202428709

(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 202428709 A

(43)公開日： 中華民國 113 (2024) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：112146178 (22)申請日： 中華民國 112 (2023) 年 11 月 29 日

(51)Int. Cl.： *C08G73/10 (2006.01)* *B32B27/34 (2006.01)*

C08J11/28 (2006.01)

(30)優先權：2022/11/30 日本 2022-191333

(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：佐伯昂太郎 SAIKI, KOTARO (JP)

(74)代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：3 項 圖式數：0 共 14 頁

(54)名稱

尼龍 6 樹脂及其製造方法

(57)摘要

本發明提供一種自化學再循環中獲得的尼龍 6 樹脂及其製造方法，所述尼龍 6 樹脂與利用原始型的 ε-己內醯胺製造的尼龍 6 樹脂相比較色調同等。本發明的尼龍 6 樹脂包含化學再循環後的尼龍 6，在 ^{1}H NMR 下，在 6.5 ppm 以上且 13.0 ppm 以下的區域包含 1 質量%以下的尼龍 6 以外的波峰。

202428709

【發明摘要】

【中文發明名稱】尼龍6樹脂及其製造方法

【中文】

本發明提供一種自化學再循環中獲得的尼龍 6 樹脂及其製造方法，所述尼龍 6 樹脂與利用原始型的 ε-己內醯胺製造的尼龍 6 樹脂相比較色調同等。本發明的尼龍 6 樹脂包含化學再循環後的尼龍 6，在 ^{1}H NMR 下，在 6.5 ppm 以上且 13.0 ppm 以下的區域包含 1 質量%以下的尼龍 6 以外的波峰。

【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】尼龍6樹脂及其製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種包含化學再循環後的尼龍 6 的樹脂及其製造方法。

【先前技術】

【0002】 聚醯胺是在纖維製品或樹脂製品等衣料或工業用途中廣泛使用的素材，由於對以可持續發展目標（Sustainable Development Goals，SDGS）為代表的可持續發展的關注度提高，正推進基於再循環的再利用。作為將聚醯胺再循環的方法，已知有熱再循環法、材料再循環法、化學再循環法。其中，化學再循環法是將聚醯胺樹脂分解成原料單體後回收，作為聚合物的原料可再利用，因此在產業上是有用的再循環方法。

【0003】 在聚醯胺中，尼龍 6 即使是利用源自石油原料的 ε-己內醯胺進行製造時，由於其聚合反應是平衡反應，因此一般而言亦具有在聚合後除去單體/寡聚物成分的萃取步驟。在工業上，為了降低原料損耗及減輕排水負荷，一般而言將所回收的單體/寡聚物成分解聚後再利用，在可有效利用所述回收/再利用循環的方面，尼龍 6 與其他聚醯胺相比具有優勢。

【0004】 例如，在專利文獻 1 中記載了將防塵衣化學再循環的再

循環方法，在專利文獻 2 中記載了將尼龍 6 纖維製衣料製品化學再循環的再循環方法。本方法中記載了，假設自製品設計的階段進行化學再循環，藉由使製品中的各素材以尼龍 6 為主，可最小限度地防止例如聚胺基甲酸酯或聚酯等其他樹脂的雜質的混合，因此可獲得純度高的單體原料。

【0005】 另外，在專利文獻 3 中，作為將尼龍 6 的衣料製品再循環的方法，記載了如下方法：藉由將撥水劑以及氧化鈦的含量限制在一定量以下，在解聚時可在避免設備故障的情況下回收作為單體的 ε-己內醯胺。記載了，藉由管制阻礙將尼龍製品還原為作為原料的 ε-己內醯胺的解聚步驟的物質的混率，可不堵塞餾出管線地進行解聚。

【0006】 進而，在專利文獻 4 中記載了如下方法：藉由自包含一種以上的樹脂成分作為雜質的尼龍 6 製品進行在鹼水溶液中加熱的預處理來進行再循環。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0007】 專利文獻 1：日本專利特開平 7-331514 號公報

專利文獻 2：日本專利特開平 7-310205 號公報

專利文獻 3：日本專利特開 2009-227960 號公報

專利文獻 4：日本專利特開 2008-179816 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0008】 然而，在專利文獻 1、專利文獻 2 的方法中，由於設為限制了尼龍 6 以外的樹脂或構件的使用的設計，因此藉由化學再循環而獲得的 ε-己內醯胺的品質的純度雖然變高，但除了原本可適用的製品受到限定之外，亦需要進行回收以使得不與其他製品混合，而成為極其限定性的化學再循環。進而，無法適用於已存在於市場中的一般的尼龍 6 製品的化學再循環。

【0009】 另外，在專利文獻 3 的方法中，著眼於阻礙尼龍 6 製品的解聚的物質，藉由限制該些的比率，ε-己內醯胺的品質的純度變高。但是，除了需要篩選不含尼龍 6 以外的樹脂的製品之外，製品中的撥水劑或氧化鈦的含量必須進行化學分析才能定量，因此適用於一般的尼龍 6 製品是不現實的，而且在工業上用途亦極其受限。

【0010】 進而，在專利文獻 4 的方法中，可化學性地去除會降低解聚後的 ε-己內醯胺的品質的尼龍 6 以外的樹脂。但是，除了需要藉由高溫對高濃度的鹼進行處理之外，亦需要將所溶出的其他構件作為廢液進行排水，對排水處理步驟帶來大的負荷，因此難以擴大數量，難以適用於產業用途。

【0011】 因此，本發明的課題在於提供一種在工業上將已大量存在於市場中的尼龍 6 製品化學再循環時與利用未藉由再循環獲得的 ε-己內醯胺製造的尼龍製品相比較色調同等的再生尼龍 6 樹脂及其製造方法。

[解決課題之手段]

【0012】 本發明為達成所述目的而採用以下的結構。

（1）一種尼龍 6 樹脂，包含化學再循環後的尼龍 6，在 ^{1}H 核磁共振（Nuclear Magnetic Resonance，NMR）下，在 6.5 ppm 以上且 13.0 ppm 以下的區域包含 1 質量%以下的尼龍 6 以外的波峰。

（2）如所述（1）所述的尼龍 6 樹脂，包含在 ^{1}H NMR 下在 6.5 ppm 以上且 13.0 ppm 以下的區域具有波峰的尼龍 6 以外的物質，所述物質具有苯環結構。

（3）一種尼龍 6 樹脂的製造方法，為如所述（1）或（2）所述的尼龍 6 樹脂的製造方法，包括將作為原料的尼龍 6 回收製品解聚而回收 ε-己內醯胺並將所述 ε-己內醯胺精製並聚合的情況，所述尼龍 6 回收製品中的聚酯樹脂的比率為 5 質量%以下。

[發明的效果]

【0013】 藉由本發明，可提供一種具有與未進行化學再循環的所謂的原始型的尼龍 6 樹脂同等的色調的化學再循環後的尼龍 6 樹脂。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0014】 以下，對本發明進行詳細的說明。

再者，在本說明書中，「質量」與「重量」為相同含義。

【0015】 本發明的尼龍 6 樹脂包含化學再循環後的尼龍 6，在 ^{1}H NMR 下，在 6.5 ppm 以上且 13.0 ppm 以下的區域包含 1 質量%以下的尼龍 6 以外的波峰。本發明的尼龍 6 樹脂較佳為 95 質量%以上為尼龍 6，更佳為 97 質量%以上為尼龍 6，進而佳為 99 質量%以上為尼龍 6。

【0016】 本發明的尼龍 6 樹脂適當的是以 98%硫酸溶液的相對黏度計而處於 2.0～4.0 的範圍內。在不阻礙本發明的目的的程度下，所述尼龍 6 樹脂中亦可含有氧化鈦、耐熱劑等添加劑。

【0017】 本發明的尼龍 6 樹脂在 ^{1}H NMR 下，在 6.5 ppm 以上且 13.0 ppm 以下的區域包含 1 質量%以下的尼龍 6 以外的波峰。所述尼龍 6 以外的波峰更佳為 0.7 質量%以下，進而佳為 0.5 質量%以下，另一方面，關於下限，較佳為包含 0.1 質量%以上。即，在 ^{1}H NMR 下，在 6.5 ppm 以上且 13.0 ppm 以下的區域，尼龍 6 以外的波峰較佳為在 0.1 質量%以上且 1 質量%以下的範圍內包含。^{1}H NMR 下的 6.5 ppm 以上且 13.0 ppm 以下的區域是可確認對樹脂色調造成影響的多重鍵或與芳香族鍵結的氫原子的波峰，若所述區域中所包含的波峰為 1 質量%以下，則可獲得良好的色調的尼龍 6 樹脂。作為在所述區域的波峰中可確認的尼龍 6 以外的物質，可列舉具有苯環結構的物質，特別理想的是對包含苯環結構的物質的含量進行控制。若大量含有苯環結構，則有所獲得的尼龍 6 樹脂的色調惡化的擔憂。作為具有苯環結構的物質，例如可列舉對苯二甲酸。

【0018】 本發明中的 ^{1}H NMR 可藉由任何方法測定。例如，使氘化六氟異丙醇（Hexafluoroisopropanol，HFIP）（含有四甲基矽烷（Tetramethylsilane，TMS））溶解於樹脂顆粒中，對 ^{1}H NMR 進行測定。只要為使尼龍 6 溶解的溶媒，則亦可使用其他氘化溶媒。根據歸屬於各個成分的波峰來計算積分比，並算出成分量。本發明中的尼龍 6 以外的成分量是根據 8 ppm～8.5 ppm 的對苯二甲酸來源的 4H 波峰面積以及 3 ppm～3.5 ppm 的尼龍 6 來源的 2H 波峰面積比而算出。只要為不與其他波峰發生干涉並且可識別的波峰，則並不限定於所述波峰。

【0019】 對製造本發明的尼龍 6 樹脂的方法進行說明。

本發明的尼龍 6 樹脂的製造方法包括將尼龍 6 回收製品解聚而回收 ε-己內醯胺並將所述 ε-己內醯胺精製並聚合的情況，將所述尼龍 6 回收製品中的聚酯樹脂的比率設為 5 質量%以下。所謂尼龍 6 回收製品，是用前廢料及/或用後廢料。各廢料並非以下限定者，例如用前廢料為製絲步驟的沖刷廢料、斷絲廢料、擠出廢料，用後廢料為回收衣料製品、漁網、繩索等。

【0020】 本發明中進行的解聚可為任何方法。尼龍 6 回收製品藉由加熱進行熔融而解聚。此時，可使用觸媒，既可在水不存在下（乾式）亦可在水存在下（濕式）實施。

【0021】 解聚時的壓力可為減壓、常壓、加壓中的任一種。解聚溫度較佳為 100℃至 400℃，更佳為 200℃至 350℃，進而佳為 220℃至 300℃。若溫度過低，則尼龍 6 回收製品不會熔融，且解聚速

度變慢。若溫度過高，則會發生尼龍 6 的單體（即 ε-己內醯胺）分解，導致所回收的 ε-己內醯胺的純度降低。

【0022】 在使用觸媒的情況下，使用酸觸媒或者鹼觸媒等。作為酸觸媒，可列舉：磷酸、硼酸、硫酸、有機酸、有機磺酸、固體酸及該些的鹽。另外，作為鹼觸媒，可列舉：鹼性氫氧化物、鹼性鹽、鹼土類氫氧化物、鹼土類鹽、有機鹼、固體鹼等。較佳為可列舉：磷酸、硼酸、有機酸、鹼性氫氧化物、鹼性鹽等。進而佳為可列舉：磷酸、磷酸鈉、磷酸鉀、氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸氫鈉、碳酸氫鉀等。

【0023】 相對於尼龍 6 回收製品，觸媒量較佳為以 0.01 質量%～50 質量%使用。更佳為 0.01 質量%至 20 質量%，進而佳為 0.5 質量%至 10 質量%。若觸媒量過少則反應速度變慢，若觸媒量過多則副反應增多，且觸媒成本增加，經濟上不利。

【0024】 在濕式解聚的情況下，相對於尼龍 6 回收製品，水的量較佳為 0.1 質量倍至 50 質量倍。更佳為 0.5 質量倍至 20 質量倍，進而佳為 1 質量倍至 10 質量倍。若水的量過少則反應速度變慢，若水的量過多則所回收的 ε-己內醯胺的水溶液的濃度降低。

【0025】 解聚的尼龍 6 回收製品中理想的是聚胺基甲酸酯或聚酯等其他樹脂成分少。相對於尼龍 6 回收製品，尼龍 6 以外的樹脂成分較佳為 5 質量%以下，進而佳為 3 質量%以下，下限較佳為 1 質量%以上。若藉由解聚對附著、附屬有其他樹脂的狀態下的尼龍 6 回收製品進行分解，則有如下擔憂：回收的 ε-己內醯胺的純度降

低，同時會導致解聚時熔融原料的黏度上升或觸媒失活而 ε-己內醯胺的回收率降低。特別是若包含作為聚酯樹脂的代表的聚對苯二甲酸乙二酯，則解聚時副產生的對苯二甲酸昇華而解聚設備的配管堵塞等在再循環裝置的運轉操作中亦有可能發生問題，因此，本發明中將尼龍 6 回收製品中的聚酯樹脂的比率設為 5 質量%以下。聚酯樹脂的比率較佳為 3 質量%以下，而且較佳為 1 質量%以上。即，聚酯樹脂的比率較佳為設為 1 質量%以上且 5 質量%以下。

【0026】 為了將聚酯樹脂等其他樹脂成分的含量控制在 5 質量%以下，例如可列舉：物理除去包含其他樹脂成分的零件的方法、將其他樹脂成分溶解於良溶媒中進行化學分離並除去的方法等。

【0027】 本發明中進行的 ε-己內醯胺的回收方法並無特別限定，可為任何方法。例如，在進行乾式解聚的情況下，藉由減壓蒸餾將所生成的 ε-己內醯胺自解聚反應裝置中餾出，並進行回收。亦可在解聚反應結束後藉由減壓蒸餾提取 ε-己內醯胺。亦可在解聚反應進行的同時連續提取。另外，在進行濕式解聚的情況下，將所生成的 ε-己內醯胺與水一起自解聚反應裝置中餾出，回收 ε-己內醯胺水溶液。亦可在解聚反應結束後藉由減壓蒸餾提取 ε-己內醯胺。亦可在解聚反應進行的同時連續提取。

【0028】 作為所回收的 ε-己內醯胺的精製方法，例如可列舉：對所回收的 ε-己內醯胺進行精密蒸餾的方法、添加微量的氫氧化鈉進行減壓蒸餾的方法、進行活性碳處理的方法、進行離子交換處理的方法、進行再結晶的方法等，可組合該些精製方法。

【0029】 關於藉由本發明中進行的解聚而獲得的 ε-己內醯胺的著色程度，將 ε-己內醯胺 50 質量%水溶液放入至 10 mm 長的石英池中，使用分光光度計測定波長 290 nm 下的以水為基準的透過率。一般而言，透過率越高，著色程度越低。若 ε-己內醯胺的著色程度低，則可降低尼龍 6 樹脂的色調。ε-己內醯胺 50 質量%水溶液的透過率較佳為 30%以上，進而佳為 50%以上。透過率越高越佳，因此上限並無特別限定。

【0030】 本發明中進行的聚合可為任何方法。例如向不鏽鋼製高壓釜（聚合反應裝置）中投入進行回收且精製後的 ε-己內醯胺的濃度 80 質量%～95 質量%水溶液，將聚合反應裝置內進行氮氣密封後，以 1 小時～3 小時進行升溫直至聚合反應裝置的內壓達到 0.8 MPa～1.2 MPa，在維持所述壓力的狀態下，在 240℃～260℃下進行 1 小時～2 小時聚合反應。其後，釋放聚合反應裝置內的壓力，在氮氣流下進而聚合 1 小時～2 小時，之後將所獲得的聚合物呈股線狀擠出，進行冷卻/切割，而獲得顆粒。繼而，將所獲得的顆粒移至包括相對於顆粒量而為 5 倍量～20 倍量的熱水的常壓容器中，在水溫 90℃～100℃下滯留 12 小時～24 小時，萃取未反應的單體或寡聚物成分後，進行脫水處理。

[實施例]

【0031】 以下，列舉實施例來更具體地說明本發明。

【0032】 〔測定方法〕

＜透過率＞

將所獲得的 ε-己內醯胺以及精製水混合，獲得 ε-己內醯胺 50 質量%水溶液，放入至 10 mm 長的石英池中，使用分光光度計測定波長 290 nm 下的以水為基準的透過率，並以色調表示。

【0033】 ＜色調黃色指數（yellowness index，YI）＞

使用須賀試驗機（股）製造的彩色電腦對樹脂顆粒的 YI 值進行測定。該測定方法按照日本工業標準（Japanese Industrial Standards，JIS）規格 K7105（塑膠的光學特性試驗方法）進行測定。

【0034】 ＜尼龍 6 以外的波峰的成分量＞

使樹脂顆粒 1 mg 溶解於氘化 HFIP 0.4 mL 中，使用日本電子（股）製造的 ECA-400 測定 ^{1}H NMR。根據歸屬於各成分的波峰，算出 6.5 ppm 以上且 13.0 ppm 以下的區域的尼龍 6 以外的物質的成分量。

【0035】 （實施例 1）

在包含聚酯樹脂 21 g 的尼龍 6 回收製品 420 g 中，將包含作為解聚觸媒的磷酸的 75 質量%磷酸水溶液 16.8 g 裝入至解聚裝置中，在氮氣環境下加熱至 260℃。

停止氮氣，以導入速度 500 g/小時向解聚裝置吹入過熱水蒸氣，開始反應，在 260℃下反應 10 小時，對自解聚裝置連續餾出的包含 ε-己內醯胺的水蒸氣回收並加以冷卻，從而獲得 ε-己內醯胺水溶液。

針對所獲得的 ε-己內醯胺水溶液，在約 70℃、3.3 kPa 的減

壓條件下藉由蒸發器蒸餾除去水分並加以濃縮後，移液至 1000 ml 的霍本燒瓶（Houben flask）中。

向其中添加 40 質量%的氫氧化鈉水溶液 5.3 g，在約 100℃、3.3 kPa 的減壓條件下進一步濃縮。繼而，在約 160℃、0.7 kPa 的減壓條件下，對 ε-己內醯胺進行減壓蒸餾，從而獲得精製 ε-己內醯胺 335 g。ε-己內醯胺 50 質量%水溶液的透過率為 37%。

向所述 ε-己內醯胺中添加水，製備 90 質量%ε-己內醯胺水溶液，放入至聚合罐中，在密閉狀態下進行攪拌，同時進行加熱，當罐內壓力達到 1 MPa 時，餾出水蒸氣，保持所述壓力。當內液溫度達到 250℃時，逐漸降低罐內壓力，在 70 分鐘內達到大氣壓。此時的內液溫度為 260℃。其後，在保持內液溫度為 260℃的同時，使氮氣在罐內氣相部流動 60 分鐘，完成聚合。

聚合結束後，將熔融狀態下的尼龍 6 自聚合罐底部呈腸線狀擠出，水冷後，藉由造球機進行裁斷而製成顆粒。針對所述顆粒，利用熱水萃取低分子量體的雜質，從而獲得由化學再循環獲得的尼龍 6 樹脂顆粒。

對於所獲得的樹脂顆粒，對在 6.5 ppm 以上且 13.0 ppm 的區域具有尼龍 6 以外的波峰的物質的成分量、色調 YI 進行測定。將結果示於表 1。

【0036】（實施例 2、實施例 3、比較例 1）

如表 1 所示變更尼龍 6 回收製品中的聚酯樹脂量，除此以外，利用與實施例 1 同樣的方法實施。

【0037】（參考例 1）

使用原始型的 ε-己內醯胺作為原料進行聚合，除此以外，利用與實施例 1 同樣的方法實施。

【0038】 [表 1]

表 1

			實施例 1	實施例 2	實施例 3	比較例 1	參考例 1
尼龍 6 回收製品	尼龍 6 樹脂	質量%	95	97	99	93	-
	聚酯樹脂	質量%	5	3	1	7	-
己內醯胺 50 質量%水溶液	透過率	%	37	57	65	25	90
尼龍 6 樹脂顆粒	色調 YI	-	4.2	1.7	1.0	6.4	-0.9
	尼龍 6 以外的成分量（^{1}H NMR 積分比計算）	質量%	0.7	0.5	0.2	1.3	-

【0039】 根據表 1，與比較例 1 相比，實施例 1～實施例 3 可獲得具有與參考例 1 接近的色調的尼龍 6 樹脂，所述尼龍 6 樹脂為新生產的尼龍 6 樹脂而非再循環後的材料。

【0040】 雖使用特定的態樣詳細地說明了本發明，但對於本領域技術人員而言顯而易見的是，能夠在不脫離本發明的意圖以及範圍的情況下進行各種變更及變形。再者，本申請案基於 2022 年 11 月 30 日提出申請的日本專利申請案(日本專利特願 2022-191333)，其全部內容藉由引用而被援用。

【符號說明】

【0041】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種尼龍 6 樹脂，包含化學再循環後的尼龍 6，在 ^{1}H 核磁共振下，在 6.5 ppm 以上且 13.0 ppm 以下的區域包含 1 質量%以下的尼龍 6 以外的波峰。

【請求項2】 如請求項 1 所述的尼龍 6 樹脂，包含在 ^{1}H 核磁共振下在 6.5 ppm 以上且 13.0 ppm 以下的區域具有波峰的尼龍 6 以外的物質，所述物質具有苯環結構。

【請求項3】 一種尼龍 6 樹脂的製造方法，為如請求項 1 或 2 所述的尼龍 6 樹脂的製造方法，包括將作為原料的尼龍 6 回收製品解聚而回收 ε-己內醯胺並將所述 ε-己內醯胺精製並聚合的情況，所述尼龍 6 回收製品中的聚酯樹脂的比率為 5 質量%以下。

【發明說明書】

【中文發明名稱】尼龍6樹脂及其製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種包含化學再循環後的尼龍 6 的樹脂及其製造方法。

【先前技術】

【0002】 聚醯胺是在纖維製品或樹脂製品等衣料或工業用途中廣泛使用的素材，由於對以可持續發展目標（Sustainable Development Goals，SDGS）為代表的可持續發展的關注度提高，正推進基於再循環的再利用。作為將聚醯胺再循環的方法，已知有熱再循環法、材料再循環法、化學再循環法。其中，化學再循環法是將聚醯胺樹脂分解成原料單體後回收，作為聚合物的原料可再利用，因此在產業上是有用的再循環方法。

【0003】 在聚醯胺中，尼龍 6 即使是利用源自石油原料的 ε-己內醯胺進行製造時，由於其聚合反應是平衡反應，因此一般而言亦具有在聚合後除去單體/寡聚物成分的萃取步驟。在工業上，為了降低原料損耗及減輕排水負荷，一般而言將所回收的單體/寡聚物成分解聚後再利用，在可有效利用所述回收/再利用循環的方面，尼龍 6 與其他聚醯胺相比具有優勢。

【0004】 例如，在專利文獻 1 中記載了將防塵衣化學再循環的再

循環方法，在專利文獻 2 中記載了將尼龍 6 纖維製衣料製品化學再循環的再循環方法。本方法中記載了，假設自製品設計的階段進行化學再循環，藉由使製品中的各素材以尼龍 6 為主，可最小限度地防止例如聚胺基甲酸酯或聚酯等其他樹脂的雜質的混合，因此可獲得純度高的單體原料。

【0005】 另外，在專利文獻 3 中，作為將尼龍 6 的衣料製品再循環的方法，記載了如下方法：藉由將撥水劑以及氧化鈦的含量限制在一定量以下，在解聚時可在避免設備故障的情況下回收作為單體的 ε-己內醯胺。記載了，藉由管制阻礙將尼龍製品還原為作為原料的 ε-己內醯胺的解聚步驟的物質的混率，可不堵塞餾出管線地進行解聚。

【0006】 進而，在專利文獻 4 中記載了如下方法：藉由自包含一種以上的樹脂成分作為雜質的尼龍 6 製品進行在鹼水溶液中加熱的預處理來進行再循環。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0007】 專利文獻 1：日本專利特開平 7-331514 號公報

專利文獻 2：日本專利特開平 7-310205 號公報

專利文獻 3：日本專利特開 2009-227960 號公報

專利文獻 4：日本專利特開 2008-179816 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0008】 然而，在專利文獻 1、專利文獻 2 的方法中，由於設為限制了尼龍 6 以外的樹脂或構件的使用的設計，因此藉由化學再循環而獲得的 ε-己內醯胺的品質的純度雖然變高，但除了原本可適用的製品受到限定之外，亦需要進行回收以使得不與其他製品混合，而成為極其限定性的化學再循環。進而，無法適用於已存在於市場中的一般的尼龍 6 製品的化學再循環。

【0009】 另外，在專利文獻 3 的方法中，著眼於阻礙尼龍 6 製品的解聚的物質，藉由限制該些的比率，ε-己內醯胺的品質的純度變高。但是，除了需要篩選不含尼龍 6 以外的樹脂的製品之外，製品中的撥水劑或氧化鈦的含量必須進行化學分析才能定量，因此適用於一般的尼龍 6 製品是不現實的，而且在工業上用途亦極其受限。

【0010】 進而，在專利文獻 4 的方法中，可化學性地去除會降低解聚後的 ε-己內醯胺的品質的尼龍 6 以外的樹脂。但是，除了需要藉由高溫對高濃度的鹼進行處理之外，亦需要將所溶出的其他構件作為廢液進行排水，對排水處理步驟帶來大的負荷，因此難以擴大數量，難以適用於產業用途。

【0011】 因此，本發明的課題在於提供一種在工業上將已大量存在於市場中的尼龍 6 製品化學再循環時與利用未藉由再循環獲得的 ε-己內醯胺製造的尼龍製品相比較色調同等的再生尼龍 6 樹脂及其製造方法。

[解決課題之手段]

【0012】 本發明為達成所述目的而採用以下的結構。

（1）一種尼龍 6 樹脂，包含化學再循環後的尼龍 6，在 ^{1}H 核磁共振（Nuclear Magnetic Resonance，NMR）下，在 6.5 ppm 以上且 13.0 ppm 以下的區域包含 1 質量%以下的尼龍 6 以外的波峰。

（2）如所述（1）所述的尼龍 6 樹脂，包含在 ^{1}H NMR 下在 6.5 ppm 以上且 13.0 ppm 以下的區域具有波峰的尼龍 6 以外的物質，所述物質具有苯環結構。

（3）一種尼龍 6 樹脂的製造方法，為如所述（1）或（2）所述的尼龍 6 樹脂的製造方法，包括將作為原料的尼龍 6 回收製品解聚而回收 ε-己內醯胺並將所述 ε-己內醯胺精製並聚合的情況，所述尼龍 6 回收製品中的聚酯樹脂的比率為 5 質量%以下。

[發明的效果]

【0013】 藉由本發明，可提供一種具有與未進行化學再循環的所謂的原始型的尼龍 6 樹脂同等的色調的化學再循環後的尼龍 6 樹脂。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0014】 以下，對本發明進行詳細的說明。

再者，在本說明書中，「質量」與「重量」為相同含義。

【0015】 本發明的尼龍 6 樹脂包含化學再循環後的尼龍 6，在 ^{1}H NMR 下，在 6.5 ppm 以上且 13.0 ppm 以下的區域包含 1 質量%以下的尼龍 6 以外的波峰。本發明的尼龍 6 樹脂較佳為 95 質量%以上為尼龍 6，更佳為 97 質量%以上為尼龍 6，進而佳為 99 質量%以上為尼龍 6。

【0016】 本發明的尼龍 6 樹脂適當的是以 98%硫酸溶液的相對黏度計而處於 2.0～4.0 的範圍內。在不阻礙本發明的目的的程度下，所述尼龍 6 樹脂中亦可含有氧化鈦、耐熱劑等添加劑。

【0017】 本發明的尼龍 6 樹脂在 ^{1}H NMR 下，在 6.5 ppm 以上且 13.0 ppm 以下的區域包含 1 質量%以下的尼龍 6 以外的波峰。所述尼龍 6 以外的波峰更佳為 0.7 質量%以下，進而佳為 0.5 質量%以下，另一方面，關於下限，較佳為包含 0.1 質量%以上。即，在 ^{1}H NMR 下，在 6.5 ppm 以上且 13.0 ppm 以下的區域，尼龍 6 以外的波峰較佳為在 0.1 質量%以上且 1 質量%以下的範圍內包含。^{1}H NMR 下的 6.5 ppm 以上且 13.0 ppm 以下的區域是可確認對樹脂色調造成影響的多重鍵或與芳香族鍵結的氫原子的波峰，若所述區域中所包含的波峰為 1 質量%以下，則可獲得良好的色調的尼龍 6 樹脂。作為在所述區域的波峰中可確認的尼龍 6 以外的物質，可列舉具有苯環結構的物質，特別理想的是對包含苯環結構的物質的含量進行控制。若大量含有苯環結構，則有所獲得的尼龍 6 樹脂的色調惡化的擔憂。作為具有苯環結構的物質，例如可列舉對苯二甲酸。

【0018】 本發明中的 ^{1}H NMR 可藉由任何方法測定。例如，使氘化六氟異丙醇（Hexafluoroisopropanol，HFIP）（含有四甲基矽烷（Tetramethylsilane，TMS））溶解於樹脂顆粒中，對 ^{1}H NMR 進行測定。只要為使尼龍 6 溶解的溶媒，則亦可使用其他氘化溶媒。根據歸屬於各個成分的波峰來計算積分比，並算出成分量。本發明中的尼龍 6 以外的成分量是根據 8 ppm～8.5 ppm 的對苯二甲酸來源的 4H 波峰面積以及 3 ppm～3.5 ppm 的尼龍 6 來源的 2H 波峰面積比而算出。只要為不與其他波峰發生干涉並且可識別的波峰，則並不限定於所述波峰。

【0019】 對製造本發明的尼龍 6 樹脂的方法進行說明。

本發明的尼龍 6 樹脂的製造方法包括將尼龍 6 回收製品解聚而回收 ε-己內醯胺並將所述 ε-己內醯胺精製並聚合的情況，將所述尼龍 6 回收製品中的聚酯樹脂的比率設為 5 質量%以下。所謂尼龍 6 回收製品，是用前廢料及/或用後廢料。各廢料並非以下限定者，例如用前廢料為製絲步驟的沖刷廢料、斷絲廢料、擠出廢料，用後廢料為回收衣料製品、漁網、繩索等。

【0020】 本發明中進行的解聚可為任何方法。尼龍 6 回收製品藉由加熱進行熔融而解聚。此時，可使用觸媒，既可在水不存在下（乾式）亦可在水存在下（濕式）實施。

【0021】 解聚時的壓力可為減壓、常壓、加壓中的任一種。解聚溫度較佳為 100℃至 400℃，更佳為 200℃至 350℃，進而佳為 220℃至 300℃。若溫度過低，則尼龍 6 回收製品不會熔融，且解聚速

度變慢。若溫度過高，則會發生尼龍 6 的單體（即 ε-己內醯胺）分解，導致所回收的 ε-己內醯胺的純度降低。

【0022】 在使用觸媒的情況下，使用酸觸媒或者鹼觸媒等。作為酸觸媒，可列舉：磷酸、硼酸、硫酸、有機酸、有機磺酸、固體酸及該些的鹽。另外，作為鹼觸媒，可列舉：鹼性氫氧化物、鹼性鹽、鹼土類氫氧化物、鹼土類鹽、有機鹼、固體鹼等。較佳為可列舉：磷酸、硼酸、有機酸、鹼性氫氧化物、鹼性鹽等。進而佳為可列舉：磷酸、磷酸鈉、磷酸鉀、氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸氫鈉、碳酸氫鉀等。

【0023】 相對於尼龍 6 回收製品，觸媒量較佳為以 0.01 質量%～50 質量%使用。更佳為 0.01 質量%至 20 質量%，進而佳為 0.5 質量%至 10 質量%。若觸媒量過少則反應速度變慢，若觸媒量過多則副反應增多，且觸媒成本增加，經濟上不利。

【0024】 在濕式解聚的情況下，相對於尼龍 6 回收製品，水的量較佳為 0.1 質量倍至 50 質量倍。更佳為 0.5 質量倍至 20 質量倍，進而佳為 1 質量倍至 10 質量倍。若水的量過少則反應速度變慢，若水的量過多則所回收的 ε-己內醯胺的水溶液的濃度降低。

【0025】 解聚的尼龍 6 回收製品中理想的是聚胺基甲酸酯或聚酯等其他樹脂成分少。相對於尼龍 6 回收製品，尼龍 6 以外的樹脂成分較佳為 5 質量%以下，進而佳為 3 質量%以下，下限較佳為 1 質量%以上。若藉由解聚對附著、附屬有其他樹脂的狀態下的尼龍 6 回收製品進行分解，則有如下擔憂：回收的 ε-己內醯胺的純度降

低，同時會導致解聚時熔融原料的黏度上升或觸媒失活而 ε-己內醯胺的回收率降低。特別是若包含作為聚酯樹脂的代表的聚對苯二甲酸乙二酯，則解聚時副產生的對苯二甲酸昇華而解聚設備的配管堵塞等在再循環裝置的運轉操作中亦有可能發生問題，因此，本發明中將尼龍 6 回收製品中的聚酯樹脂的比率設為 5 質量%以下。聚酯樹脂的比率較佳為 3 質量%以下，而且較佳為 1 質量%以上。即，聚酯樹脂的比率較佳為設為 1 質量%以上且 5 質量%以下。

【0026】 為了將聚酯樹脂等其他樹脂成分的含量控制在 5 質量%以下，例如可列舉：物理除去包含其他樹脂成分的零件的方法、將其他樹脂成分溶解於良溶媒中進行化學分離並除去的方法等。

【0027】 本發明中進行的 ε-己內醯胺的回收方法並無特別限定，可為任何方法。例如，在進行乾式解聚的情況下，藉由減壓蒸餾將所生成的 ε-己內醯胺自解聚反應裝置中餾出，並進行回收。亦可在解聚反應結束後藉由減壓蒸餾提取 ε-己內醯胺。亦可在解聚反應進行的同時連續提取。另外，在進行濕式解聚的情況下，將所生成的 ε-己內醯胺與水一起自解聚反應裝置中餾出，回收 ε-己內醯胺水溶液。亦可在解聚反應結束後藉由減壓蒸餾提取 ε-己內醯胺。亦可在解聚反應進行的同時連續提取。

【0028】 作為所回收的 ε-己內醯胺的精製方法，例如可列舉：對所回收的 ε-己內醯胺進行精密蒸餾的方法、添加微量的氫氧化鈉進行減壓蒸餾的方法、進行活性碳處理的方法、進行離子交換處理的方法、進行再結晶的方法等，可組合該些精製方法。

【0029】 關於藉由本發明中進行的解聚而獲得的 ε-己內醯胺的著色程度，將 ε-己內醯胺 50 質量%水溶液放入至 10 mm 長的石英池中，使用分光光度計測定波長 290 nm 下的以水為基準的透過率。一般而言，透過率越高，著色程度越低。若 ε-己內醯胺的著色程度低，則可降低尼龍 6 樹脂的色調。ε-己內醯胺 50 質量%水溶液的透過率較佳為 30%以上，進而佳為 50%以上。透過率越高越佳，因此上限並無特別限定。

【0030】 本發明中進行的聚合可為任何方法。例如向不鏽鋼製高壓釜（聚合反應裝置）中投入進行回收且精製後的 ε-己內醯胺的濃度 80 質量%～95 質量%水溶液，將聚合反應裝置內進行氮氣密封後，以 1 小時～3 小時進行升溫直至聚合反應裝置的內壓達到 0.8 MPa～1.2 MPa，在維持所述壓力的狀態下，在 240℃～260℃下進行 1 小時～2 小時聚合反應。其後，釋放聚合反應裝置內的壓力，在氮氣流下進而聚合 1 小時～2 小時，之後將所獲得的聚合物呈股線狀擠出，進行冷卻/切割，而獲得顆粒。繼而，將所獲得的顆粒移至包括相對於顆粒量而為 5 倍量～20 倍量的熱水的常壓容器中，在水溫 90℃～100℃下滯留 12 小時～24 小時，萃取未反應的單體或寡聚物成分後，進行脫水處理。

[實施例]

【0031】 以下，列舉實施例來更具體地說明本發明。

【0032】 〔測定方法〕

＜透過率＞

將所獲得的 ε-己內醯胺以及精製水混合，獲得 ε-己內醯胺 50 質量%水溶液，放入至 10 mm 長的石英池中，使用分光光度計測定波長 290 nm 下的以水為基準的透過率，並以色調表示。

【0033】 ＜色調黃色指數（yellowness index，YI）＞

使用須賀試驗機（股）製造的彩色電腦對樹脂顆粒的 YI 值進行測定。該測定方法按照日本工業標準（Japanese Industrial Standards，JIS）規格 K7105（塑膠的光學特性試驗方法）進行測定。

【0034】 ＜尼龍 6 以外的波峰的成分量＞

使樹脂顆粒 1 mg 溶解於氘化 HFIP 0.4 mL 中，使用日本電子（股）製造的 ECA-400 測定 ^{1}H NMR。根據歸屬於各成分的波峰，算出 6.5 ppm 以上且 13.0 ppm 以下的區域的尼龍 6 以外的物質的成分量。

【0035】 （實施例 1）

將包含聚酯樹脂 21 g 的尼龍 6 回收製品 420 g 與作為解聚觸媒的 75 質量%磷酸水溶液 16.8 g 裝入至解聚裝置中，在氮氣環境下加熱至 260℃。

停止氮氣，以導入速度 500 g/小時向解聚裝置吹入過熱水蒸氣，開始反應，在 260℃下反應 10 小時，對自解聚裝置連續餾出的包含 ε-己內醯胺的水蒸氣回收並加以冷卻，從而獲得 ε-己內醯胺水溶液。

針對所獲得的 ε-己內醯胺水溶液，在約 70℃、3.3 kPa 的減

壓條件下藉由蒸發器蒸餾除去水分並加以濃縮後，移液至 1000 ml 的霍本燒瓶（Houben flask）中。

向其中添加 40 質量%的氫氧化鈉水溶液 5.3 g，在約 100℃、3.3 kPa 的減壓條件下進一步濃縮。繼而，在約 160℃、0.7 kPa 的減壓條件下，對 ε-己內醯胺進行減壓蒸餾，從而獲得精製 ε-己內醯胺 335 g。ε-己內醯胺 50 質量%水溶液的透過率為 37%。

向所述 ε-己內醯胺中添加水，製備 90 質量%ε-己內醯胺水溶液，放入至聚合罐中，在密閉狀態下進行攪拌，同時進行加熱，當罐內壓力達到 1 MPa 時，餾出水蒸氣，保持所述壓力。當內液溫度達到 250℃時，逐漸降低罐內壓力，在 70 分鐘內達到大氣壓。此時的內液溫度為 260℃。其後，在保持內液溫度為 260℃的同時，使氮氣在罐內氣相部流動 60 分鐘，完成聚合。

聚合結束後，將熔融狀態下的尼龍 6 自聚合罐底部呈腸線狀擠出，水冷後，藉由造球機進行裁斷而製成顆粒。針對所述顆粒，利用熱水萃取低分子量體的雜質，從而獲得由化學再循環獲得的尼龍 6 樹脂顆粒。

對於所獲得的樹脂顆粒，對在 6.5 ppm 以上且 13.0 ppm 以下的區域具有尼龍 6 以外的波峰的物質的成分量、色調 YI 進行測定。將結果示於表 1。

【0036】（實施例 2、實施例 3、比較例 1）

如表 1 所示變更尼龍 6 回收製品中的聚酯樹脂量，除此以外，利用與實施例 1 同樣的方法實施。

【0037】（參考例 1）

使用原始型的 ε-己內醯胺作為原料進行聚合，除此以外，利用與實施例 1 同樣的方法實施。

【0038】 [表 1]

表 1

			實施例 1	實施例 2	實施例 3	比較例 1	參考例 1
尼龍 6 回收製品	尼龍 6 樹脂	質量%	95	97	99	93	-
	聚酯樹脂	質量%	5	3	1	7	-
己內醯胺 50 質量%水溶液	透過率	%	37	57	65	25	90
尼龍 6 樹脂顆粒	色調 YI	-	4.2	1.7	1.0	6.4	-0.9
	尼龍 6 以外的成分量（^{1}H NMR 積分比計算）	質量%	0.7	0.5	0.2	1.3	-

【0039】 根據表 1，與比較例 1 相比，實施例 1～實施例 3 可獲得具有與參考例 1 接近的色調的尼龍 6 樹脂，所述尼龍 6 樹脂為新生產的尼龍 6 樹脂而非再循環後的材料。

【0040】 雖使用特定的態樣詳細地說明了本發明，但對於本領域技術人員而言顯而易見的是，能夠在不脫離本發明的意圖以及範圍的情況下進行各種變更及變形。再者，本申請案基於 2022 年 11 月 30 日提出申請的日本專利申請案(日本專利特願 2022-191333)，其全部內容藉由引用而被援用。

【符號說明】

【0041】

無