



(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 201437260 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：103103771

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 02 月 05 日

(51)Int. Cl. : C08G69/28 (2006.01)

(30)優先權：2013/01/30 歐洲專利局 13153328.3

(71)申請人：D S M智慧財產有限公司 (荷蘭) DSM IP ASSETS B. V. (NL)

荷蘭

(72)發明人：魯肯斯 魯迪 RULKENS, RUDY (NL)；庫柏斯 席歐 J CUYPERS, THEO JOSEPH (BE)；波文登 吉爾特 A R POEL VANDEN, GEERT ADELINA RUDOLF (BE)；格洛曼 艾瑞克 GROLMAN, ERIC (NL)；契爾克斯 瑞尼爾 H M KIERKELS, RENIER HENRICUS MARIA (NL)

(74)代理人：憚軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：1 共 30 頁

(54)名稱

聚醯胺的製造方法

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF POLYAMIDES

(57)摘要

本發明係有關於用於製造一 PA-MXDT/ZT 聚醯胺的方法，其包含以下步驟：(i)提供一固體 MXDT/ZT 鹽，其中 MXD 為間-苯二胺，T 為對酞酸，Z 為一具有自 2 至 12 個碳原子的直鏈脂肪族二胺，且其中就在該聚合物內之 MXD 及 Z 單元的總數量而言，該 Z 之數量為自 0 至 40 莫耳%，(ii)固態聚合該 MXDT/ZT 鹽以獲得該聚醯胺，其中該固態聚合反應係至少部份在二胺氣氛下進行。本發明進一步係有關於一 PA-MXDT/ZT 聚醯胺，其中該聚合物具有一符合以下關係式的玻璃轉化溫度： $T_g > 226-475*Y$ ，其中就該聚醯胺之總重量而言，Y 為在該聚合物內之所有 CH_2 基團的重量比克/克。



(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 201437260 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：103103771

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 02 月 05 日

(51)Int. Cl. : C08G69/28 (2006.01)

(30)優先權：2013/01/30 歐洲專利局 13153328.3

(71)申請人：D S M智慧財產有限公司 (荷蘭) DSM IP ASSETS B. V. (NL)

荷蘭

(72)發明人：魯肯斯 魯迪 RULKENS, RUDY (NL)；庫柏斯 席歐 J CUYPERS, THEO JOSEPH (BE)；波文登 吉爾特 A R POEL VANDEN, GEERT ADELINA RUDOLF (BE)；格洛曼 艾瑞克 GROLMAN, ERIC (NL)；契爾克斯 瑞尼爾 H M KIERKELS, RENIER HENRICUS MARIA (NL)

(74)代理人：憚軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：1 共 30 頁

(54)名稱

聚醯胺的製造方法

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF POLYAMIDES

(57)摘要

本發明係有關於用於製造一 PA-MXDT/ZT 聚醯胺的方法，其包含以下步驟：(i)提供一固體 MXDT/ZT 鹽，其中 MXD 為間-苯二胺，T 為對酞酸，Z 為一具有自 2 至 12 個碳原子的直鏈脂肪族二胺，且其中就在該聚合物內之 MXD 及 Z 單元的總數量而言，該 Z 之數量為自 0 至 40 莫耳%，(ii)固態聚合該 MXDT/ZT 鹽以獲得該聚醯胺，其中該固態聚合反應係至少部份在二胺氣氛下進行。本發明進一步係有關於一 PA-MXDT/ZT 聚醯胺，其中該聚合物具有一符合以下關係式的玻璃轉化溫度： $T_g > 226-475*Y$ ，其中就該聚醯胺之總重量而言，Y 為在該聚合物內之所有 CH_2 基團的重量比克/克。

發明摘要

※ 申請案號：103103771

※ 申請日：103. 2. 5 ※IPC 分類：C08G61/06, 01

【發明名稱】(中文/英文)

聚醯胺的製造方法

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF POLYAMIDES

【中文】

本發明係有關於用於製造一PA-MXDT/ZT聚醯胺的方法，其包含以下步驟：

(i)提供一固體MXDT/ZT鹽，其中MXD為間-苯二胺，T為對酞酸，Z為一具有自2至12個碳原子的直鏈脂肪族二胺，且其中就在該聚合物內之MXD及Z單元的總數量而言，該Z之數量為自0至40莫耳%，

(ii)固態聚合該MXDT/ZT鹽以獲得該聚醯胺，其中該固態聚合反應係至少部份在二胺氣氛下進行。

本發明進一步係有關於一PA-MXDT/ZT聚醯胺，其中該聚合物具有一符合以下關係式的玻璃轉化溫度： $T_g > 226 - 475 * Y$ ，其中就該聚醯胺之總重量而言，Y為在該聚合物內之所有CH₂基團的重量比克/克。

【英文】

The invention relates to process for the production of a PA-MXDT/ZT polyamide comprising the following steps:

(i) providing a solid MXDT/ZT salt, wherein MXD is meta-xylylenediamine, T is terephthalic acid, Z is a linear aliphatic diamine having from 2 to 12 carbon atoms and wherein the amount of Z is from 0 to 40 mole % with respect to the total of the amount of MXD and Z units in the polymer,

(ii) solid state polymerizing the MXDT/ZT salt to obtain the polyamide, wherein the solid state polymerization is carried out at least partly under a diamine atmosphere.

The invention further relates to a PA-MXDT/ZT polyamide, wherein the polymer has a glass transition temperature fulfilling the following relation:

$T_g > 226 - 475 * Y$, wherein Y is the weight ratio g/g of all CH₂ groups in the polymer with respect to the total weight of the polyamide.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ ）圖。 （無）

【本代表圖之符號簡單說明】：

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

（無）

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

聚醯胺的製造方法

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF POLYAMIDES

【技術領域】

發明領域

[0001]本發明係有關於用於製造一PA-MXDT/ZT聚醯胺的方法，其中MXD為間-苯二胺，T為對酞酚，Z為一具有自2至12個碳原子的直鏈脂肪族二胺。本發明進一步係有關於一PA-MXDT/ZT聚醯胺。

【先前技術】

發明背景

[0002]自US 2009/0012229 A1得知一用於製造一相同的聚醯胺之方法。US 2009/0012229 A1描述一種方法，其中係於高壓下在一熱壓器內，將一含對酞酚、異酞酚、六亞甲二胺及一芳香族二胺的水性溶液加熱至介於280與330℃之間，然後分離預聚物與蒸氣且使該預聚物進入一聚縮合反應區內並經聚縮合。雖然US 2009/0012229 A1的目標之一為提供一具有高玻璃轉化溫度之半結晶狀半芳香族共聚醯胺模製組成物，但是所獲得之介於125與138℃間的玻璃轉化溫度(T_g)仍相當低。較高的T_g可改善對於氣體的阻擋性。較高的T_g之另一優點在熔點與玻璃轉化溫度間的較小差異可促進透明材料之製造。

【發明內容】**發明概要**

[0003]本發明之一目標為提供一用於製造聚醯胺的方法，其可得到具較高Tg值之聚醯胺。

[0004]根據本發明，本目標係藉如請求項1之特性而達成。

[0005]因此，根據本發明該方法可製成具有玻璃轉化溫度遠高於藉用於製造聚醯胺之已知方法而獲得之玻璃轉化溫度的聚醯胺。

[0006]本發明該方法之第一步驟為提供一固體MXDT/ZT鹽，其中MXD為間-苯二胺，T為對酞酸，Z為一具有自2至12個碳原子的直鏈脂肪族二胺，且其中就在該聚合物內之MXD及Z單元的總數量而言，該Z之數量為自0至40莫耳%。該等MXDT單元及ZT單元之莫耳比係在自60/40至100/0之範圍內。可藉本項技藝內已知的任何方法(例如一其中該MXDT/ZT鹽係自二胺MXD及Z之水性溶液製成的方法)而製成一固體MXDT/ZT鹽。

[0007]就辭句”自x至y”而言，其中x及y為數值，例如”自2至12個碳原子”及”自0至40莫耳%”在文中係意指包括該等數值x及y。因此，”自x至y”應該被解讀為”自x高至且包括y”。

[0008]該固體MXDT/ZT鹽較佳係藉一方法而提供，其中該MXDT/ZT鹽係藉將液體二胺MXD及Z分配至對酞酸之攪拌粉末而製成。本方法之一優點在可省略自該溶劑或分

散劑離析所形成該鹽的步驟，因此可省略溶劑處理及再循環的成本，且可節省能源成本。在步驟(i)內所獲得之該鹽已經是粉末，因此不需要如同自溶液所製成之鹽的情況進行壓碎及研磨。該方法可以在很溫和的條件下進行。不需要在高壓下，或在遇熱系統之氣氛內，或在經旋離控制的二胺氣氛內進行操作。可使用氮氣沖洗進行該方法，其可加快得自該中和反應之水的移除，因此可減少該反應混合物結塊的風險。

[0009] 第二步驟包含一使該MXDT/ZT鹽進行直接固態聚合反應(文中亦稱為DSSP)以獲該聚醯胺的方法，其中該固態聚合反應係至少部份在二胺氣氛下進行。

[0010] 可藉於該第二步驟開始或期間添加少量二胺而獲得二胺氣氛。應避免添加太高數量之二胺，因為其會由於高胺端基含量而得到一具有太低分子量的聚合物。根據本發明，該二胺氣氛之提供能獲得一具有一濃度之胺端基[NH₂]及一濃度之羧酸端基[COOH]的聚合物，其中濃度[COOH]－[NH₂]之差異為至多150毫當量/公斤，該等端基之濃度係藉如下述敘述的1H-NMR而測走。亦可藉施用一用於分離水與二胺之分離塔，允許該等二胺在該聚合反應期間至液體的形式返回該反應容器內而提供二胺氣氛。在至少部分該第二步驟期間提供二胺氣氛之另一方式為避免，例如藉一低氮流或於一低壓力下藉一外施真空而導致在該第二步驟內所形成之該等二胺的逸出。就小規模的實驗而言，係在0.05毫升反應器(其典型上由鋁製成)內進行，二胺氣氛

係藉以下步驟而獲得：使少量二胺自該鹽內蒸發且使其等維持在該反應器(其係位於一惰性氣氛內)內，該反應器係經一經過該反應器之氣流包圍，其藉限制該反應器蓋子內之孔徑(典型上自0.02至0.1毫米且較佳約0.05毫米)而移除蒸發的氣體。此種反應器最好是一TGA或DSC坩堝，其係在一TGA、DSC或合併的TGA/DSC儀器內經加熱。

[0011]在該第二步驟內之該直接固態聚合反應可分成兩亞步驟。在該第一亞步驟內，該固體MXDT/ZT鹽可經加熱至第一縮合溫度(T_{c1})，因此可縮合該呈固態的鹽以產生一固體聚醯胺預聚物，其中 T_{c1} 係低於該鹽之熔化溫度(T_m -鹽)。若所有鹽轉化成一預聚物，則本第一縮合反應亞步驟被認為完全、或幾乎完全。就完全轉化而言，可發現該鹽並無殘留熔化現象。可藉DSC而施加如上述之該DSC方法及條件以證實該鹽之一熔化尖峰並未存在。

[0012]爲了增加該預聚物之分子量，可在該第一亞步驟後進行第二亞步驟，該第二亞步驟包含於一在該聚醯胺預聚物之熔化溫度以下的第二縮合反應溫度(T_{c2})下縮合該固體聚醯胺預聚物以產生一具較高聚合度之聚醯胺共聚物。

[0013]可以以適於習知DSSP方法之任何方式，例如在一固定床反應器或一攪拌床反應器內進行該等縮合反應亞步驟。一攪拌床反應器(諸如一旋轉容器或一機械攪拌反應器)之使用(其中該固體MXDT/ZT鹽及固體共聚物係經攪拌以產生並維持一可流動粉末)有助於獲得以下結果：藉該方法而獲得之該聚合物顆粒材料有助於形成非黏性粉末材料。

就該第二縮合反應亞步驟而言，一固定床可以是一符合經濟的更佳選擇。

[0014]在該等縮合反應亞步驟期間，最好使用一惰性氣體沖洗以移除原先存在於該MXDT/ZT鹽內之任何水，且更重要地，移除藉該縮合反應而產生的水。或者，藉施加一真空、或一惰性氣體沖洗及一減壓的組合而減少部份水蒸氣壓力。

[0015]可，例如如下述進行該方法。係在一反應器內製備該固體MXDT/ZT鹽，或者將其裝填至該反應器內並加熱至在100-200°C之範圍內的預定溫度，最好在約130°C，以允許該鹽內之任何水藉蒸發而移除並經由該沖洗氣體帶走，同時使該反應器器壁及內部裝置之溫度維持於該相同溫度下或其上以避免在該等表面上發生顯著的縮合反應，只要有移除該鹽內之水的必要，最好於該預定溫度下分段處理該固體MXDT/ZT鹽。其可，例如藉一水收集器而檢查。一旦該水移除完成時，或幾乎完成時，使該固體MXDT/ZT鹽經加熱至一等於Tc1的預定點。可藉該凝液形成速率(其係緩慢開始，然後隨溫度上升而增加)而追縱該第一縮合反應亞步驟。該預聚物典型上會排出直到該凝液收集速率顯著下降為止。亦可使用DSC，藉可表示該鹽之熔化尖峰的殘餘熔化焓之不存在而檢查該鹽之轉化的完成度。就該第二縮合反應亞步驟而言，可以使所形成的該固體預聚物維持於該相同溫度下，亦即Tc2等於Tc1，或可藉一等於Tc2且高於Tc1，但是低於在該第一亞步驟內所製成之該聚醯胺之熔

化溫度的預定點而加熱。使該聚醯胺維持於該溫度下，直到獲得所欲聚合度為止。一旦該聚合反應完成時，冷卻該聚合物並自該反應器排出。

[0016]不同於使用單離之亞步驟，亦可藉使用一逐漸增至Tc1且自Tc1至Tc2之溫度梯度而進行該方法。可藉使用一溫度急升而進行該加熱步驟。可藉加熱該用於沖洗的惰性氣體，或藉加熱該等反應器器壁或其內部裝置，或其等之任何組合而完成該加熱及冷卻步驟。

[0017]可藉加熱該用於沖洗之惰性氣體，或藉加熱該等反應器器壁或其內部裝置，或其等之任何組合而完成該加熱及冷卻步驟。

[0018]該步驟(i)(其中係提供該固體MXDT/ZT鹽)為一其中該MXDT/ZT鹽係藉分配液體二胺MXD及Z至一含對酞酸之攪拌粉末而製成的方法。在本方法內，如同該攪拌粉末之固有條件，在一攪拌粉末內之該鹽製備(以及該第二步驟(ii))典型上係在一液體反應介質，任何溶劑或分散劑之不存在下進行。如同高於該二胺之熔化溫度的該配料溫度之固有條件。步驟(i)亦在低溫冷卻劑之不存在下進行。其並未排除下述：在該方法進行期間，可添加或形成液體組份。

[0019]在該鹽製備期間，少量水亦可存在於該等起始物質內或欲在該配料步驟期間形成。只要可維持一鬆散且可流動粉末，少量水並不構成問題。可稍後在該第一DSSP步驟內之加熱期間移除該水。

[0020]如步驟(i)內所提供且用於步驟(ii)內之該固體

MXDT/ZT鹽可包含，例如約5重量%之水，且仍可維持一可流動固體粉末材料之形成。該MXDT/ZT鹽較佳包含至多2.5重量%水、更佳至多1重量%或甚至更佳至多0.5重量%水，其中該重量%(重量百分比)係相對於包括該水之鹽的總重計。在該DSSP方法內，無論如何必需移除水，因為水會在該聚縮合反應內形成。

[0021]在該鹽製備步驟內，係於一高於該二胺混合物之熔化溫度並低於所形成該鹽及其等之任何中間產物之熔化溫度的配料溫度下，分配該等二胺。

[0022]就該鹽製備而言，該配料溫度較佳為在該鹽之熔化溫度(T_m -鹽)以下至少40°C，更佳至少60°C。經由使用一進一步低於 T_m -鹽的配料溫度，可減少該二胺及對酞酸之過早反應的發生。

[0023]該配料溫度亦較佳介於35與200°C之間。

[0024]經由使用較低的配料溫度，可減少經釋放的氣態水被凝結在冷點且粉末在此等冷點上剝落的問題。

[0025]將該二胺分配至該攪拌粉末以形成一粉末反應混合物，同時可保有攪拌粉末形式。因此，在該攪拌粉末內，該二胺較佳並未與該二羧酸一起添加並混合，因為其並不能係有攪拌粉末的形式，且亦會導致濕化部份的結塊及非濕化部份的不完全中和反應。其會嚴重地複雜化且甚至抑制該等反應組份之合適混合。最好限制該配料速率以防止液體二胺之局部積聚，因此可防止過度濕化、局部過熱及與水之釋放過早反應(其會導致過度黏附並使該床之

移動複雜化)。

[0026]最好以下述平均配料速率分配該二胺：介於每分鐘0.05莫耳%二胺(mppm)(其係相當於33.3小時之總配料時間)與每分鐘5莫耳%(20分鐘)二胺(mppm)之間，較佳介於0.1mppm(16.7小時)與4mppm(25分鐘)之間，例如介於0.2mppm(8.35小時)與2mppm(50分鐘)之間，或介於0.25mppm(6.7小時)與1mppm(100分鐘)之間，其中該二胺之莫耳%係相對於該二羧酸之莫耳量計。括弧間的時間表示對應配料時間。

[0027]可分別使用長配料時間及低配料速率且對於該鹽製備本身不會有顯著影響，且可允許更多的時間使該等二胺與該對酞酸進行反應，而且不會使該酸或固體MXDT/ZT鹽產生軟化或熔化現象，但是會使該方法具低經溶性。

[0028]若必要，可分別使用短配料時間及較高的配料速率，然而，需要更多的能源才能良好地進行該對酞酸及該反應混合物之機械攪拌以有效地使該等二胺分散在該反應混合物內，並移除得自該等二胺與對酞酸間之中和反應的熱以防止該反應混合物嚴重的黏附及結塊。該較佳的配料速率可取決於該攪拌粉末的移動方式，該粉末的流動性質，該等液體二胺的分散方法，該等反應組份、反應速率及在乾混合期間所使用的反應條件。在各情況內之最快配料速率可藉具有不同配料速率之例行實驗而測定。

[0029]該MXDT/ZT鹽未必未是一等莫耳鹽。例如若使

用小於一等當量之二胺，則該MXDT/ZT鹽仍可含有少量未經反應的對酞酸。例如若使用超過一等當量之二胺，則該鹽亦可含有少量未經反應的二胺。業經發現該MXDT/ZT鹽可含有少量過量二胺且仍可顯示乾固體粉末的特徵。

[0030]已進一步發現就過量的二胺而言，在該第一縮合反應亞步驟期間係藉二胺之蒸發而部份校正該莫耳平衡，然而就過量對酞酸而言，可在該第二縮合反應亞步驟期間係藉在該步驟進行期間添加二胺而校正該莫耳平衡。因此，用於根據本發明之該等方法的該固體MXDT/ZT鹽最好具有一在1.10-0.90、較佳1.05-0.95，且更佳1.02-0.98之範圍內的二胺／對酞酸莫耳比。

[0031]可以以不同方法及使用不同類型的反應器進行該鹽製備步驟(i)。最好藉將該等二胺噴灑或滴在該對酞酸粉末上而使該等二胺接觸該對酞酸。在分批操作內，最好藉將該二胺噴灑或滴在該經攪拌對酞酸粉末上，在已添加該等二胺酸，隨即將該等二胺噴灑在所形成鹽及對酞酸粉末之攪拌混合物上而使該等二胺接觸該對酞酸。合適的反應器(其中該等二胺及該對酞酸可經接觸並混合)為，例如轉筒式混合器犁頭混合器。錐形混合器、行星式螺桿混合器及流化床反應器。該等混合器皆為低剪切混合器。有關於這些及其它低剪切混合器裝置的進一步訊息可以在以下該書內找到：“Handbook of Industrial Mixing - Science and Practice” edited by: Paul, Edward L.; Atiemo-Obeng, Victor A.;Kresta, Suzanne M.(Publisher: John Wiley & Sons; 2004 ;;

ISBN:978-0-471-26919-9;Electronic ISBN:978-1-60119-414-5) , 尤其在Chapter 15, Part 15.4及15.11內。就移除一旦使該等二胺與該對酞酸進行反應以形成該MXDT/ZT鹽時所產生的中和熱而言，可使用一熱交換器。

[0032]可在不施加高剪切下進行在根據本發明該方法內之該鹽製備步驟且仍可得到高轉化度的事實很令人驚訝。事實上，可產生具有低剪切攪拌作用的攪拌粉末，因此可避免該對酞酸的磨損。事實上，該磨損可以很低，或甚至完全沒有，因此該程度分佈幾乎不受影響，其不同於以下的事實：在與該二胺進行反應期間，該對酞酸粉末顆粒之大小可甚至增加。在不磨損該對酞酸粉末的情況，此低剪切攪拌作用的優點在於該方法進行期間所產生的細粉的數量很少，且可減少一旦貯存時發生之積垢、塵灰、自重下垂、以及由於細粉之阻塞而減少可流動性的問題。

[0033]在根據本發明該方法之一較佳實施例中，文中所使用的該對酞酸粉末包含少量具有小粒度的顆粒。亦較佳為具有一窄程度分佈的對酞酸粉末。其優點在如此製成的MXDT/ZT鹽亦分別具有小顆粒，一相當窄的粒度分佈，及可擇地甚至更佳的流動性質。最好併用具有低數量之小顆粒及/或窄粒度分佈的對酞酸及低地攪拌作用。

[0034]最好惰性氣體氣氛內進行根據本發明該方法內之鹽製備步驟。就該惰性氣體氣氛而言，可使用通常在本項技藝內已習知用於聚醯胺之聚合反應的合適氣體。此惰性氣體典型上係無氧或基本上無氧，且不含其它氧化反應

性氣體，諸如 O_3 、 HNO_3 、 $HClO_4$ 等。最好使用氮氣作為該惰性氣體。該鹽製備以及該等聚合步驟最好於以下壓力下進行：常壓、或微過壓，例如在自1至5巴的範圍內，例如約1.5巴、或2或3巴。使用過壓的優點在可減少在鹽製備期間的二胺損失，其即使有也很少。

[0035]該具有一增加的玻璃轉化溫度(T_g)之PA-MADT/ZT聚合物在本最新技術內為新穎聚合物。該等根據本發明該方法而製成的聚醯胺之 T_g 係取決於存在於MXD及Z內之 CH_2 基團的數量。

【圖式簡單說明】

[0036]圖1表示 T_g 值與 CH_2 含量(克/克)對比之曲線圖，其中本發明之實例為菱形符號◆，比較實驗的實例為方形符號■，且一實線代表該公式 $T_g = 226 - 475 * Y$ ，其中Y為以克/克表示的該 CH_2 含量。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

[0037]因此，本發明係有關於一PA-MXDT/ZT聚醯胺，其中MXD為間-苯二胺。T為對酞酸，Z為一具有自2至12個碳原子的直鏈脂肪族二胺，相對於在該共聚物內之MXD及Z單元的總數，Z為自0至40莫耳%且該聚合物具有一能符合以下關係式的玻璃轉化溫度： $T_g > 226 - 475 * Y$ ，其中Y為相對於該聚醯胺之總重的重量之該聚醯胺內的所有 CH_2 基團的重量比(克/克)。就本發明而言，Y為至多0.15且至少0.105。其中 T_g 係在第一加熱/冷卻循環後，在該第二加熱內根據

ISO 11357-1/2而測定，其中該聚醯胺係經20℃/分鐘之速率加熱至350℃並經20℃/分鐘之速率立即冷卻至0℃。該第二加熱步驟係使用20℃/分鐘之掃描速率加熱至350℃而進行。

[0038]圖1表示一曲線圖，其中T_g係表示根據本發明之實例(菱形符號◆)與比較實驗的實例(方形符號■)的以克/克表示之CH₂含量的比較，且一實線代表該公式 $T_g = 226 - 475 * Y$ ，其中Y為以克/克表示的該CH₂含量。

[0039]本發明該方法之另一優點在相對於藉US 2009/0012229 A1內所述的方法而製成的聚合物，其副反應及降解現象較少。本發明該聚醯胺具有一至少20毫升/克，較佳至少35毫升/克，更佳至少50毫升/克，或甚至至少65毫升/克之黏度值。文中該黏度值係於25℃下藉根據ISO 307(第四版)之方法而在96%硫酸(0.005克/毫升)內測定。

[0040]在本發明該聚醯胺中，Z為一具有自2至12個碳原子的直鏈脂肪族二胺。Z較佳為1,4-二胺基丁烷、1,5-胺基戊烷、1,6-二胺基己烷、或其等之組合。因此，Z可以是一直鏈脂肪族二胺、或一超過一種直鏈脂肪族二胺的組成物，若Z為該超過一種二胺的組合，則該共聚合物(其係為本發明之該目標)可稱為MXDT/Z¹T/Z²T或MXDT/Z¹T/Z²T/Z³T。該等二胺之混合物較佳選自以下所組成的群組：1,4-二胺基丁烷、1,5-二胺基戊烷及六亞甲二胺。

[0041]該等具有一高T_g之PA-MXDT/ZT聚醯胺在最新技術內係為新穎聚醯胺，而且令人驚訝的事實為DSSP方法

可用於製造這些透明的共聚物。又更令人驚訝的事實在該等具有自5至40莫耳%之Z數量的共聚物在該具有一至少25焦耳/克、較佳至少40焦耳/克、最佳至少50焦耳/克之熔化焓的第一DSC加熱循環內具有一熔點。在該聚合反應期間，較高的熔化焓會降低反應器積垢或粉末黏聚的風險。

[0042]在一藉DSC而進行的第二加熱內，該等共聚物表示一低熔化焓，典型上低於25焦耳/克、或甚至低於20焦耳/克。在該第二加熱步驟內之較低熔化焓的優點在用於射出成形或擠壓應用內該等材料更具透明性。

[0043]因此，本發明亦係有關於聚醯胺共聚物之新種類，其中該等根據本發明之共聚物在具有一至少25焦耳/克之熔化焓的第一DSC加熱循環內具有一熔點。

[0044]在本發明之一特殊實施例中，該聚醯胺為一PA-MXDT均聚物，亦即該新PA-MXDT均聚物具有一至少176°C之T_g。文中該玻璃轉化溫度(T_g)係在加熱至350°C並直接冷卻後，在該第二加熱循環內以20°C/分鐘的掃描速率進行DSC而測定，且藉根據ISO 11357-1/2之方法而測定。其優點在該聚合物保有其機械及能障性質，諸如可耐受較高溫度的勁度。

[0045]在本發明之另一特殊實施例中，該聚醯胺為一具有一至少156°C之T_g的PA-MXDT/ZT共聚物，其符合以下關係式： $T_g > 195 - 240 - Y$ ，其中Y為所有CH₂之重量比(克/克)，且其中該T_g之測定法如上文列舉。

[0046]本發明進一步係有關於一含本發明該聚醯胺之

模製組成物。模製組成物可包含填料(例如纖維狀強化材料)、抗衝擊改質劑(例如彈性體)及其它添加物或加工佐劑。

[0047]較佳的纖維狀強化材料為碳纖維、鈦酸鉀鬚晶、芳香族聚醯胺纖維(aramid fiber)，且更佳為玻璃纖維。若使用玻璃纖維，則這些可添加一偶合劑且其大小有助於改善與該熱塑性聚醯胺的相容性。合適的微粒填料為非晶形氧化矽、碳酸鎂(白堊)、高嶺土(特別是煅高嶺土)、粉末狀石英、雲母、滑石、長石(feldspar)及特別是矽酸鈣，諸如矽灰石(wollastonite)。

[0048]較佳的彈性體為已知的乙烯丙烯(EPM)及乙烯、丙烯、二烯(EPDM)橡膠。EPM及EPDM橡膠較佳亦可業經反應性羧酸或經其等之衍生物接枝。其等之實例為丙烯酸、甲基丙烯酸及其等之衍生物，例如(甲基)丙烯酸縮水甘油酯，以及順丁烯二酸酯。

[0049]習知添加劑的實例為安定劑及氧化阻滯劑、對抗熱分解及經由紫外線之分解的添加劑、潤滑劑及脫模劑、染劑、色料、及塑化劑。

[0050]黏度值(VN)

[0051]該黏度值(VN)係根據ISO 307(第四版)而測定。就該測定法而言，係使用一預乾聚合物，於乾燥步驟係於80℃在高真空(亦即小於50毫巴)進行，費時24小時。於25.00±0.05℃下，以0.5克聚合物在100毫升酸中之濃度96.00±0.15% m/m之濃度進行該黏度值之測定。於25℃下，使用一得自Schott(參考號第53020號)之DIN-Ubbelohde測定該溶

液之流動時間(t)及該溶劑之流動時間(t₀)。該VN之定義如下：

$$VN = \frac{\left(\frac{t}{t_0} - 1\right)}{c} = \left(\frac{t}{t_0} - 1\right) * 200$$

其中：

VN=以毫升/克表示的黏度值

t =以秒表示之該試樣溶液的平均流動時間

t₀=以秒表示之該溶劑的平均流動時間

C=以克/毫升表示的濃度(=0.005)

[0052]經由DSC而測定該鹽以及該聚合物之熔化溫度(T_m)、該玻璃轉化溫度(T_g)及該熔化焓(ΔH_m)。

[0053]文中之該名詞熔化溫度(T_m)係意指藉在N₂氣氛內使用20℃/分鐘之加熱及冷卻速率，根據ISO-11357-1/3 (2009)之DSC方法而測定之溫度。文中T_{m1}、T_{m2}係分別自該第一加熱循環，及加熱至350℃且直接冷卻後之第二加熱循環內的最高熔化尖峰之尖峰值測得。

[0054]文中該名詞熔化焓係意指在N₂氣氛內使用20℃/分鐘之加熱及冷卻速率，根據ISO-11357-1/3 (2009)之DSC方法而測定之焓(ΔH_m)。文中ΔH_{m1}、ΔH_{m2}係分別在該第一加熱循環及加熱至350℃且直接冷卻後之第二加熱循環內經測定。

[0055]就該玻璃轉化溫度(T_g)而言，係根據ISO 11357-1/2進行測定。在經上述之20℃/分鐘的掃描速率加熱後，使用該第二加熱循環。

[0056]就該等測定法而言，係使用一標準熱通量 Mettler-Toledo DSC 823且使用以下條件。使用一精密天秤稱出約3至10毫克之試樣且包封(捲曲)在40微升之已知質量的鋁坩堝內。以一多孔性鋁坩堝蓋密封該鋁坩堝。以機械方法進行穿孔且其係由50微米的孔寬組成。使用一相同的空坩堝作為對照物。以50毫升分鐘⁻¹之速率進行氮沖洗。使用在0至350℃之範圍內的具有20℃/分鐘之掃描速率的加熱-冷卻-加熱循環以測定可數值性表示該等經研究聚合物之熱性質之特性的參數。

[0057]藉¹H NMR而測起端基濃度及CH₂比(Y)

[0058]使PA-MXDT/ZT溶解在5毫米NMR管內之H₂SO₄中。將5毫米NMR管放在10毫米含CDCl₃之NMR管內。使所獲得¹H NMR光譜與該氯仿共振(7.24ppm)對照。藉對應質子信號之整合及如下校正質子數而測定該等端基之濃度：

$$\text{MXD端基之濃度} \left[\frac{\text{毫莫耳}}{\text{公斤}} \right] = \frac{\text{面積(尖峰1)}}{2 \bullet \text{SUM}} * 1000$$

$$\text{二胺乙端基之濃度} \left[\frac{\text{毫莫耳}}{\text{公斤}} \right] = \frac{\text{面積(尖峰2)}}{2 \bullet \text{SUM}} * 1000$$

$$\text{TPD端基之濃度} \left[\frac{\text{毫莫耳}}{\text{公斤}} \right] = \frac{\text{面積(尖峰3)}}{2 \bullet \text{SUM}} * 1000$$

其中面積(尖峰1)為於4.17ppm之位移下的尖峰之積分，面積(尖峰2)為於3.04ppm之位移下的尖峰之積分，而面積(尖峰3)為於8.23ppm之位移下的尖峰之積分；且SUM為根據以下方程式，藉構成該聚醯胺之所有該等不同單元之總

數而測定之該聚醯胺的總數量：

$$\begin{aligned} SUM = & \frac{\text{面積(尖峰1)} * 135}{2} + \frac{\text{面積(尖峰2)} * (MW_{\text{二胺Z}} - 1)}{2} + \frac{\text{面積(尖峰3)} * 149}{2} \\ & + \frac{\text{面積(尖峰4)} * 134}{4} + \frac{\text{面積(尖峰5)} * (MW_{\text{二胺Z}} - 2)}{4} \\ & + \frac{[\text{面積(尖峰6)} - \text{面積(尖峰7)}] * 132}{4} \end{aligned}$$

其中面積(尖峰4)為於4.79ppm之位移(合併MXD)下的尖峰之積分，面積(尖峰5)為於3.70ppm之位移(合併二胺Z)下的尖峰之積分。面積(尖峰6)為於7.89ppm之位移(合併TPA)下的尖峰之積分，而面積(尖峰7)為於8.23ppm之位移下的尖峰之積分；而MW_{二胺Z}為該二胺Z之分子量。

該等胺端基之濃度為MXD端基之濃度及二胺端基Z之濃度的總數。

相對於該聚醯胺之總重量計，在該聚醯胺內之所有CH₂基團的重量比(克/)*Y*係根據以下方程式而測定：

$$Y = \frac{\left[\text{面積(尖峰4)} + \left(\text{面積(尖峰5)} * \left(\frac{cnst1}{2} \right) \right) \right] * \frac{28}{4}}{SUM}$$

其中cnst1為在該二胺Z內之CH₂基團數量，其中若存在不只一個二胺，則cnst1為存在於該二胺內之CH₂基團的莫耳平均數且其中面積(尖峰4)、面積(尖峰5)及SUM之定義如上述。

[0059] 原料

- 對酞酸：
- 粉末，工業級，熔化溫度高於400℃
- 1-4-二胺基丁烷
- 工業級；最高1重量%水，在ppm範圍

內的雜質；熔化溫度27.5℃

六亞甲二胺 工業級，最高1重量%水，在ppm範圍
內的雜質；熔化溫度41℃

間-苯二甲胺 工業級，最高1重量%水，在ppm範圍
內的雜質；熔化溫度14℃

[0060] 實驗

[0061] S1.製備：MXDT/4T鹽

[0062] 將223.35克(1.344莫耳)固體對酞酸粉末裝升2升擋板燒瓶內。使該燒瓶連接至一配備經加熱二胺配料容器之旋轉蒸發器，藉經每小時5克之氮氣沖洗1小時而惰性化。藉以60rpm旋轉該燒瓶而混合該燒瓶內之內容物並維持在氮氣氛下(每小時5克)。將該旋轉燒瓶部份浸在維持在於65℃下之油浴內藉以允許該粉末達到相同溫度。藉於室溫下熔化並混合該等二胺並在一配料容器內經加熱至65℃而製成一含13.85克(0.157莫耳)1,4-二胺基丁烷及164.8克(1.21莫耳)MXD之液體混合物。然後，在恒定旋轉下，以0.5克毫升/分鐘之配料速率一滴滴添加該液體混合物至該酸粉末。該配料完成後，藉旋轉而攪拌該反應混合物並再於65℃下，使該燒瓶維持在該油浴內，費時120分鐘。然後使該燒瓶冷卻至室溫並自該燒瓶排出該鹽。如此獲得之該鹽為一自由流動的粉末。其熔點為284℃。

[0063] S2.製備：MXDT/4T鹽

[0064] 除了將227.02克(1.344莫耳)固體對酞酸粉末裝入該擋板燒瓶內並以0.5毫升/分鐘之速率添加一含148.9克

(1.093莫耳)MXD及26.1克(0.296莫耳)1,4-二胺基丁烷之混合物不同外，重複實例S1之步驟。如此獲得之該鹽為自由流動的粉末；熔點283℃。

[0065] S3.鹽製備：MXDT鹽

[0066] 將150毫升水及22.52克MXD裝入配備一回流冷凝器，一溫度感測器及一磁攪拌棒之250毫升3頸燒瓶內。在1分鐘內，經由連接至該第三頸的2厘米頸漏斗而添加27.46克對酞酸。其會使溫度自23上升至32℃，且同時進行激烈攪拌。在該PTA添加期間，形成呈一白色不可溶漿體的該MXDT鹽。將該反應混合物加熱至回流溫度(102℃)，費時1小時，於該溫度下，該漿體並未溶解，然後允許其冷卻。使用一Büchner漏斗過濾該經冷卻漿體，且以50毫升丙酮清洗濾餅。藉允許空氣通過該濾餅，費時3小時而乾燥該產物。藉DSC而測定，該產物有292℃之熔點。

[0067] 聚合反應實驗：

[0068] 在一Mettler-Toledo TGA/DSC儀器內進行聚合反應。使用精密天秤稱出約3至10毫克質量並包封(捲曲)在具已知質量之40微升鋁坩堝內。以一多孔性鋁蓋密封該鋁坩堝。該穿孔係藉機械方法而進行。使用一相同的空坩堝作為對照物。以50毫升/分鐘之速率進行氮沖洗。自室溫至一最高溫度，以1℃/分鐘之速率進行加熱，繼而經恆溫處理。

[0069] 比較實驗C1共聚醯胺PA-MXDT/4T

[0070] 在具有1毫米孔的蓋子之0.04毫升鋁反應器內加熱7.64毫克實例S1之鹽(MXDT/4T)以允許凝液離開該反應

器。使其在惰性氣氛內以20℃/分鐘之速率加熱至260℃並維持於260℃下，費時3小時。獲得呈粉末之該聚合物。結果示於表1內。

[0071] 實例E1共聚醯胺PA-MXDT/4T

[0072] 在具有0.05毫米孔的蓋子之0.05毫升鋁反應器內加熱7.02毫克實例S1之鹽粉末以允許凝液離開該反應器。使其在惰性氣氛內以20℃/分鐘之速率加熱至260℃並維持於260℃下，費時3小時。獲得呈粉末之該聚合物。結果示於表1內。

[0073] 實例E2共聚醯胺PA-MXDT/4T

[0074] 在具有0.05毫米孔的蓋子之0.05毫升鋁反應器內加熱6.6毫克實例S1之鹽粉末以及0.4毫克MXD以允許凝液離開該反應器。使其在惰性氣氛內以20℃/分鐘之速率加熱至260℃並維持於該溫度下，費時3小時。獲得呈粉末之該聚合物。

[0075] 比較實驗C2共聚醯胺PA-MXDT/4T

[0076] 除了使用6.45毫克實例S1之鹽粉末以及6.45毫克MXD作為起始物質不同外，重複實例E2之步驟。獲得呈粉末之該聚合物。

[0077] 實例E3共聚醯胺PA-MXDT/4T

[0078] 除了使用7.05毫克實例S2之鹽粉末不同外，重複實例E1之步驟。獲得呈粉末之該聚合物。

[0079] 實例E4共聚醯胺PA-MXDT/4T

[0080] 除了使用8.59毫克實例S2之鹽粉末以及0.77毫克

MXD不同外，重複實例E2之步驟。獲得呈粉末的該聚合物。

[0081] 實例E5在一攪拌反應器內之聚醯胺PA-MXDT

[0082] 在雙壁1升電性加熱金屬反應器內進行該聚合反應，該反應器配備一螺旋形攪拌裝置、一惰性氣體入口及一用於該惰性氣體及凝液氣體離開該反應器的出口，及測定該反應器器壁及反應器內容物之溫度的溫度計。將鹽粉末裝入該反應器內。攪拌該鹽粉末並使用每小時5克之氮氣沖洗以使該反應器內容物惰性化。然後藉使用一程序控制的溫度分佈而加熱該反應器器壁以加熱該反應器內容物並監測該反應器內容物在該粉末床內的溫度，同時持續該氮氣沖洗及該反應器內容物的攪拌。

[0083] 使用300克實例S3之鹽。設定該氮氣沖洗並於室溫下維持每小時氣體積共5克。在3小時期間使該反應器內容物惰性化，然後開始該加熱分佈。在2小時內，使該反應器內容物自25加熱至220℃，維持於220℃下，費時3小時，在5小時內加熱至235℃，在1.5小時內加熱至265℃，然後加熱至275℃。接著中止該氮沖洗。然後以60分鐘將15克MXD分配至該已關閉的反應器內，其後以每小時5克再開始該氮沖洗且再於275℃下，維持該溫度2小時。然後在2小時內，使該反應器內容物冷卻至低於100℃以形成自由流動性聚合物。產率260克。該產物具有43.5毫升/克之溶液黏度(ISO 307)VN。

表1：所獲得聚醯胺之玻璃轉化值、CH₂含量、熔點Tm1及
Tm2與特性熔化焓

	組成物	CH ₂ 含量	Tg [°C]	Tm1 [°C]	ΔHm1 [焦耳/克]	Tm2 [°C]	ΔHm2 [焦耳/克]
			第2次 加熱至 350°C	第1次 加熱至 350°C	第1次加 熱至 350°C	第2次 加熱至 350°C	第2次加 熱至 350°C
C1	MXDT/4T	0.1271	146	306	11	325	10
E1	MXDT/4T	0.1271	170.5	320/ 336 a)	64	330	22
E2	MXDT/4T	0.1205	181	326	66	333	7
C2	MXDT/4T	0.1205	154	310	29	No尖峰	-
E3	MXDT/4T	0.1494	171	318	60	334	15
E4	MXDT/4T	0.1338	179	292	60	-	-
E5	MXDT	0.1051	194	311 / 340 a)	72	318	52

a)發現雙熔化尖峰

在Tg及Tm後面之數值係指其等係在該第一加熱(1)或
在該第二加熱(2)內經測定

【符號說明】

(無)

申請專利範圍

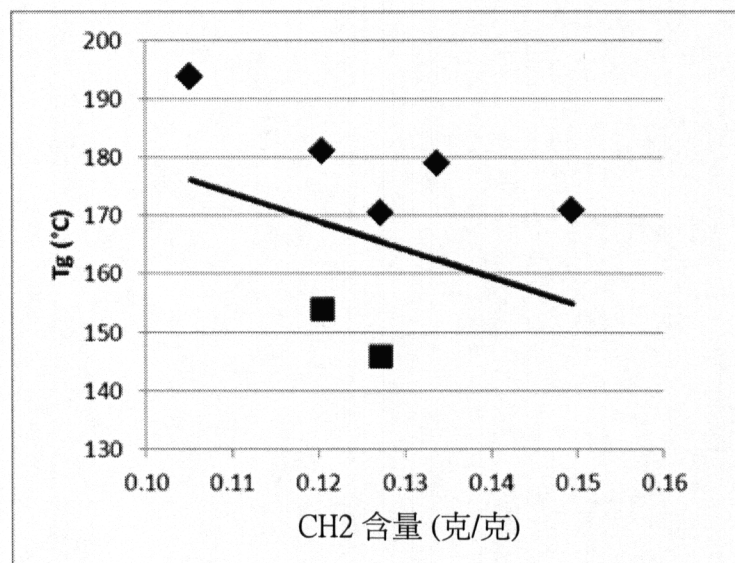
1. 一種用於製備PA-MXDT/ZT聚醯胺的方法，其包含以下步驟：
 - (i)提供一固體MXDT/ZT鹽，其中MXD為間-苯二胺，T為對酞酸，Z為一具有自2至12個碳原子的直鏈脂肪族二胺，且其中就在該聚合物內之MXD及Z單元的總數量而言，該Z之數量為自0至40莫耳%；
 - (ii)固態聚合該MXDT/ZT鹽以獲得該聚醯胺，其中該固態聚合反應係至少部份在二胺氣氛下進行。
2. 如請求項1之方法，其中該MXDT/ZT鹽係藉分配液體二胺MXD及可擇地，Z至對酞酸之攪拌粉末而製成。
3. 如請求項1之方法，其中該MXDT/ZT鹽係於水性溶液中自二胺MXD及可擇地Z所製成。
4. 如請求項1至3中任一項之方法，其中相對於該對酞酸之莫耳量計，該等二胺MXD及Z係以每分鐘至多4莫耳%之分配速度分配。
5. 如請求項1至4中任一項之方法，其中在該固體MXDT/ZT鹽內之該二胺/對酞酸莫耳比係在1.10-0.90之範圍內。
6. 一種PA-MXDT/ZT聚醯胺聚合物，其中MXD為間-苯二甲胺，T為對酞酸，Z為一具有自2至12個碳原子的直鏈脂肪族二胺，相對於該聚合物內之MXD及Z單元的總數計，Z為自0至40莫耳%，且該聚合物具有一符合以下關

係式的玻璃轉化溫度(以 $^{\circ}\text{C}$ 表示之 T_g)： $T_g > 226 - 475 * Y$ ，其中 Y 為在該聚醯胺內之所有 CH_2 基團的重量比(克/克)，其係藉 $^1\text{H-NMR}$ 而在一 D_2SO_4 溶液內測得，且係相對於該聚醯胺之總重計，其中該 T_g 係藉在加熱至 350°C 並直接冷卻後之該第二加熱循環內經 20°C /分鐘之掃描速率的DSC而測定，且係藉根據ISO 11357-1/2之方法而測定，其中 Y 為至多0.15。

7. 如請求項6之聚合物，其中 Z 係選自以下所組成之群組：
1-4-二胺基丁烷、1,5-二胺基戊烷、1,6-二胺基己烷。
8. 一種 $\text{PA-MXDT}/Z^1\text{T}/Z^2\text{T}$ 聚醯胺共聚物，其中MXD為間-苯二甲胺， T 為對酞酸， Z^1 及 Z^2 為選自由1-4-二胺基丁烷，1,5-二胺基戊烷，及六亞甲二胺所組成的群組之二胺，且相對於該共聚物內之MXD及 Z 單元的總數計，其等之存在量範圍為自5至40莫耳%，且該共聚物具有一符合以下關係式的玻璃轉化溫度(以 $^{\circ}\text{C}$ 表示之 T_g)： $T_g > 226 - 475 * Y$ ，其中 Y 為在該聚醯胺內之所有 CH_2 基團的重量比(克/克)，其係藉 $^1\text{H-NMR}$ 而在一 D_2SO_4 溶液內測得，且係相對於該聚醯胺之總重計，其中該 T_g 係藉在加熱至 350°C 並直接冷卻後之該第二加熱循環內經 20°C /分鐘之掃描速率的DSC而測定，且係藉根據ISO 11357-1/2之方法而測定，其中 Y 為至多0.15。
9. 一種 $\text{PA-MXDT}/Z1\text{T}/Z2\text{T}/Z3\text{T}$ 聚醯胺共聚物，MXD為間-苯二甲胺， T 為對酞酸， $Z1$ 及 $Z2$ 及 $Z3$ 為1-4-二胺基丁烷，1,5-二胺基戊烷，及六亞甲二胺，且相對於在該共聚物

內之MXD及Z單元的總數計，其等之存在量範圍為自5至40莫耳%，且該共聚物具有一符合以下關係式的玻璃轉化溫度(以 $^{\circ}\text{C}$ 表示之 T_g)： $T_g > 226 - 475 * Y$ ，其中Y為在該聚醯胺內之所有 CH_2 基團的重量比(克/克)，其係藉 $^1\text{H-NMR}$ 而在一 D_2SO_4 溶液內測得，且係相對於該聚醯胺之總重計，其中該 T_g 係藉在加熱至 350°C 並直接冷卻後之該第二加熱循環內經 $20^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 之掃描速率的DSC而測定，且係藉根據ISO 11357-1/2之方法而測定，其中Y為至多0.15。

10. 如請求項6至9中任一項之聚合物，其中該聚合物具有一至少40毫升/克之黏度值，其係於 25°C 下在96%硫酸(0.005克/毫升)內藉根據ISO 307第四版之方法而測定。
11. 如請求項6至10中任一項之聚合物，其中該聚合物在該第一加熱循環內具有一至少40焦耳/克之熔化焓，其係藉根據ISO 11357-1/3之方法，經由使用 $20^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 之掃描速率的DSC而測定。
12. 一種模製組成物，其包含如請求項6至11的聚合物。



Tg 值與 CH2 含量(克/克)對比之曲線圖

◆ 實例;

■ 比較實驗

實線:代表 $T_g = 226 - 475 \cdot Y$, 其中 Y 為以克/克表示的 CH2 含量.

圖1