(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 120265682 A
(43)申请公布日 2025.07.04

(21)申请号 202380082272.8
(22)申请日 2023.11.16
(30)优先权数据
2022-191333 2022.11.30 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.05.28
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/041252 2023.11.16
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/116869 JA 2024.06.06
(71)申请人 东丽株式会社
地址 日本东京中央区日本桥室町2丁目1番1号(邮递区号:1038666)
(72)发明人 佐伯昂太郎
(74)专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205
专利代理师 王蕊 余娜
(51)Int.Cl.
*C08G 69/14*(2006.01)
*C08G 69/16*(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

尼龙6树脂及其制造方法

(57)摘要

本发明提供一种自化学再循环中获得的尼龙6树脂及其制造方法,所述尼龙6树脂与利用原始型的ε-己内酰胺制造的尼龙6树脂相比较色调同等。本发明的尼龙6树脂包含化学再循环后的尼龙6,在$^{1}$H NMR下,在6.5 ppm以上且13.0 ppm以下的区域包含1质量%以下的尼龙6以外的波峰。

CN 120265682 A

1.一种尼龙6树脂,包含化学再循环后的尼龙6,在$^{1}$H核磁共振下,在6.5 ppm以上且13.0 ppm以下的区域包含1质量%以下的尼龙6以外的波峰。

2.根据权利要求1所述的尼龙6树脂,包含在$^{1}$H核磁共振下在6.5 ppm以上且13.0 ppm以下的区域具有波峰的尼龙6以外的物质,所述物质具有苯环结构。

3.一种尼龙6树脂的制造方法,为如权利要求1或2所述的尼龙6树脂的制造方法,包括将作为原料的尼龙6回收制品解聚而回收ε-己内酰胺并将所述ε-己内酰胺精制并聚合的情况,所述尼龙6回收制品中的聚酯树脂的比率为5质量%以下。

# 尼龙6树脂及其制造方法

## 技术领域

[0001] 本发明涉及一种包含化学再循环后的尼龙6的树脂及其制造方法。

## 背景技术

[0002] 聚酰胺是在纤维制品或树脂制品等衣料或工业用途中广泛使用的原材料,由于对以可持续发展目标(Sustainable Development Goals,SDGS)为代表的可持续发展的关注度提高,正推进基于再循环的再利用。作为将聚酰胺再循环的方法,已知有热再循环法、材料再循环法、化学再循环法。其中,化学再循环法是将聚酰胺树脂分解成原料单体后回收,作为聚合物的原料可再利用,因此在产业上是有用的再循环方法。

[0003] 在聚酰胺中,尼龙6即使是利用源自石油原料的ε-己内酰胺进行制造时,由于其聚合反应是平衡反应,因此一般来说也具有在聚合后除去单体/寡聚物成分的萃取工序。在工业上,为了降低原料损耗及减轻排水负荷,一般来说将所回收的单体/寡聚物成分解聚后再利用,在可有效利用所述回收/再利用循环的方面,尼龙6与其他聚酰胺相比具有优势。

[0004] 例如,在专利文献1中记载了将防尘衣化学再循环的再循环方法,在专利文献2中记载了将尼龙6纤维制衣料制品化学再循环的再循环方法。本方法中记载了,假设自制品设计的阶段进行化学再循环,通过使制品中的各原材料以尼龙6为主,可最小限度地防止例如聚氨基甲酸酯或聚酯等其他树脂的杂质的混合,因此可获得纯度高的单体原料。

[0005] 另外,在专利文献3中,作为将尼龙6的衣料制品再循环的方法,记载了如下方法:通过将拨水剂以及氧化钛的含量限制在一定量以下,在解聚时可在避免设备故障的情况下回收作为单体的ε-己内酰胺。记载了,通过管制阻碍将尼龙制品还原为作为原料的ε-己内酰胺的解聚工序的物质的混率,可不堵塞馏出管线地进行解聚。

[0006] 进而,在专利文献4中记载了如下方法:通过自包含一种以上的树脂成分作为杂质的尼龙6制品进行在碱水溶液中加热的预处理来进行再循环。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本专利特开平7-331514号公报

[0010] 专利文献2:日本专利特开平7-310205号公报

[0011] 专利文献3:日本专利特开2009-227960号公报

[0012] 专利文献4:日本专利特开2008-179816号公报

## 发明内容

[0013] 发明所要解决的问题

[0014] 然而,在专利文献1、专利文献2的方法中,由于设为限制了尼龙6以外的树脂或构件的使用的设计,因此通过化学再循环而获得的ε-己内酰胺的品质的纯度虽然变高,但除了原本可适用的制品受到限定之外,也需要进行回收以使得不与其他制品混合,而成为极其限定性的化学再循环。进而,无法适用于已存在于市场中的一般的尼龙6制品的化学再循

环。

[0015] 另外,在专利文献3的方法中,着眼于阻碍尼龙6制品的解聚的物质,通过限制这些的比率,ε-己内酰胺的品质的纯度变高。但是,除了需要筛选不含尼龙6以外的树脂的制品之外,制品中的拨水剂或氧化钛的含量必须进行化学分析才能定量,因此适用于一般的尼龙6制品是不现实的,而且在工业上用途也极其受限。

[0016] 进而,在专利文献4的方法中,可化学性地去除会降低解聚后的ε-己内酰胺的品质的尼龙6以外的树脂。但是,除了需要通过高温对高浓度的碱进行处理之外,也需要将所溶出的其他构件作为废液进行排水,对排水处理工序带来大的负荷,因此难以扩大数量,难以适用于产业用途。

[0017] 因此,本发明的课题在于提供一种在工业上将已大量存在于市场中的尼龙6制品化学再循环时与利用未通过再循环获得的ε-己内酰胺制造的尼龙制品相比较色调同等的再生尼龙6树脂及其制造方法。

[0018] 解决问题的技术手段

[0019] 本发明为实现所述目的而采用以下的结构。

[0020] (1)一种尼龙6树脂,包含化学再循环后的尼龙6,在$^{1}$H核磁共振(Nuclear Magnetic Resonance,NMR)下,在6.5 ppm以上且13.0 ppm以下的区域包含1质量%以下的尼龙6以外的波峰。

[0021] (2)根据所述(1)所述的尼龙6树脂,包含在$^{1}$H NMR下在6.5 ppm以上且13.0 ppm以下的区域具有波峰的尼龙6以外的物质,所述物质具有苯环结构。

[0022] (3)一种尼龙6树脂的制造方法,为根据所述(1)或(2)所述的尼龙6树脂的制造方法,包括将作为原料的尼龙6回收制品解聚而回收ε-己内酰胺并将所述ε-己内酰胺精制并聚合的情况,所述尼龙6回收制品中的聚酯树脂的比率为5质量%以下。

[0023] 发明的效果

[0024] 通过本发明,可提供一种具有与未进行化学再循环的所谓的原始型的尼龙6树脂同等的色调的化学再循环后的尼龙6树脂。

## 具体实施方式

[0025] 以下,对本发明进行详细的说明。

[0026] 此外,在本说明书中,“质量”与“重量”为相同含义。

[0027] 本发明的尼龙6树脂包含化学再循环后的尼龙6,在$^{1}$H NMR下,在6.5 ppm以上且13.0 ppm以下的区域包含1质量%以下的尼龙6以外的波峰。本发明的尼龙6树脂优选为95质量%以上为尼龙6,更优选为97质量%以上为尼龙6,进而优选为99质量%以上为尼龙6。

[0028] 本发明的尼龙6树脂适当的是以98%硫酸溶液的相对粘度计而处于2.0～4.0的范围内。在不阻碍本发明的目的的程度下,所述尼龙6树脂中也可含有氧化钛、耐热剂等添加剂。

[0029] 本发明的尼龙6树脂在$^{1}$H NMR下,在6.5 ppm以上且13.0 ppm以下的区域包含1质量%以下的尼龙6以外的波峰。所述尼龙6以外的波峰更优选为0.7质量%以下,进而优选为0.5质量%以下,另一方面,关于下限,优选为包含0.1质量%以上。即,在$^{1}$H NMR下,在6.5 ppm以上且13.0 ppm以下的区域,尼龙6以外的波峰优选为在0.1质量%以上且1质量%以下的范

围内包含。$^{1}$H NMR下的6.5 ppm以上且13.0 ppm以下的区域是可确认对树脂色调造成影响的多重键或与芳香族键结的氢原子的波峰,若所述区域中所包含的波峰为1质量%以下,则可获得良好的色调的尼龙6树脂。作为在所述区域的波峰中可确认的尼龙6以外的物质,可列举具有苯环结构的物质,特别理想的是对包含苯环结构的物质的含量进行控制。若大量含有苯环结构,则有所获得的尼龙6树脂的色调恶化的担忧。作为具有苯环结构的物质,例如可列举对苯二甲酸。

[0030] 本发明中的$^{1}$H NMR可通过任何方法测定。例如,使氘化六氟异丙醇(Hexafluoroisopropanol,HFIP)(含有四甲基硅烷(Tetramethylsilane,TMS))溶解于树脂颗粒中,对$^{1}$H NMR进行测定。只要为使尼龙6溶解的溶媒,则也可使用其他氘化溶媒。根据归属于各个成分的波峰来计算积分比,并算出成分量。本发明中的尼龙6以外的成分量是根据8 ppm～8.5 ppm的对苯二甲酸来源的4H波峰面积以及3 ppm～3.5 ppm的尼龙6来源的2H波峰面积比而算出。只要为不与其他波峰发生干涉并且可识别的波峰,则并不限定于所述波峰。

[0031] 对制造本发明的尼龙6树脂的方法进行说明。

[0032] 本发明的尼龙6树脂的制造方法包括将尼龙6回收制品解聚而回收ε-己内酰胺并将所述ε-己内酰胺精制并聚合的情况,将所述尼龙6回收制品中的聚酯树脂的比率设为5质量%以下。所谓尼龙6回收制品,是用前废料和/或用后废料。各废料并非以下限定者,例如用前废料为制丝工序的冲刷废料、断丝废料、挤出废料,用后废料为回收衣料制品、渔网、绳索等。

[0033] 本发明中进行的解聚可为任何方法。尼龙6回收制品通过加热进行熔融而解聚。此时,可使用催化剂,既可在水不存在下(干式)也可在水存在下(湿式)实施。

[0034] 解聚时的压力可为减压、常压、加压中的任一种。解聚温度优选为100℃至400℃,更优选为200℃至350℃,进而优选为220℃至300℃。若温度过低,则尼龙6回收制品不会熔融,且解聚速度变慢。若温度过高,则会发生尼龙6的单体(即ε-己内酰胺)分解,导致所回收的ε-己内酰胺的纯度降低。

[0035] 在使用催化剂的情况下,使用酸催化剂或者碱催化剂等。作为酸催化剂,可列举:磷酸、硼酸、硫酸、有机酸、有机磺酸、固体酸及这些的盐。另外,作为碱催化剂,可列举:碱性氢氧化物、碱性盐、碱土类氢氧化物、碱土类盐、有机碱、固体碱等。优选为可列举:磷酸、硼酸、有机酸、碱性氢氧化物、碱性盐等。进而优选为可列举:磷酸、磷酸钠、磷酸钾、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾等。

[0036] 相对于尼龙6回收制品,催化剂量优选为以0.01质量%至50质量%使用。更优选为0.01质量%至20质量%,进而优选为0.5质量%至10质量%。若催化剂量过少则反应速度变慢,若催化剂量过多则副反应增多,且催化剂成本增加,经济上不利。

[0037] 在湿式解聚的情况下,相对于尼龙6回收制品,水的量优选为0.1质量倍至50质量倍。更优选为0.5质量倍至20质量倍,进而优选为1质量倍至10质量倍。若水的量过少则反应速度变慢,若水的量过多则所回收的ε-己内酰胺的水溶液的浓度降低。

[0038] 解聚的尼龙6回收制品中理想的是聚氨基甲酸酯或聚酯等其他树脂成分少。相对于尼龙6回收制品,尼龙6以外的树脂成分优选为5质量%以下,进而优选为3质量%以下,下限优选为1质量%以上。若通过解聚对附着、附属有其他树脂的状态下的尼龙6回收制品进行分

解,则有如下担忧:回收的ε-己内酰胺的纯度降低,同时会导致解聚时熔融原料的粘度上升或催化剂失活而ε-己内酰胺的回收率降低。特别是若包含作为聚酯树脂的代表的聚对苯二甲酸乙二酯,则解聚时副产生的对苯二甲酸升华而解聚设备的配管堵塞等在再循环装置的运转操作中也有可能发生问题,因此本发明中将尼龙6回收制品中的聚酯树脂的比率设为5质量%以下。聚酯树脂的比率优选为3质量%以下,而且优选为1质量%以上。即,聚酯树脂的比率优选为设为1质量%以上且5质量%以下。

[0039] 为了将聚酯树脂等其他树脂成分的含量控制在5质量%以下,例如可列举:物理除去包含其他树脂成分的零件的方法、将其他树脂成分溶解于良溶媒中进行化学分离并除去的方法等。

[0040] 本发明中进行的ε-己内酰胺的回收方法并无特别限定,可为任何方法。例如,在进行干式解聚的情况下,通过减压蒸馏将所生成的ε-己内酰胺自解聚反应装置中馏出,并进行回收。也可在解聚反应结束后通过减压蒸馏提取ε-己内酰胺。也可在解聚反应进行的同时连续提取。另外,在进行湿式解聚的情况下,将所生成的ε-己内酰胺与水一起自解聚反应装置中馏出,回收ε-己内酰胺水溶液。也可在解聚反应结束后通过减压蒸馏提取ε-己内酰胺。也可在解聚反应进行的同时连续提取。

[0041] 作为所回收的ε-己内酰胺的精制方法,例如可列举:对所回收的ε-己内酰胺进行精密蒸馏的方法、添加微量的氢氧化钠进行减压蒸馏的方法、进行活性碳处理的方法、进行离子交换处理的方法、进行再结晶的方法等,可组合这些精制方法。

[0042] 关于通过本发明中进行的解聚而获得的ε-己内酰胺的着色程度,将ε-己内酰胺50质量%水溶液放入至10 mm长的石英池中,使用分光光度计测定波长290 nm下的以水为基准的透过率。一般来说,透过率越高,着色程度越低。若ε-己内酰胺的着色程度低,则可降低尼龙6树脂的色调。ε-己内酰胺50质量%水溶液的透过率优选为30%以上,进而优选为50%以上。透过率越高越优选,因此上限并无特别限定。

[0043] 本发明中进行的聚合可为任何方法。例如向不锈钢制高压釜(聚合反应装置)中投入进行回收且精制后的ε-己内酰胺的浓度80质量%～95质量%水溶液,将聚合反应装置内进行氮气密封后,以1小时～3小时进行升温直至聚合反应装置的内压达到0.8 MPa～1.2 MPa,在维持所述压力的状态下,在240℃～260℃下进行1小时～2小时聚合反应。其后,释放聚合反应装置内的压力,在氮气流下进而聚合1小时～2小时,之后将所获得的聚合物呈股线状挤出,进行冷却/切割,而获得颗粒。继而,将所获得的颗粒移至包括相对于颗粒量而为5倍量～20倍量的热水的常压容器中,在水温90℃～100℃下滞留12小时～24小时,萃取未反应的单体或寡聚物成分后,进行脱水处理。

[0044] 实施例

[0045] 以下,列举实施例来更具体地说明本发明。

[0046] 〔测定方法〕

[0047] ＜透过率＞

[0048] 将所获得的ε-己内酰胺以及精制水混合,获得ε-己内酰胺50质量%水溶液,放入至10 mm长的石英池中,使用分光光度计测定波长290 nm下的以水为基准的透过率,并以色调表示。

[0049] ＜色调黄色指数(yellowness index,YI)＞

[0050] 使用须贺试验机(股)制造的彩色计算机对树脂颗粒的YI值进行测定。所述测定方法按照日本工业标准(Japanese Industrial Standards,JIS)规格K7105(塑料的光学特性试验方法)进行测定。

[0051] ＜尼龙6以外的波峰的成分量＞

[0052] 使树脂颗粒1 mg溶解于氘化HFIP 0.4 mL中,使用日本电子(股)制造的ECA-400测定$^{1}$H NMR。根据归属于各成分的波峰,算出6.5 ppm以上且13.0 ppm以下的区域的尼龙6以外的物质的成分量。

[0053] (实施例1)

[0054] 在包含聚酯树脂21 g的尼龙6回收制品420 g中,将包含作为解聚催化剂的磷酸的75质量%磷酸水溶液16.8 g装入至解聚装置中,在氮气环境下加热至260℃。

[0055] 停止氮气,以导入速度500 g/小时向解聚装置吹入过热水蒸气,开始反应,在260℃下反应10小时,对自解聚装置连续馏出的包含ε-己内酰胺的水蒸气回收并加以冷却,从而获得ε-己内酰胺水溶液。

[0056] 针对所获得的ε-己内酰胺水溶液,在约70℃、3.3 kPa的减压条件下通过蒸发器蒸馏除去水分并加以浓缩后,移液至1000 ml的霍本烧瓶(Houben flask)中。

[0057] 向其中添加40质量%的氢氧化钠水溶液5.3 g,在约100℃、3.3 kPa的减压条件下进一步浓缩。继而,在约160℃、0.7 kPa的减压条件下,对ε-己内酰胺进行减压蒸馏,从而获得精制ε-己内酰胺335 g。ε-己内酰胺50质量%水溶液的透过率为37%。

[0058] 向所述ε-己内酰胺中添加水,制备90质量%ε-己内酰胺水溶液,放入至聚合罐中,在密闭状态下进行搅拌,同时进行加热,当罐内压力达到1 MPa时,馏出水蒸气,保持所述压力。当内液温度达到250℃时,逐渐降低罐内压力,在70分钟内达到大气压。此时的内液温度为260℃。其后,在保持内液温度为260℃的同时,使氮气在罐内气相部流动60分钟,完成聚合。

[0059] 聚合结束后,将熔融状态下的尼龙6自聚合罐底部呈肠线状挤出,水冷后,通过造球机进行裁断而制成颗粒。针对所述颗粒,利用热水萃取低分子量体的杂质,从而获得由化学再循环获得的尼龙6树脂颗粒。

[0060] 对于所获得的树脂颗粒,对在6.5 ppm以上且13.0 ppm的区域具有尼龙6以外的波峰的物质的成分量、色调YI进行测定。将结果示于表1。

[0061] (实施例2、实施例3、比较例1)

[0062] 如表1所示变更尼龙6回收制品中的聚酯树脂量,除此以外,利用与实施例1同样的方法实施。

[0063] (参考例1)

[0064] 使用原始型的ε-己内酰胺作为原料进行聚合,除此以外,利用与实施例1同样的方法实施。

[0065] [表1]

[0066] 表1

| | | | 实施例1 | 实施例2 | 实施例3 | 比较例1 | 参考例1 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 尼龙6回收制品 | 尼龙6树脂 | 质量% | 95 | 97 | 99 | 93 | - |
| | 聚酯树脂 | 质量% | 5 | 3 | 1 | 7 | - |
| 己内酰胺50质量%水溶液 | 透过率 | % | 37 | 57 | 65 | 25 | 90 |
| 尼龙6树脂颗粒 | 色调YI | - | 4.2 | 1.7 | 1.0 | 6.4 | -0.9 |
| | 尼龙6以外的成分量（$^1$H NMR积分比计算） | 质量% | 0.7 | 0.5 | 0.2 | 1.3 | - |

[0067] 根据表1,与比较例1相比,实施例1～3可获得具有与参考例1接近的色调的尼龙6树脂,所述尼龙6树脂为新生产的尼龙6树脂而非再循环后的材料。

[0068] 虽使用特定的形态详细地说明了本发明,但对于本领域技术人员来说显而易见的是,能够在不脱离本发明的意图以及范围的情况下进行各种变更及变形。此外,本申请基于2022年11月30日提出申请的日本专利申请(日本专利特愿2022-191333),其全部内容通过引用而被援用。