

396176

公告本

726832

申請日期	85 年 10 月 18 日
案 號	85112752
類 別	108G 69/14

A4
C4

396176

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	由己內醯胺製造聚醯胺樹脂之方法
	英 文	
二、發明 人	姓 名	(1) 佐藤真一 (2) 宮本正昭 (3) 鶴原謙二
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本
	住、居所	(1) 日本國福岡縣北九州市八幡西區黑崎城石一番一號 三菱化学株式会社黑崎開發研究所內 (2) 日本國福岡縣北九州市八幡西區黑崎城石一番一號 三菱化学株式会社黑崎開發研究所內 (3) 日本國福岡縣北九州市八幡西區黑崎城石一番一號 三菱化学株式会社黑崎開發研究所內
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 三菱化學股份有限公司 三菱化学株式会社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國東京都千代田區丸の内二丁目五番二號
	代 表 人 姓 名	(1) 三浦昭

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國 (地區)	申請專利，申請日期：	案號：	☐ 有 ☐ 無主張優先權
日本	1995 年 11 月 6 日	7-286935	☒ 無主張優先權
日本	1996 年 10 月 3 日	8-262917	☒ 有主張優先權

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明係有關由己內醯胺製造出於工業上具效率且品質優良之聚醯胺樹脂者。

先行技術中，己內醯胺聚合後取得之聚醯胺樹脂中，由於含10重量%左右之未反應己內醯胺及其低聚物（以下稱「低聚物」），因此，做為製品務必經熱水抽取後去除低聚物者。

做為以熱水抽取處理含取得低聚物之稀薄水溶液者，係將其供於精製或濃縮後之聚合反應系中，公知者有將新的己內醯胺追加於其之後聚合之方法。例如：特公昭40-15663號公報中所載之以離子交換劑將低聚物水溶液精製後加入當低聚物為1重量份時新的己內醯胺為6~500重量份使其聚合方法。

己內醯胺聚合時，於適量水份之存在下加壓後水解己內醯胺，放壓後去除水份，再於常壓或減壓下聚合之。此時，若水份過多則放壓時熱損失大增，另外，裝置上為大型不利於工業性，一般己內醯胺之數%左右之水份存在下聚合者宜，而上述特公昭40-15663號公報之方法中，於低聚物稀薄水溶液中之水份若未加入較多量之己內醯胺則無法保持適量水份，因此，不能滿足工業性製造之方法。

又，特開昭51-96891號公報載有：濃縮低聚物不經分離或精製，與其他聚醯胺原料一併聚合，低聚物之濃縮為90重量%以上，較佳者為96重量%以上，特別以濃縮至98重量%為佳，將該濃縮物固化後做成薄片

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(2)

後，供入聚合反應系中。惟，若超過90重量%之高濃度低聚物濃縮物則黏度過大操作上造成困難，又，一旦固化之低聚物不易於聚合反應系內溶解，造成製品產生fish-eye之原因等之不適處。且，若含低聚物之濃縮物中水份量少則於聚合反應系中務必另行供應水份，不利工業性方法者。

更有戴於特開昭54-64593號公報之將低聚物濃縮至80~90重量%時，保持溫度 $t \geq 6c - 320$ (c:濃縮度:重量%)，於熔融狀態下循環於聚合反應器中。惟，同公報中並未明示不易開環之環狀二聚物之開環，如後述實施例所示，同公報實施例之濃縮條件下環狀二聚物幾乎不開環。更且，更高溫下進行濃縮則同一壓力下有降低濃縮度之結果，而同公報中，務必使濃縮度維持於80~90%，因此，接近90%之濃縮度於上述實施例中則不致考慮更高溫度下之進行。

經本發明者之判斷若將此不易開環之環狀二聚物供於聚合反應器中，追加量之己內醯胺與聚合工程循環加至使達一定平衡值為止，而結果變成製品中含多量之環狀二聚物。環狀二聚物之融點高(300℃以上)具昇華性，成形加工時昇華時，易黏附於模具中(壓注成形)，黏附於二聚物(擠壓成形)，造成許多困擾。

本發明係針對解決上述問題，提供由己內醯胺製造於工業上具效率且高品質之聚醯胺樹脂之方法為目的。

本發明者經精密研討結果發現環狀低聚物中，特別關

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(3)

鍵在於使不易開環之環狀二聚物開環者，做為此環狀二聚物之開環條件者，特別以水分壓與溫度為其重要因子者，進而完成本發明。

亦即，本發明係於水之存在下，將己內醯胺聚合後取得之聚醯胺樹脂經水抽取後，將含未反應之己內醯胺及其低聚物之水溶液濃縮後，更於該濃縮物中加入追加量之己內醯胺後聚合之方法中，由①上述水溶液之環狀低聚物中，將環狀二聚物使15%以上開環成鏈狀物後，供入聚合反應器中，接著②加入上述追加量之己內醯胺後，重覆操作為其特徵之由己內醯胺製造聚醯胺樹脂之方法者。

以下係本發明更詳細之說明。

本發明中之製造聚醯胺樹脂一般以 ϵ -己內醯胺做為原料使用之。更將 ϵ -己內醯胺做為主成份，與此共聚取得之成份如：11-胺基十一烷酸，1,6-己二胺-己二酸鹽，1,6-己二胺-癸二酸鹽，1,6-己二胺-壬二酸鹽，1,6-己二胺-對苯二甲酸鹽，異佛爾酮二胺基-己二酸鹽之內醯胺類，或含二胺與二羧酸之鹽共聚後取得之共聚聚醯胺。

此聚醯胺係，將己內醯胺於水之存在下以20 kg/cm²G以下，較佳為3~10 kg/cm²G之壓力，240~290℃之溫度下經水解後，使其開環，再放壓，同溫度下常壓或減壓至數十Torr下使聚合後取得。

低聚物之抽取可採用公知之方法，如：單獨以熱水，或含己內醯胺，安定劑等之熱水等等。抽取之操作以熱水

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(4)

經數段之抽取操作者佳。

本發明之重點之1係將上述取得之水溶液環狀二聚物使為15%以上之開環者。開環條件並無特別限制，但以如下述之濃縮工程中之開環者佳。

抽取低聚物水溶液之濃縮中，以多段濃縮法等周知之濃縮方法均可適用，惟，低聚物濃度一般以70~98重量%，較佳者為75~95重量%。壓力為10~30 kg/cm²G，較佳者10~20 kg/cm²G下運轉之。

於鏈狀體將環狀二聚物開環時，其水分壓務必於10 kg/cm²G以上之壓力，且達到對應溫度之濃縮度。例如：230℃下，16.5 kg/cm²G時，濃度為80重量%，10 kg/cm²G時為91重量%者。於鏈狀體之環狀二聚物開環條件以水分壓10 kg/cm²G以上及溫度為230℃以上者，較佳者以水分壓13 kg/cm²G以上及溫度為240℃以上者，更佳者為水分壓15 kg/cm²G以上及溫度到達250℃以上，之後一般以保持0.1~10小時，較佳為0.5~5小時者。當此壓力及溫度過低時，則環狀二聚物完全不開環被回收，一定比例之環狀二聚物持續增加，而製成含多量環狀二聚物之不良製品。當環狀二聚物開環時，若壓力，溫度均高雖無不妥，惟聚醯胺樹脂之分解速度急增至300℃以上，或循環聚合反應系內之水量極促大增，水分壓為(30 kg/cm²G以上)而不佳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(5)

另外，己內鹽胺及環狀二聚物以外之環狀低聚物做為鏈狀物之條件者不需如上述之高溫、高壓者。

本發明中達到一定之壓力及溫度之方法，並無特別限定，但，以保持一定值之壓力狀態下昇溫至一定之溫度使水分壓到達一定壓力之方法者佳。此時，即使存在一些其他不活性氣體等亦可。

本發明中特別重要之環狀二聚物，其到達某一定水分壓，溫度後即開環，而未達此水分壓，溫度則環狀二聚物未能充份開環，隨再循環數增加而製品中二聚物量亦隨之增加。

因此，抽取聚鹽胺樹脂取得之水溶液中環狀低聚物中，使環狀二聚物為15%以上開環後，成鏈狀物後，供入聚合反應器中，將之回收。較佳者以25%以上，更佳則以35%以上開環後再回收為最佳。

本發明中，將上述工程取得之濃縮低聚物保持於熔融狀態下供入聚合反應器中。若使濃縮低聚物冷卻固化再供入聚合反應器內則不易溶解，造成製品出現fish eye或導致裝置阻塞等之問題。

又，本發明之方法，長時間保持低聚物之高溫者較多，因此，微量氧亦易導致染色等不良問題，故抽取低聚物水溶液之濃縮，貯藏，運送等，特別是不使氧侵入務必做嚴密管制。

聚合方法可適用於水之存在下將加壓之己內鹽胺水解後開環，再放壓除去水分，於常壓或減壓下縮聚之公知方

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(6)

法。當然，此環境亦可使部份環狀二聚物開環，但，由於此對於製品上所須減至環狀二聚物量尚不足，因此，設定如上述做為抽取液之獨立，嚴密之環境（高溫，高壓）。

新己內醯胺供入聚合反應器內之量係由濃縮低聚物與新的己內醯胺所組成混合物中之水份含量，以全己內醯胺及其低聚物之全量時為0.5~10重量%，較佳者為1~4重量%，更佳為1.3~2.5重量%之範圍內，惟，若使用本發明特定水份含量之濃縮低聚物則無須追加如上述特公昭40-15663號公報之多量新的己內醯胺，由於可滿足上述所需水份條件故~~用~~利於工業用。

依聚合反應器內之壓力，溫度條件不同而影響環狀低聚物之開環程度，一般聚合條件下大致30%回收量可開環，而剩下70%限於多量開環，使取得製品經成形時環狀二聚物之昇華，減低至無不良程度為止，而本發明改善了此一缺點。

[實施例]

以下以實施例做本發明之具體說明，但，本發明不僅限於此實施例中。

實施例 1

於ε-己內醯胺中加入2.5重量%之水，於高壓鍋中以285℃加熱後，將鍋內壓6kg/cm²G漸次減壓，更以表1所示之減壓度經2小時反應後，將樹脂以單

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(7)

絲拔出，本片化後取得未抽取之小片。同小片以水對流抽提，取得有機物濃度8重量%之水溶液，同時，取得抽提之小片。抽取後來反應之己內醯胺及低聚物之總量為未抽取小片之9重量%。將此抽取液中之有機物於壓力

16 kg / cm²G 之一定壓下，加熱至270℃後，濃度為94重量%（此時水分壓為16 kg / cm²G）後，保持2個小時。

將此鏈狀低聚物投入新的己內醯胺中，使總重量與第1次相同，再與上述相同操作重覆操作取得小片。

如此重覆5次後，確定最後取得製品中環狀二聚物之量，結果證明與最初第1次取得之製品（無再循環）無異，為良好之尼龍6者。結果示於表1。

另外，低聚物之分析法如下所述，又，取得之聚醯胺樹脂之相對黏度（ η_{rel} ）之測定以JIS K6810為基準。

低聚物分析法：水溶液中之己內醯胺與環狀二聚物以H₂O / 甲醇為洗提液，以210 nm UV經直接液體色譜儀分析（LC）後分離，定量。另外，含己內醯胺及環狀二聚物之小片以甲醇做為溶劑沸騰抽提後，同液經LC分析後分離，定量之。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(8)

〔表 1〕

		實施例				比較例	
		1	2	3	4	1	2
聚合工程減壓度(Torr)		450	750	350	450	450	450
第 1 回製	η_{rel}	3.51	2.94	4.52	3.52	3.44	3.49
	抽提水溶液中環狀二聚物開環率(%)	40	30	20	20	0	0
	製品中環狀二聚物殘存率(重量%)	0.102	0.110	0.115	0.085	0.106	0.091
第 5 回製	η_{rel}	3.48	2.96	4.50	3.53	3.49	3.51
	抽提水溶液中環狀二聚物開環率(%)	40	30	20	20	0	0
	製品中環狀二聚物殘存率(重量%)	0.093	0.113	0.125	0.081	0.191	0.162

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(9)

實施例 2

抽提液中之有機物濃縮至 93 重量% 除外，均與實施例 1 同法進行操作。結果示於表 1。

實施例 3

將抽提液中之有機物於壓力 $16 \text{ kg} / \text{cm}^2 \text{G}$ 下加熱至 240°C 後濃縮至 90 重量% (此時之水分壓為 $16 \text{ kg} / \text{cm}^2 \text{G}$) 除外，與實施例 1 同法進行操作。結果示於表 1。

比較例 1

將抽提液於壓力 $10 \text{ kg} / \text{cm}^2 \text{G}$ 下加熱至 220°C ，濃縮至 85 重量% 後 (此時水分壓為 $10 \text{ kg} / \text{cm}^2 \text{G}$) 除外，均與實施例 1 同法進行操作。結果示於表 1。

實施例 4

ε -己內醯胺 85 重量份與己二酸-1,6-己二胺之鹽 15 重量份相互共聚後取得之未抽提小片以水對流抽提後，取得有機物濃度 7 重量% 之水溶液，同時，取得抽提小片。抽提之未反應己內醯胺與低聚物之總量為未抽提小片之 7.5 重量%。此抽提液中之有機物於壓力 $16 \text{ kg} / \text{cm}^2 \text{G}$ 之一定壓下，加熱至 240°C 後濃縮至 90 重量% (此時之水分壓為 $16 \text{ kg} / \text{cm}^2 \text{G}$) 後

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(10)

，維持2個小時。與實施1同法重覆操作5次。結果示於表1。

比較例2

將實施例4中抽提液改為於壓力 $10\text{ kg/cm}^2\text{G}$ 之一定壓下，加熱至 220°C 後，濃縮至85重量%（此時之水分壓為 $10\text{ kg/cm}^2\text{G}$ ）除外，與實施例1同法操作。結果示於表1。

實施例1及比較例1之抽提環狀二聚物之組成示於表2。由表2可發覺環狀二聚物最易蓄積，而其他環狀低聚物則即使再循環亦未有所變化。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(11)

表 2

低 聚 合 物 (重 量 %)				
		實 施 例 1		比 較 例 1
		第 1 回	第 5 回	第 5 回
		未 抽 出 小 片	製 品 小 片	製 品 小 片
單 體	7.50	0.13	0.12	0.15
環 狀 二 聚 物	0.42	0.10	0.10	0.19
環 狀 三 聚 物	0.41	0.16	0.15	0.17
環 狀 四 聚 物	0.35	0.20	0.21	0.21
環 狀 五 聚 物	0.28	0.26	0.25	0.26
合 計	8.96	0.85	0.83	0.98

經本發明之方法由己內醯胺製造聚醯胺樹脂時，所取得之聚醯胺樹脂為高品質者，完全不遜色由己內醯胺單體所製成者。且，由同聚醯胺樹脂所抽提之低聚物其全量可於其聚合反應系內再使用，達到高收率者，於工業上為極有用者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

由己內醯胺製造聚醯胺樹脂之方法
提供由己內醯胺製造於工業上具效率且高品質之聚醯胺樹脂之方法。

於水之存在下，將己內醯胺聚合後取得之聚醯胺樹脂經水抽取後，將含未反應之己內醯胺及其低聚物之水溶液濃縮後，更於該濃縮物中加入追加量之己內醯胺後聚合之方法中，由①上述水溶液中之環狀低聚物中，將環狀二聚物一使15%以上開環後，供入聚合反應器中，或將上述水溶液濃縮為水分壓 $10\text{ kg/cm}^2\text{G}$ 以上及溫度 230°C 以上後取得之濃縮物供於聚合反應器中，接著，②加入上述追加量之己內醯胺後，重覆操作，由己內醯胺製造聚醯胺樹脂之方法。

[選擇圖]:無

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱:)

訂

線

公告本

396176

A8
B8
C8
D8

六、申請專利範圍

修正
補充
89年2月15日

第 85112752 號 專利 申請 案

中文 申請 專利 範圍 修正 本

民國 89 年 2 月 修正

1. 一種由己內醯胺製造聚醯胺樹脂之方法，其特徵係於水之存在下，己內醯胺經聚合後取得之聚醯胺樹脂以水抽提後，將含取得未反應之己內醯胺及其低聚物之水溶液濃縮後，於該濃縮物加入追加量之己內醯胺後製造聚合之聚醯胺樹脂之方法中，①上述水溶液中環狀二聚物中，使環狀二聚物為 15 ~ 40 % 開環後，供入聚合反應器中，再以②重覆操作添加上述追加量之己內醯胺者。

2. 如申請專利範圍第 1 項之由己內醯胺製造聚醯胺樹脂之方法，包含①使上述水溶液濃縮至水分壓為 10 ~ 30 k g / c m ² G 及溫度為 230 ~ 300 °C 後取得濃縮物供入聚合反應器中，再以②重覆操作添加上述追加量之己內醯胺者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

公告本

396176

A8
B8
C8
D8

六、申請專利範圍

修正
補充
89年2月15日

第 85112752 號 專利 申請 案

中文 申請 專利 範圍 修正 本

民國 89 年 2 月 修正

1. 一種由己內醯胺製造聚醯胺樹脂之方法，其特徵係於水之存在下，己內醯胺經聚合後取得之聚醯胺樹脂以水抽提後，將含取得未反應之己內醯胺及其低聚物之水溶液濃縮後，於該濃縮物加入追加量之己內醯胺後製造聚合之聚醯胺樹脂之方法中，①上述水溶液中環狀二聚物中，使環狀二聚物為 15 ~ 40 % 開環後，供入聚合反應器中，再以②重覆操作添加上述追加量之己內醯胺者。

2. 如申請專利範圍第 1 項之由己內醯胺製造聚醯胺樹脂之方法，包含①使上述水溶液濃縮至水分壓為 10 ~ 30 k g / c m ² G 及溫度為 230 ~ 300 °C 後取得濃縮物供入聚合反應器中，再以②重覆操作添加上述追加量之己內醯胺者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線