。然後，花費 50 分鐘放壓至大氣壓（放壓步驟）。調節加熱溫度以使常壓聚合結束時的內溫為 245℃以上且小於 250℃，同時使氮氣以每 1 kg 聚合物 0.5 L/分鐘（50 L/分鐘）流通，吹送 30 分鐘，使聚合度上升（常壓步驟）。然後，在容器內施加 0.5 MPa（絕對壓力）的氮壓，將藉由縮聚獲得的聚醯胺樹脂組成物擠出為直徑約 3 mm 的條狀，切割成長度約 4 mm，獲得 100 kg 的料粒（噴出步驟）。將所獲得的聚醯胺樹脂組成物的結果示於表 1。

【0058】 將獲得的聚醯胺樹脂組成物以水分率成為 0.03 重量%以下的方式進行乾燥後，在紡絲溫度 280℃下，由具有 24 個模口噴

出孔的紡絲模口（孔徑 0.2 mm，孔伸長率 0.7 mm）以噴出量 28 g/分鐘進行熔融噴出。熔融噴出後，進行冷卻、給油、交織後，利用 1900 m/分鐘的導絲輥牽引，繼而延伸至 1.9 倍後，在 155℃下熱固定，以卷取速度 3500 m/分鐘獲得總纖度 22 分特，24 長絲的纖維。將 100 kg 的聚醯胺樹脂組成物紡絲時的斷絲為 0 次。

【0059】（實施例 2）

濃縮結束後，相對於 1,5-二胺基戊烷-癸二酸的等莫耳鹽追加添加 0.0014 莫耳的苯甲酸及 0.01 莫耳的 1,5-二胺基戊烷，除此之外，在表 1 的聚合條件下獲得聚醯胺樹脂組成物料粒。再者，表 1 以外的條件與實施例 1 相同。

【0060】（實施例 3）

濃縮結束後，相對於 1,5-二胺基戊烷-癸二酸的等莫耳鹽追加添加 0.0042 莫耳的苯甲酸、及 0.012 莫耳的 1,5-二胺基戊烷，除此之外，在表 1 的聚合條件下獲得聚醯胺樹脂組成物料粒。再者，表 1 以外的條件與實施例 1 相同。

【0061】（實施例 4）

濃縮結束後，相對於 1,5-二胺基戊烷-癸二酸的等莫耳鹽追加添加 0.0110 莫耳的苯甲酸、及 0.012 莫耳的 1,5-二胺基戊烷，除此之外，在表 1 的聚合條件下獲得聚醯胺樹脂組成物料粒。再者，表 1 以外的條件與實施例 1 相同。

【0062】（實施例 5）

濃縮結束後，相對於 1,5-二胺基戊烷-癸二酸的等莫耳鹽追加

添加 0.016 莫耳的 1,5-二胺基戊烷，除此之外，在表 1 的聚合條件下獲得聚醯胺樹脂組成物料粒。再者，表 1 以外的條件與實施例 1 相同。

【0063】（實施例 6）

使用 1,6-二胺基己烷-癸二酸的 40 重量%水溶液，濃縮結束後相對於 1,6-二胺基己烷-癸二酸的等莫耳鹽追加添加 0.013 莫耳的 1,6-二胺基己烷，除此之外，在表 1 的聚合條件下獲得聚醯胺樹脂組成物料粒。再者，表 1 以外的條件與實施例 1 相同。

【0064】（實施例 7）

濃縮結束後，相對於 1,6-二胺基己烷-癸二酸的等莫耳鹽追加添加 0.0042 莫耳的苯甲酸、及 0.012 莫耳的 1,6-二胺基己烷，除此之外，在表 1 的聚合條件下獲得聚醯胺樹脂組成物料粒。再者，表 1 以外的條件與實施例 6 相同。

【0065】（實施例 8）

使用 1,4-二胺基丁烷-癸二酸的 40 重量%水溶液，濃縮結束後相對於 1,4-二胺基丁烷-癸二酸的等莫耳鹽追加添加 0.013 莫耳的 1,4-二胺基丁烷，除此之外，在表 1 的聚合條件下獲得聚醯胺樹脂組成物料粒。再者，表 1 以外的條件與實施例 1 相同。

【0066】（實施例 9）

濃縮結束後，相對於 1,5-二胺基戊烷-癸二酸追加添加 5.0 重量%的 ε-己內醯胺，除此之外，在表 1 的聚合條件下獲得聚醯胺樹脂組成物料粒。再者，表 1 以外的條件與實施例 1 相同。

【0067】（實施例 10）

放壓步驟結束後，將容器內壓力（表壓）減少至-13 kPa 並維持（減壓聚合）25 分鐘，除此之外，在表 1 的聚合條件下獲得聚醯胺樹脂組成物顆粒。再者，表 1 以外的條件與實施例 1 相同。

【0068】 [表 1]

[表 1]

			實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10
聚合物組成	二胺成分		1,5-二胺基戊烷	1,5-二胺基戊烷	1,5-二胺基戊烷	1,5-二胺基戊烷	1,5-二胺基戊烷	1,6-二胺基己烷	1,6-二胺基己烷	1,4-二胺基丁烷	1,5-二胺基戊烷	1,5-二胺基戊烷
	聚醯胺		N510	N510	N510	N510	N510	N610	N610	N410	N510	N510
	ε-己內醯胺	重量%	-	-	-	-	-	-	-	-	5.0	-
	苯甲酸	mol/mol 鹽	-	0.0014	0.0042	0.0110	-	-	0.0042	-	-	-
聚合條件	最高罐內溫度	℃	249.2	249.1	249.0	249.3	249.5	249.6	249.6	259.9	249.5	249.3
	常壓/減壓		常壓	常壓	常壓	常壓	常壓	常壓	常壓	常壓	常壓	減壓
	氮氣流量	L/分鐘	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	-
	聚合時間	分鐘	30	27	34	38	40	30	34	25	30	25
聚合物特性	相對黏度 ηr		2.65	2.66	2.65	2.63	2.63	2.65	2.64	2.63	2.63	2.65
	胺基末端基量（a）	$\times 10^{-5}$ mol/g	8.7	7.1	6.2	5.1	9.5	8.5	6.4	8.4	8.5	8.7
	羧基末端基量（b）	$\times 10^{-5}$ mol/g	4.5	5.6	5.2	4.0	3.6	4.6	5.2	4.8	4.6	4.4
	（a）-（b）	$\times 10^{-5}$ mol/g	4.2	1.5	1.0	1.1	5.9	3.9	1.2	3.6	3.9	4.3
	黃化度 YI		-2.9	-3.1	-2.4	-1.2	-0.5	-4.8	-4.2	1.1	-3.0	7.1
	微凝膠個數	個/g	580	480	460	460	680	560	440	900	500	1500
製絲評價	斷絲次數		0	0	0	0	2	1	0	3	1	4
	染色性		S	S	A	A	S	S	A	S	S	S

【0069】（比較例 1）

濃縮結束後不添加 1,5-二胺基戊烷，除此之外，在表 2 的聚合條件下獲得聚醯胺樹脂組成物料粒。再者，表 2 以外的條件與實施例 1 相同。

【0070】（比較例 2）

濃縮結束後不添加 1,5-二胺基戊烷，除此之外，在表 2 的聚合條件下獲得聚醯胺樹脂組成物料粒。再者，表 2 以外的條件與實施例 2 相同。

【0071】（比較例 3）

濃縮結束後，相對於 1,5-二胺基戊烷-癸二酸的等莫耳鹽追加添加 0.002 莫耳的 1,5-二胺基戊烷，除此之外，在表 2 的聚合條件下獲得聚醯胺樹脂組成物料粒。再者，表 2 以外的條件與實施例 1 相同。

【0072】（比較例 4）

調節加熱溫度以使常壓結束時的容器內最高溫度成為 281℃，除此之外，在表 2 的聚合條件下獲得聚醯胺樹脂組成物料粒。再者，表 2 以外的條件與實施例 1 相同。

【0073】（比較例 5）

在實施例 6 中調節加熱溫度以使常壓結束時的容器內最高溫度為 281℃，除此之外，在表 2 的聚合條件下獲得聚醯胺樹脂組成物料粒。

【0074】（比較例 6）

在實施例 8 中調節加熱溫度以使常壓結束時的容器內最高溫度為 285℃，除此之外，在表 2 的聚合條件下獲得聚醯胺樹脂組成物料粒。

【0075】（比較例 7）

在實施例 10 中調節加熱溫度以使減壓結束時的容器內最高溫度為 281℃，除此之外，在表 2 的聚合條件下獲得聚醯胺樹脂組成物料粒。

【0076】 [表 2]

[表 2]

			比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
聚合物組成	二胺成分		1,5-二胺基戊烷	1,5-二胺基戊烷	1,5-二胺基戊烷	1,5-二胺基戊烷	1,6-二胺基己烷	1,4-二胺基丁烷	1,5-二胺基戊烷
	聚醯胺		N510	N510	N510	N510	N610	N410	N510
	苯甲酸	mol/mol 鹽	-	0.0014	-	-	-	-	-
聚合條件	最高罐內溫度	℃	249.2	249.3	249.2	281.1	281.0	285.2	281.2
	常壓/減壓		常壓	常壓	常壓	常壓	常壓	常壓	減壓
	氮氣流量	L/分鐘	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	-
	聚合時間	分鐘	25	22	22	18	18	18	18
聚合物特性	相對黏度 ηr		2.65	2.65	2.62	2.62	2.62	2.62	2.65
	胺基末端基量（a）	$\times 10^{-5}$ mol/g	4.2	4.0	5.1	7.9	7.8	7.9	7.7
	羧基末端基量（b）	$\times 10^{-5}$ mol/g	8.8	8.0	8.6	7.4	7.3	7.6	7.3
	（a）-（b）	$\times 10^{-5}$ mol/g	-4.6	-4.0	-3.5	0.5	0.5	0.3	0.4
	黃化度 YI		-3.2	-3.5	-3.0	7.1	7.3	11.0	8.5
	微凝膠個數	個/g	420	420	560	2100	2000	2400	3000
製絲評價	斷絲次數		0	0	2	6	5	7	10
	染色性		B	B	B	S	S	S	S

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種聚醯胺樹脂組成物，包含二胺成分及癸二酸，且所述聚醯胺樹脂組成物中，胺基末端基量為 5.0×10^{-5} mol/g～10.0×10^{-5} mol/g，且自胺基末端基量減去羧基末端基量而得的值為 1.0×10^{-5} mol/g～6.5×10^{-5} mol/g。

【請求項2】 如請求項 1 所述的聚醯胺樹脂組成物，其中，聚醯胺樹脂組成物的料粒的黃化度 YI 為 6.0 以下。

【請求項3】 如請求項 1 或請求項 2 所述的聚醯胺樹脂組成物，其中，聚醯胺樹脂組成物中的長徑 1 μm～10 μm 的微凝膠個數為 1000 個/g 以下。

【請求項4】 如請求項 1 至請求項 3 中任一項所述的聚醯胺樹脂組成物，其中，二胺成分為 1,4-二胺基丁烷、1,5-二胺基戊烷、1,6-二胺基己烷中的任一種。

【請求項5】 一種纖維，包含如請求項 1、請求項 3、請求項 4 中任一項所述的聚醯胺樹脂組成物。

【發明說明書】

【中文發明名稱】聚醯胺樹脂組成物、及包含其的纖維

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種將二胺成分與癸二酸縮聚而成、染色性及製絲操作性優異的聚醯胺樹脂組成物。

【先前技術】

【0002】 聚醯胺或聚酯等熱塑性樹脂廣泛用作衣料用纖維、工業用纖維或樹脂成形用途，強度、耐久性、耐熱性、拉伸性、染色牢固性優異。另外，在將聚醯胺用作纖維用途的情況下，為了實現鮮豔的顏色，要求發色性優異的聚醯胺，而且，近年來對環境考慮的關注高漲，因此要求染料的排水負荷少、染色性優異的聚醯胺。

【0003】 將二胺與癸二酸縮聚而成的聚醯胺中，癸二酸為源自植物的成分，且可獲得不亞於源自石油的作為通用尼龍的聚六亞甲基己二醯胺或聚六亞甲基癸醯胺的強度、耐久性、耐熱性，因此作為環保型聚醯胺樹脂的需求正在提高。但是，關於染色性，與聚六亞甲基己二醯胺或聚六亞甲基癸醯胺相比大大變差成為了課題。

【0004】 根據此種背景，迫切期望改善將二胺與癸二酸縮聚而成的聚醯胺的染色性。

【0005】 關於將二胺與癸二酸縮聚而成的聚醯胺的開發，例如專利文獻 1 中記載了在將 1,5-戊二胺與癸二酸縮聚而成的聚五亞甲基癸二醯胺（N510）的開發中，藉由添加具有空間位阻性的 N 原子，且具有可與構成聚醯胺的胺基、羧基、醯胺基的至少一種反應的含氮官能基的耐熱劑，而獲得色調優異的聚醯胺。在專利文獻 2 中，記載了獲得包含含有 1,5-二胺基戊烷（1,5-戊二胺）及碳數 6～12 的二羧酸成分作為主要成分的聚醯胺、以及改質聚烯烴樹脂的、耐衝擊性及強度優異的聚醯胺組成物的方法。專利文獻 3 中記載了獲得以聚醯胺樹脂、及耐衝擊改良材為主要構成成分的耐衝擊性、耐熱性、耐水性優異的聚醯胺樹脂組成物的方法，所述聚醯胺樹脂以四亞甲基二胺及癸二酸為主要成分。在專利文獻 4 中，有關於規定了胺基末端基量的光澤優異的長襪的記載，在其詳細說明中，記載了提供為了提高染色性而成為染位的胺基末端基。如專利文獻 4 記載般，為了提高聚醯胺的染色性，一般已知增加胺基末端基量。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0006】 [專利文獻 1]國際公開第 2013/129371 號

[專利文獻 2]日本專利特開 2010-70701 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2011-132519 號公報

[專利文獻 4]日本專利特開 2008-163470 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0007】 在將二胺與癸二酸縮聚而成的聚醯胺的情況下，癸二酸的碳數多，因此，與作為通用尼龍的聚六亞甲基己二醯胺或聚六亞甲基癸醯胺相比，在欲獲得適合於衣料用的聚合度的聚醯胺樹脂組成物的情況下，胺基末端基量及羧基末端基量大幅減少，染色性處於劣位。

【0008】 為了增加胺基末端基量，一般已知在聚合時刻過量添加二胺成分的方法，但在將二胺與癸二酸縮聚而成的聚醯胺中，為了獲得期望的胺基末端基量，需要大量過量的二胺成分。因此，二胺與二羧酸成分的平衡被破壞，因此不會上升到期望的聚合度。或者，由於聚合時間變長，因此存在顆粒色調惡化、或聚合物熱老化、微凝膠變多、製絲操作性惡化的問題。

【0009】 本發明的課題是獲得將二胺成分與癸二酸縮聚而成的、染色性及製絲操作性優異的聚醯胺樹脂組成物。

[解決課題之手段]

【0010】 為了解決所述課題，本發明包含以下的結構。

（1）一種聚醯胺樹脂組成物，包含二胺成分及癸二酸，所述聚醯胺樹脂組成物的特徵在於，胺基末端基量為 5.0×10^{-5} mol/g～10.0×10^{-5} mol/g，且自胺基末端基量減去羧基末端基量而得的值為 1.0×10^{-5} mol/g～6.5×10^{-5} mol/g。

（2）如所述（1）的聚醯胺樹脂組成物，其特徵在於，聚醯胺樹脂組成物的料粒的黃化度 YI 為 6.0 以下。

（3）如所述（1）或（2）的聚醯胺樹脂組成物，其特徵在於，聚醯胺樹脂組成物中的長徑 1 μm～10 μm 的微凝膠個數為 1000 個/g 以下。

（4）如所述（1）～（3）中任一項的聚醯胺樹脂組成物，其中，二胺成分為 1,4-二胺基丁烷、1,5-二胺基戊烷、1,6-二胺基己烷中的任一種。

（5）一種纖維，包含所述（1）、（3）、（4）中任一項的聚醯胺樹脂組成物。

[發明的效果]

【0011】 本發明的聚醯胺樹脂組成物可提供一種製絲操作性良好、染色性優異的聚醯胺纖維。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0012】 本發明是有關於一種將二胺成分與癸二酸縮聚而成的聚醯胺樹脂組成物。

本發明的聚醯胺樹脂組成物較佳為重複單元的 90 莫耳%以上由癸二酸單元構成的聚醯胺樹脂組成物。藉由包含大量的癸二酸單元，在製絲步驟中配向結晶化變得容易，因此所獲得的纖維的分子鏈的規則性提高，成為機械特性、沸水收縮率、進而耐熱性優異的纖維。癸二酸單元的比率更佳為 95 莫耳%以上，進而佳為 98 莫耳%以上。

【0013】 在不損害本發明的效果的範圍內，亦可包含例如 10 莫耳%以下的癸二酸以外的二羧酸成分。作為其他二羧酸，並無特別限定，可列舉：草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、巴拉西酸（brasylic acid）、十四烷二酸、十五烷二酸、十八烷二酸般的脂肪族二羧酸、環己烷二羧酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、萘二羧酸等芳香族二羧酸。

【0014】 癸二酸有以石油為原材料的物質及以植物等生物質（biomass）為原材料的物質，但在本發明中較佳為由源自植物的原料等生物質獲得的物質。作為癸二酸是否源自生物質的鑒定方法，例如有測定放射性碳（C14）含量的方法。測定方法的詳細情況在美國材料試驗協會（American Society for Testing and Materials，ASTM）、歐洲標準化委員會（European Committee for Standardization，CEN）等中被標準化，在美國提出了 ASTM-D6866 法作為生物質比例的測定標準。該測定方法原本是對用於確定化石年代的放射性碳年代測定法進行標準化的方法，已經使用了 60 年，因此作為方法、技術被確立。現在，日本生物塑料協會（Japan Bioplastics Association，JBPA）或一般社團法人日本有機資源協會（Japan Organics Recycling Association，JORA）規定的生物質度的測定中亦使用了 ASTM-D6866-04 法。

【0015】 本發明的二胺成分可任意選擇。例如可列舉：乙二胺、1,3-二胺基丙烷、1,4-二胺基丁烷、1,5-二胺基戊烷、1,6-二胺基己

烷、1,7-二胺基庚烷、1,8-二胺基辛烷、1,9-二胺基壬烷、1,10-二胺基癸烷、1,11-二胺基十一烷、1,12-二胺基十二烷、1,13-二胺基十三烷、1,14-二胺基十四烷、1,15-二胺基十五烷、1,16-二胺基十六烷、1,17-二胺基十七烷、1,18-二胺基十八烷、1,19-二胺基十九烷、1,20-二胺基二十烷、2-甲基-1,5-二胺基戊烷等脂肪族二胺、環己烷二胺、雙-(4-胺基己基)甲烷般的脂環式二胺、伸二甲苯二胺般的芳香族二胺等。可使用一種二胺成分，亦可使用兩種以上的二胺成分。在混合使用多種二胺成分的情況下，作為主要成分的二胺成分相對於作為副成分的二胺成分的合計，較佳為重複單元的 90 莫耳%以上。藉由設為該範圍，在製絲步驟中配向結晶化變得容易，因此所獲得的纖維的分子鏈的規則性提高，成為機械特性、沸水收縮率、進而耐熱性優異的纖維。作為主要成分的二胺單元的比率更佳為 95 莫耳%以上，進而佳為 98 莫耳%以上。

【0016】 本發明的聚醯胺樹脂組成物在用作衣料用纖維、工業用纖維或樹脂成形用途的情況下，就加工性或耐熱性的觀點而言，聚合物的熔點較佳為 200℃～300℃，較佳為選擇處於該範圍內的二胺成分。為了獲得該熔點範圍的聚合物，二胺成分較佳為 1,4-二胺基丁烷、1,5-二胺基戊烷、1,6-二胺基己烷、1,10-二胺基癸烷。另外，就工業上的獲取容易度而言，更佳為 1,4-二胺基丁烷、1,5-二胺基戊烷、1,6-二胺基己烷。

【0017】 另外，本發明中的聚醯胺樹脂組成物，在不損害本發明的效果的範圍內，可包含由 6-胺基己酸、11-胺基十一烷酸、12-

胺基十二烷酸、對胺基甲基苯甲酸等胺基酸、ε-己內醯胺、ω-十二內醯胺等內醯胺衍生的結構單元。

【0018】 本發明的聚醯胺樹脂組成物藉由將胺基末端基量設為 5.0×10^{-5} mol/g～10.0×10^{-5} mol/g，可獲得染色性優異的聚醯胺樹脂組成物。在纖維用途中進行染色時，一般使用酸性染料，藉由將成為其染位的胺基末端基量設為該範圍，可獲得優異的染色效果。

【0019】 本發明的聚醯胺樹脂組成物的二羧酸成分為癸二酸，因此，與聚六亞甲基己二醯胺（尼龍 66）、聚六亞甲基癸醯胺（尼龍 6）相比，分子中的亞甲基鏈長。由於疏水性的亞甲基鏈長，聚合物的疏水性變高，與染料的親和性容易惡化，因此本發明以尼龍 66 或尼龍 6 對比而大幅增加胺基末端基量來改善染色性。胺基末端基量較佳設為 6.5×10^{-5} mol/g 以上，更佳設為 7.0×10^{-5} mol/g 以上。胺基末端基量超過 10.0×10^{-5} mol/g 時，洗滌時的褪色等染色牢固性惡化。

【0020】 本發明的聚醯胺樹脂組成物中，自胺基末端基量減去羧基末端基量而得的值為 1.0×10^{-5} mol/g～6.5×10^{-5} mol/g。藉由將胺基末端基量與羧基末端基量設為該範圍，成為胺基末端基量充分多的染色性良好的聚醯胺，並且熱老化得到充分抑制。在自胺基末端基量減去羧基末端基量而得的值小於 1.0×10^{-5} mol/g 的情況下，聚醯胺樹脂組成物進行熱分解，部分分子結構三維化（凝膠化）。另一方面，在大於 6.5×10^{-5} mol/g 的情況下，胺基末端基量與羧基末端基量之差過大，因此無法充分提高聚合度。自胺基末

端基量減去羧基末端基量而得的值較佳為 6.0×10^{-5} mol/g 以下，更佳為 5.0×10^{-5} mol/g 以下。

【0021】 本發明的聚醯胺樹脂組成物為胺基末端基量充分多的聚醯胺，並且藉由抑制熱老化而充分抑制了由著色引起的物質的產生，因此可獲得色調良好的聚醯胺樹脂組成物。對於著色，即使著色引起物量非常微量亦會產生影響，因此引起物的確定及產生機理尚不清楚，但推測可藉由用於抑制熱老化的聚合溫度、時間、壓力的適當化來實現。料粒的黃化度 YI 較佳為 6.0 以下。再者，黃化度 YI 是指藉由後述的方法測定而得的值。YI 低表示著色少。著色大時，用途範圍受到限制，另外，由於會導致產品價值的降低，因此 YI 越低越較佳。本發明的聚醯胺樹脂組成物的料粒的黃化度 YI 更佳為 2.0 以下，進而佳為 0.0 以下。黃化度 YI 的下限值為-10 左右。

【0022】 關於本發明的聚醯胺樹脂組成物，聚醯胺樹脂組成物中的長徑 1 μm～10 μm 的微凝膠個數較佳為 1000 個/g 以下。所述微凝膠個數進而佳為 700 個/g 以下，更佳為 600 個/g 以下。本發明藉由降低聚合時的溫度，充分抑制熱老化，且亦充分降低附著在聚合的罐壁等上而局部經受較多熱老化而凝膠化的情況，因此聚醯胺樹脂組成物中的熱老化物即微尺寸的凝膠（微凝膠）的含量少。聚醯胺樹脂組成物中的微凝膠多時，熔融紡絲時斷絲增加，產生製絲不良。再者，此處所述的微凝膠的個數是指藉由後述的方法測定而得的值。

【0023】 本發明的聚醯胺樹脂組成物，在25℃下的樣品濃度0.01 g/mL的98%硫酸溶液中的相對黏度較佳為2.0以上。所述相對黏度更佳為2.05～7.0，進而佳為2.1～6.5，特佳為2.15～6.0。所述相對黏度若為2.0以上，則充分表現出機械物性，若為8.0以下，則成形不困難，而較佳。

【0024】 在本發明的聚醯胺樹脂組成物中，為了調節分子量，可添加公知的封端劑。作為封端劑，較佳為單羧酸。另外，可列舉鄰苯二甲酸酐等酸酐、單異氰酸酯、單酸鹵化物、單酯類、單醇類等。

【0025】 作為可用作封端劑的單羧酸，只要是與胺基具有反應性者則並無特別限制，例如可列舉：乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、辛酸、月桂酸、十三烷酸、十四烷酸、棕櫚酸、硬脂酸、三甲基乙酸、異丁基酸等脂肪族單羧酸、環己烷羧酸等脂環式單羧酸、苯甲酸、甲苯酸、α-萘羧酸、β-萘羧酸、甲基萘羧酸、苯乙酸等芳香族單羧酸等。在本發明中，可使用一種以上的該些單羧酸。

【0026】 在不妨礙本發明效果的範圍內，可根據用途在本發明的聚醯胺樹脂組成物中調配其他添加劑。該些添加劑可在聚醯胺縮聚時添加，或者藉由與聚醯胺樹脂組成物熔融混合來調配。熔融混合時可使用擠出機進行熔融混合。

【0027】 進而，亦可藉由將包含該些添加劑的母粒（master chip）進行顆粒混合（chip blend），或者與聚醯胺樹脂組成物的料粒物理混合後，供於紡絲、擠出成形、射出成形等成形來進行調配。

【0028】 作為此種添加劑的例子，例如可列舉：抗氧化劑或耐熱穩定劑（受阻酚系、氫醌系、亞磷酸鹽系及該些的取代體、鹵化銅、碘化合物等）、耐候劑（二苯甲酮系、受阻胺系等）、脫模劑及潤滑劑（脂肪族醇、脂肪族醯胺等）、顏料（氧化鈦、碳黑等）、染料（苯胺黑（nigrosine）、苯胺黑（aniline black）等）、結晶成核劑（滑石、二氧化矽、高嶺土、黏土等）、抗靜電劑（聚醚醯胺系抗靜電劑、聚醚酯醯胺系抗靜電劑等）、阻燃劑（三聚氰胺氰脲酸酯、氫氧化鎂等）、填充劑（石墨、硫酸鋇、硫酸鎂、碳酸鈣、碳酸鎂等）、其他聚合物（其他聚醯胺、聚乙烯、聚丙烯、聚酯、聚碳酸酯等）。

【0029】 本發明中聚醯胺的縮聚方法並無特別限定，但示出用於獲得本發明的聚醯胺樹脂組成物的較佳的製造方法。

【0030】 聚醯胺的縮聚方法一般有連續聚合法及間歇聚合法，任何一種方法均可生產。關於藉由間歇聚合法的聚醯胺的縮聚方法，以聚五亞甲基癸二醯胺為例，示出製造方法的概要。

【0031】 調製癸二酸與 1,5-二胺基戊烷的等莫耳鹽（Mole salt）的水溶液，在耐壓容器中藉由加熱進行濃縮（濃縮步驟）。所述等莫耳鹽水溶液的水分率若考慮操作或計量的情況進行調整即可，較佳為 10%～60%，進而佳為 10%～50%。濃縮亦可暫時在與縮聚裝置不同的裝置中設為任意的水分率，此時的濃縮後水分率較佳為 10%～30%，進而佳為 10%～20%。

【0032】 在濃縮後的等莫耳鹽水溶液中以成為目標胺基末端基

量的方式追加添加 1,5-二胺基戊烷。1,5-二胺基戊烷的追加添加可在濃縮前進行，但為了抑制濃縮中的蒸發量，較佳為在濃縮後進行添加。

【0033】 濃縮後的等莫耳鹽水溶液進行密閉加熱直至達到目標壓力（升壓步驟）。容器內的壓力最大較佳為 1.0 MPa 以上，更佳為 1.3 MPa（絕對壓力）以上，進而佳為 1.7 MPa 以上。若所述最大壓力為 1.0 MPa 以上，則可降低 1,5-二胺基戊烷的蒸發。所述最大壓力的上限並無特別限定，但考慮縮聚裝置的耐壓等，較佳為 3.0 MPa 以下，進而佳為 2.0 MPa 以下。

【0034】 在維持所述壓力的同時，蒸餾除去水分直至容器的內溫達到 240℃～250℃之後（制壓步驟），進而一邊繼續加熱一邊將容器內壓逐漸放壓至 0.1 MPa（大氣壓）（放壓步驟）。放壓開始的溫度若為 240℃以上，則在放壓步驟中內液不會固化，而可縮聚，另外，若為 250℃以下，則可抑制聚合物的熱老化。

【0035】 在放壓步驟之後，為了進行縮聚，有使容器內壓在大氣壓的狀態下流通惰性氣體來除去縮合水的方法（常壓聚合）、及使容器內壓減壓的方法（減壓聚合）。使容器內減壓時，聚合物中的水分迅速氣化，由於發泡，聚合物附著在罐壁上，被罐壁加熱而熱老化。該熱老化物再次混入聚合物液中，從而產生微凝膠。因此，本發明中較佳為進行常壓聚合。作為惰性氣體，可列舉氨氣、氬氣、氮氣等，其中，就成本方面而言，較佳使用氮氣。

【0036】 本發明中，為了獲得高胺基末端基量的聚醯胺樹脂組成

物，追加添加 1,5-二胺基戊烷。此處，聚合中的二胺成分與癸二酸的莫耳平衡被破壞，聚合速度變慢，縮聚需要長時間。使流通的惰性氣體的量為每 1 kg 聚合物 0.3 L/分鐘以上，將與氣相部分的縮合水未反應的 1,5-二胺基戊烷效率良好地排出至聚合容器外，藉此可縮短縮聚的時間。另外，亦可抑制聚合物的熱老化。惰性氣體的流通量較佳為 0.5 L/分鐘～1.0 L/分鐘。

【0037】 用於進行縮聚直至目標聚合度的常壓聚合的反應時間較佳為 20 分鐘～50 分鐘，進而佳為 20 分鐘～40 分鐘。

【0038】 另外，常壓聚合容器內的最高溫度較佳設為 240℃～250℃。藉由將所述最高溫度設為該範圍，即使實施長時間的常壓聚合亦可抑制熱老化，而能夠降低聚合物的色調惡化或微凝膠的產生。所述最高溫度更佳為 245℃～250℃。若所述最高溫度為240℃以上，則聚合物的熔融黏度不會過度上升，可良好地保持於容器內的流動性。另外，若所述最高溫度為 250℃以下，則可抑制熱老化引起的聚合物的色調惡化或微凝膠的產生。

【0039】 包含 1,6-二胺基己烷及癸二酸的聚六亞甲基癸二醯胺時的較佳的聚合條件與所述聚五亞甲基癸二醯胺的較佳的縮聚方法相同。

【0040】 在包含 1,4-二胺基丁烷及癸二酸的聚四亞甲基癸二醯胺的情況下，聚醯胺樹脂組成物的熔點變高，因此常壓聚合的容器內的最高溫度較佳為 250℃～260℃，更佳為 255℃～260℃。若所述最高溫度為 250℃以上，則聚合物的熔融黏度不會過度上升，可

良好地保持於容器內的流動性。另外，若所述最高溫度為 260℃以下，則亦可抑制聚合物的色調惡化。

【0041】 如此獲得的聚醯胺樹脂組成物較佳為自容器中以條狀擠出、切割，製成料粒。藉由對該料粒進行固相聚合，亦能夠使分子量上升。在固相聚合中，在 100℃～熔點的溫度範圍內，藉由在真空中或惰性氣體中加熱，可進行更高分子量化。

[實施例]

【0042】 以下示出實施例，對本發明進行更具體地說明，但本發明並不限於該些實施例的記載。

【0043】 [相對黏度（ηr）]

將試樣 0.25 g 以相對於濃度 98 重量%的硫酸 100 ml 為 1 g 的方式進行溶解，使用奧式黏度計測定 25℃下的流下時間（T1）。繼而，測定僅濃度 98 重量%的硫酸的流下時間（T2）。將 T1 相對於 T2 的比，即 T1/T2 作為硫酸相對黏度。

【0044】 [胺基末端基量]

將試樣 1 g 在 30℃下振盪溶解於 50 mL 的苯酚/乙醇混合溶液（苯酚/乙醇=80/20）中，製成溶液，將該溶液利用 0.02 N 的鹽酸進行中和滴定，求出所需的 0.02 N 鹽酸量。另外，僅將所述苯酚/乙醇混合溶媒（與所述相同量）利用 0.02 N 的鹽酸進行中和滴定，求出所需的 0.02 N 鹽酸的量。然後，根據其差求出每 1 kg 試樣的胺基量。

【0045】 [羧基末端基量]

精確秤量試樣 0.5 g，加入苄醇 20 ml，在 195℃的溫度下溶解後，以酚酞為指示劑，使用 0.02N 的氫氧化鉀的乙醇溶液，在 195℃的狀態下進行滴定，求出羧基末端基量（mol/ton）。

【0046】 [黃化度 YI]

使用須賀（Suga）試驗機（股）製造的彩色計算機測定了料粒的 YI 值。該測定方法按照日本工業標準（Japanese Industrial Standards，JIS）K7373（2006）（塑膠的光學特性試驗方法：黃色度）進行測定。

【0047】 [微凝膠個數]

將料粒 240 g 在熔點+40℃下熔融，利用網眼 5 μm、過濾面積 3.1 cm^2 的過濾器過濾 1 小時，捕獲微凝膠（1.3 g/cm^2·分鐘）。對取出的過濾器加入 20 ml 的苯酚、乙醇混合液（苯酚 83.5%、片山化學工業股份有限公司製造），並在常溫下用 1 晝夜，溶解在過濾器內固化的聚合物，取出微凝膠。利用膜過濾器（Membrane Filter）（網眼 0.45 μm）減壓過濾包含該微凝膠的溶劑。此處，膜過濾器的過濾面積為 960 mm^2，計算出存在於過濾面積 4 mm^2 中的聚乙醯胺（polycaproamide）樹脂組成物 1 g 中所包含的微凝膠（960 mm^2/240 g）。對過濾後的樣品進行螢光顯微鏡（200 倍）觀察，將代表性的視場取入數位圖像（視場 0.04 mm^2）。使用圖像分析器（Win ROOF、三谷商事（股）製造），自動計數所述數字圖像中的亮點的個數及各亮點的長徑。將對長徑為 1 μm 以上且 10 μm 以下的亮點進行 5 個視場觀察的總數再設為 20 倍，作為每過

濾面積 4 mm^2（聚乙醯胺系製絲材料 1 g）的微凝膠的個數。

【0048】 [斷絲次數]

求出每 100 kg 產量的斷絲次數，斷絲頻率利用次/100 kg 表示。關於斷絲次數與操作性良否的判斷基準，0 次～1 次/100 kg 以下：生產性良好；2 次～5 次/100 kg：操作性差，但生產能夠藉由製絲條件的適當化進行生產；6 次/100 kg 以上：操作性差，不耐受生產。

【0049】 [染色性]

A.筒狀編織物的製作

利用筒狀編織機將度目調整為 50 來進行製作。在纖維的公量纖度低的情況下，以向筒狀編織機供給的纖維的總纖度成為 50 dtex～100 dtex 的方式適當合絲，在總纖度超過 100 dtex 的情況下，對筒狀編織機的給絲以 1 根來進行，如同前述將度目調整為 50 來進行製作。

【0050】 B.筒狀編織物的精煉

對於所述 A 中獲得的筒狀編織物，準備相對於編織物 1 g 為 100 ml 的非離子界面活性劑（第一工業製藥（股）製造、諾根（Noigen））2 g/l 水溶液，在 60℃下清洗 30 分鐘後，利用流水水洗 20 分鐘，利用脫水機進行脫水、風乾。

【0051】 C.筒狀編織物的染色

使用以下的染料及染色助劑對所述 A、B 中獲得的筒狀編織物進行染色。

酸性染料：依利尼爾藍（Erionyl Blue）A-R 2.0 質量%

染色助劑：乙酸 1.5%

在包含酸性染料、染色助劑的染色浴中在常壓、98℃的設定下染色 45 分鐘，然後利用流水水洗 20 分鐘，利用脫水機進行脫水、風乾。

【0052】 D.發色性

關於所述 C 中獲得的染色後的筒狀編織物的發色性，按以下 3 個等級進行評價。

S：整體均勻地著色為中色（淡～濃色）～濃色

A：整體均勻地著色為淡色～中色（淡～濃色）

B：整體均勻地著色為淡色。

【0053】 參考例 1（離胺酸脫羧酶的調整）

E.coli JM109 株的培養如下進行。首先，將該菌株在 LB 培養基 5 ml 中接種 1 白金耳，在 30℃下振盪 24 小時進行預培養。其次，將 LB 培養基 50 ml 放入 500 ml 三角燒瓶中，預先在 115℃下蒸汽滅菌 10 分鐘。在該培養基中繼續植入預培養的所述菌株，在振幅 30 cm、180 rpm 的條件下，一邊利用 1 N 鹽酸水溶液將 pH 調整至 6.0，一邊培養 24 小時。收集如此獲得的菌體，並藉由超音波破碎及離心分離來製備無細胞提取液。該些離胺酸脫羧酶活性的測定按照常規方法進行（左右田健次、味園春雄、生物化學實驗講座，vol.11 上，P.179-191（1976））。

【0054】 在將離胺酸設為基質的情況下，可能會引起被認為是本

來的主要途徑的離胺酸單加氧酶、離胺酸氧化酶、及離胺酸變位酶所致的轉換，因此，為了阻斷該反應體系，在 75℃下加熱 E.coli JM109 株的無細胞提取液 5 分鐘。進而，利用 40%飽和及 55%飽和硫酸銨來分離該無細胞提取液。使用如此獲得的粗精製離胺酸脫羧酶溶液，由離胺酸生成 1,5-戊二胺。

【0055】 參考例 2（1,5-二胺基戊烷的製造）

將以成為 50 mM 離胺酸鹽酸鹽（和光純藥工業（股）製造）、0.1 mM 吡哆醛磷酸（和光純藥工業（股）製造）、40 mg/L-粗精製離胺酸脫羧酶（參考例 1 中製備）的方式製備的水溶液 1000 ml 一邊利用 0.1 N 鹽酸水溶液將 pH 維持在 5.5～6.5，一邊在 45℃下反應 48 小時，獲得 1,5-二胺基戊烷鹽酸鹽。藉由在該水溶液中添加氫氧化鈉，而將 1,5-二胺基戊烷鹽酸鹽轉換為 1,5-二胺基戊烷，利用氯仿提取，減壓蒸餾（1066.58 Pa、70℃），藉此獲得 1,5-二胺基戊烷。

【0056】 參考例 3（1,5-二胺基戊烷-癸二酸鹽的 40 重量%水溶液的製備）

在將參考例 2 中製造的 1,5-二胺基戊烷利用離子交換水稀釋後的水溶液浸泡在冰浴中進行攪拌時，每次少量添加與 1,5-二胺基戊烷等莫耳量的癸二酸（（股）卡庫（CaHC）製造），在中和點附近利用 40℃的水浴加溫，將內溫設為 33℃，調製 1,5-二胺基戊烷-癸二酸的等莫耳鹽的 40 重量%水溶液。以相同方法調製 1,6-二胺基己烷-癸二酸的等莫耳鹽的 40 重量%水溶液、及 1,4-二胺基

丁烷-癸二酸的等莫耳鹽的 40 重量%水溶液。

【0057】 實施例 1

將參考例 3 中獲得的 1,5-二胺基戊烷-癸二酸的 40 重量%水溶液 300 kg 裝入帶有夾套的高壓釜中，將容器內充分進行氮氣置換後加熱，一邊將容器內溫度制壓在 200℃，將容器內壓力制壓在 0.2 MPa（表壓），一邊進行濃縮直至水溶液中的水分率為 15 重量%（濃縮步驟）。容器內的水溶液濃度由餾出水量判斷。濃縮結束後，相對於 1,5-二胺基戊烷-癸二酸的等莫耳鹽追加添加 0.013 莫耳的參考例 2 中獲得的 1,5-二胺基戊烷，以達到目標胺基末端基量，然後移液到裝備有攪拌機與載熱體套管的高壓釜中，將載熱體溫度加熱至 290℃，一邊以 30 rpm 攪拌一邊升壓至容器內壓力（表壓）達到 1.7 MPa（升壓步驟）。然後，以 1.7 MPa 對容器內壓力（表壓）進行制壓，將容器內溫度維持至 245℃（制壓步驟）。然後，花費 50 分鐘放壓至大氣壓（放壓步驟）。調節加熱溫度以使常壓聚合結束時的內溫為 245℃以上且小於 250℃，同時使氮氣以每 1 kg 聚合物 0.5 L/分鐘（50 L/分鐘）流通，吹送 30 分鐘，使聚合度上升（常壓步驟）。然後，在容器內施加 0.5 MPa（絕對壓力）的氮壓，將藉由縮聚獲得的聚醯胺樹脂組成物擠出為直徑約 3 mm 的條狀，切割成長度約 4 mm，獲得 100 kg 的料粒（噴出步驟）。將所獲得的聚醯胺樹脂組成物的結果示於表 1。

【0058】 將獲得的聚醯胺樹脂組成物以水分率成為 0.03 重量%以下的方式進行乾燥後，在紡絲溫度 280℃下，由具有 24 個模口噴

出孔的紡絲模口（孔徑 0.2 mm，孔伸長率 0.7 mm）以噴出量 28 g/分鐘進行熔融噴出。熔融噴出後，進行冷卻、給油、交織後，利用 1900 m/分鐘的導絲輥牽引，繼而延伸至 1.9 倍後，在 155℃下熱固定，以卷取速度 3500 m/分鐘獲得總纖度 22 分特，24 長絲的纖維。將 100 kg 的聚醯胺樹脂組成物紡絲時的斷絲為 0 次。

【0059】（實施例 2）

濃縮結束後，相對於 1,5-二胺基戊烷-癸二酸的等莫耳鹽追加添加 0.0014 莫耳的苯甲酸及 0.01 莫耳的 1,5-二胺基戊烷，除此之外，在表 1 的聚合條件下獲得聚醯胺樹脂組成物料粒。再者，表 1 以外的條件與實施例 1 相同。

【0060】（實施例 3）

濃縮結束後，相對於 1,5-二胺基戊烷-癸二酸的等莫耳鹽追加添加 0.0042 莫耳的苯甲酸、及 0.012 莫耳的 1,5-二胺基戊烷，除此之外，在表 1 的聚合條件下獲得聚醯胺樹脂組成物料粒。再者，表 1 以外的條件與實施例 1 相同。

【0061】（實施例 4）

濃縮結束後，相對於 1,5-二胺基戊烷-癸二酸的等莫耳鹽追加添加 0.0110 莫耳的苯甲酸、及 0.012 莫耳的 1,5-二胺基戊烷，除此之外，在表 1 的聚合條件下獲得聚醯胺樹脂組成物料粒。再者，表 1 以外的條件與實施例 1 相同。

【0062】（實施例 5）

濃縮結束後，相對於 1,5-二胺基戊烷-癸二酸的等莫耳鹽追加

添加 0.016 莫耳的 1,5-二胺基戊烷，除此之外，在表 1 的聚合條件下獲得聚醯胺樹脂組成物料粒。再者，表 1 以外的條件與實施例 1 相同。

【0063】（實施例 6）

使用 1,6-二胺基己烷-癸二酸的 40 重量%水溶液，濃縮結束後相對於 1,6-二胺基己烷-癸二酸的等莫耳鹽追加添加 0.013 莫耳的 1,6-二胺基己烷，除此之外，在表 1 的聚合條件下獲得聚醯胺樹脂組成物料粒。再者，表 1 以外的條件與實施例 1 相同。

【0064】（實施例 7）

濃縮結束後，相對於 1,6-二胺基己烷-癸二酸的等莫耳鹽追加添加 0.0042 莫耳的苯甲酸、及 0.012 莫耳的 1,6-二胺基己烷，除此之外，在表 1 的聚合條件下獲得聚醯胺樹脂組成物料粒。再者，表 1 以外的條件與實施例 6 相同。

【0065】（實施例 8）

使用 1,4-二胺基丁烷-癸二酸的 40 重量%水溶液，濃縮結束後相對於 1,4-二胺基丁烷-癸二酸的等莫耳鹽追加添加 0.013 莫耳的 1,4-二胺基丁烷，除此之外，在表 1 的聚合條件下獲得聚醯胺樹脂組成物料粒。再者，表 1 以外的條件與實施例 1 相同。

【0066】（實施例 9）

濃縮結束後，相對於 1,5-二胺基戊烷-癸二酸追加添加 5.0 重量%的 ε-己內醯胺，除此之外，在表 1 的聚合條件下獲得聚醯胺樹脂組成物料粒。再者，表 1 以外的條件與實施例 1 相同。

【0067】（實施例 10）

放壓步驟結束後，將容器內壓力（表壓）減少至-13 kPa 並維持（減壓聚合）25 分鐘，除此之外，在表 1 的聚合條件下獲得聚醯胺樹脂組成物顆粒。再者，表 1 以外的條件與實施例 1 相同。

【0068】 [表 1]

[表 1]

			實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10
聚合物組成	二胺成分		1,5-二胺基戊烷	1,5-二胺基戊烷	1,5-二胺基戊烷	1,5-二胺基戊烷	1,5-二胺基戊烷	1,6-二胺基己烷	1,6-二胺基己烷	1,4-二胺基丁烷	1,5-二胺基戊烷	1,5-二胺基戊烷
	聚醯胺		N510	N510	N510	N510	N510	N610	N610	N410	N510	N510
	ε-己內醯胺	重量%	-	-	-	-	-	-	-	-	5.0	-
	苯甲酸	mol/mol 鹽	-	0.0014	0.0042	0.0110	-	-	0.0042	-	-	-
聚合條件	最高罐內溫度	℃	249.2	249.1	249.0	249.3	249.5	249.6	249.6	259.9	249.5	249.3
	常壓/減壓		常壓	常壓	常壓	常壓	常壓	常壓	常壓	常壓	常壓	減壓
	氮氣流量	L/分鐘	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	-
	聚合時間	分鐘	30	27	34	38	40	30	34	25	30	25
聚合物特性	相對黏度 ηr		2.65	2.66	2.65	2.63	2.63	2.65	2.64	2.63	2.63	2.65
	胺基末端基量（a）	$\times 10^{-5}$ mol/g	8.7	7.1	6.2	5.1	9.5	8.5	6.4	8.4	8.5	8.7
	羧基末端基量（b）	$\times 10^{-5}$ mol/g	4.5	5.6	5.2	4.0	3.6	4.6	5.2	4.8	4.6	4.4
	（a）-（b）	$\times 10^{-5}$ mol/g	4.2	1.5	1.0	1.1	5.9	3.9	1.2	3.6	3.9	4.3
	黃化度 YI		-2.9	-3.1	-2.4	-1.2	-0.5	-4.8	-4.2	1.1	-3.0	7.1
	微凝膠個數	個/g	580	480	460	460	680	560	440	900	500	1500
製絲評價	斷絲次數		0	0	0	0	2	1	0	3	1	4
	染色性		S	S	A	A	S	S	A	S	S	S

【0069】（比較例 1）

濃縮結束後不添加 1,5-二胺基戊烷，除此之外，在表 2 的聚合條件下獲得聚醯胺樹脂組成物料粒。再者，表 2 以外的條件與實施例 1 相同。

【0070】（比較例 2）

濃縮結束後不添加 1,5-二胺基戊烷，除此之外，在表 2 的聚合條件下獲得聚醯胺樹脂組成物料粒。再者，表 2 以外的條件與實施例 2 相同。

【0071】（比較例 3）

濃縮結束後，相對於 1,5-二胺基戊烷-癸二酸的等莫耳鹽追加添加 0.002 莫耳的 1,5-二胺基戊烷，除此之外，在表 2 的聚合條件下獲得聚醯胺樹脂組成物料粒。再者，表 2 以外的條件與實施例 1 相同。

【0072】（比較例 4）

調節加熱溫度以使常壓結束時的容器內最高溫度成為 281℃，除此之外，在表 2 的聚合條件下獲得聚醯胺樹脂組成物料粒。再者，表 2 以外的條件與實施例 1 相同。

【0073】（比較例 5）

在實施例 6 中調節加熱溫度以使常壓結束時的容器內最高溫度為 281℃，除此之外，在表 2 的聚合條件下獲得聚醯胺樹脂組成物料粒。

【0074】（比較例 6）

在實施例 8 中調節加熱溫度以使常壓結束時的容器內最高溫度為 285℃，除此之外，在表 2 的聚合條件下獲得聚醯胺樹脂組成物料粒。

【0075】 （比較例 7）

在實施例 10 中調節加熱溫度以使減壓結束時的容器內最高溫度為 281℃，除此之外，在表 2 的聚合條件下獲得聚醯胺樹脂組成物料粒。

【0076】 [表 2]

[表 2]

			比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
聚合物組成	二胺成分		1,5-二胺基戊烷	1,5-二胺基戊烷	1,5-二胺基戊烷	1,5-二胺基戊烷	1,6-二胺基己烷	1,4-二胺基丁烷	1,5-二胺基戊烷
	聚醯胺		N510	N510	N510	N510	N610	N410	N510
	苯甲酸	mol/mol 鹽	-	0.0014	-	-	-	-	-
聚合條件	最高罐內溫度	℃	249.2	249.3	249.2	281.1	281.0	285.2	281.2
	常壓/減壓		常壓	常壓	常壓	常壓	常壓	常壓	減壓
	氮氣流量	L/分鐘	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	-
	聚合時間	分鐘	25	22	22	18	18	18	18
聚合物特性	相對黏度 ηr		2.65	2.65	2.62	2.62	2.62	2.62	2.65
	胺基末端基量（a）	$\times 10^{-5}$ mol/g	4.2	4.0	5.1	7.9	7.8	7.9	7.7
	羧基末端基量（b）	$\times 10^{-5}$ mol/g	8.8	8.0	8.6	7.4	7.3	7.6	7.3
	（a）-（b）	$\times 10^{-5}$ mol/g	-4.6	-4.0	-3.5	0.5	0.5	0.3	0.4
	黃化度 YI		-3.2	-3.5	-3.0	7.1	7.3	11.0	8.5
	微凝膠個數	個/g	420	420	560	2100	2000	2400	3000
製絲評價	斷絲次數		0	0	2	6	5	7	10
	染色性		B	B	B	S	S	S	S

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種聚醯胺樹脂組成物，包含二胺成分及癸二酸，且所述聚醯胺樹脂組成物中，胺基末端基量為 5.0×10^{-5} mol/g～10.0×10^{-5} mol/g，且自胺基末端基量減去羧基末端基量而得的值為 1.0×10^{-5} mol/g～6.5×10^{-5} mol/g。

【請求項2】 如請求項 1 所述的聚醯胺樹脂組成物，其中，聚醯胺樹脂組成物的料粒的黃化度 YI 為 6.0 以下。

【請求項3】 如請求項 1 或請求項 2 所述的聚醯胺樹脂組成物，其中，聚醯胺樹脂組成物中的長徑 1 μm～10 μm 的微凝膠個數為 1000 個/g 以下。

【請求項4】 如請求項 1 或請求項 2 所述的聚醯胺樹脂組成物，其中，二胺成分為 1,4-二胺基丁烷、1,5-二胺基戊烷、1,6-二胺基己烷中的任一種。

【請求項5】 一種纖維，包含如請求項 1、請求項 3、請求項 4 中任一項所述的聚醯胺樹脂組成物。