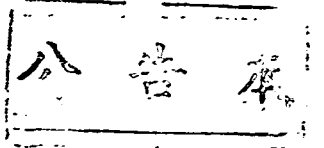


發明專利說明書



(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 96104450

※ 申請日期： 96.2.7

※IPC 分類： C08G 69/16 (2006.01)

C08G 69/46 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用以增進聚醯胺分子量之方法

PROCESS FOR INCREASING THE MOLECULAR WEIGHT OF A POLYAMIDE

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

DSM 智慧財產有限公司 / DSM IP ASSETS B. V.

代表人：(中文/英文)

弗哈根 I. M. M. / VERHAEGEN, I. M. M.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

荷蘭特荷蘭·海特歐弗隆 1 號

Het Overloon 1, NL-6411 TE Heerlen, The Netherland

國 籍：(中文/英文)

荷蘭 / The Netherland

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 柏塞爾 可瑞拉 E. M. / BRONSAER, CORNELIA EMILIE MARIA

2. 瑪欣 瑪西斯 H. G. / MAASSEN, MATHIJS HUBERT GERTRUDES

3. 凡吉尼 愛伯特 A. / VAN GEENEN, ALBERT ARNOLD

4. 契爾克斯 瑞尼爾 H. M. / KIERKELS, RENIER HENRICUS MARIA

國 籍：(中文/英文)

1.-4. 荷蘭 / The Netherland

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為：。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. EPO、 2006/02/08、 06075258.1

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

用於增加一聚醯胺的分子量的方法，該方法包含一第一步驟，其中在 -90°C 至 180°C 之間的溫度下並且在一持續5小時至10小時之間的時間內，該聚醯胺逆流地與一第一物流接觸，該第一物流包含15wt%至100wt%的 H_2O 和85wt%至0wt%的 N_2 ，以及一第二步驟，其中在 -130°C 至 200°C 之間的溫度下並且在一持續10小時至30小時之間的時間內，在第一步驟中得到的聚醯胺逆流地與一第二物流接觸，該第二物流包含90wt%至100wt%的 N_2 和10wt%至0wt%的 H_2O 。

六、英文發明摘要：

Process for increasing the molecular weight of a polyamide comprising a first step, wherein the polyamide is contacted in countercurrent with a first stream comprising 15 to 100wt% H_2O and 85 to 0wt% N_2 at a temperature between 90 and 180°C and for a time between 5 and 10 hours and a second step, wherein the polyamide obtained in the first step is contacted in countercurrent with a second stream comprising 90 to 100 wt% N_2 and 10 to 0wt% H_2O at a temperature between 130 and 200°C and for a time between 10 and 30 hours.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是關於一用於增加一聚醯胺分子量之方法。這樣的一種方法是從美國專利第4,816,577號而被瞭解的。

5 【先前技術】

這種已知的方法的一缺點是為得到所欲的分子量需要長的滯留時間。提到了20-60小時的滯留時間並且在這個公開案中較佳的範圍是從25小時至50小時。

【發明內容】

10 本發明的目的是提供一種比已知方法需要更短時間就能增加分子量至一所欲的位準的方法。

根據本發明達到這個目的，因為該聚醯胺逆流與一第一物流在 -90°C 至 180°C 之間的溫度下並且在一持續5小時至10小時之間的時間內接觸，該第一物流包含15wt%至
15 100wt%的 H_2O 和85wt%至0wt%的 N_2 ，以及一第二步驟，其中在第一步驟中得到的聚醯胺與一第二物流在 -130°C 至 200°C 之間的溫度下並且在一持續10小時至30小時之間的時間內接觸，該第二物流包含90wt%至100wt%的 N_2 和10wt%至0wt%的 H_2O 。

20 較佳地，該第一物流包含在50wt%至100wt%之間的 H_2O 和在50wt%至0wt%之間的 N_2 ，更佳地是在85wt%至100wt%之間的 H_2O 和在15wt%至0wt%之間的 N_2 ，因為較高的水濃度看起來導致一更快的全面的方法。在第一步驟中的溫度可至少是 100°C 或 110°C 並且至多是 170°C 或 160°C 。

在第一步驟中的溫度較佳地是在100°C至130°C之間。

較佳地，該第二物流包含在6wt%至0wt%之間的H₂O和在94wt%至100wt%之間的N₂。在第二步驟中較高的溫度促進較高分子量的增加，但是一些聚醯胺的一多餘的副效應可能是一可萃取物的反向成形的增加，尤其是單體。在第二步驟中的溫度可以至少是140°C或150°C並且至多是190°C或185°C。在第二步驟中的溫度較佳地是在140°C至180°C之間。

在本發明的兩步驟方法中，具有高分子量的聚醯胺可在比已知方法相當更短的時間內被得到。

一更進

一步的優點在於：特別是就最初含有多餘的可萃取物(也就是單體和可萃取的寡聚物)的量的聚醯胺-6和其他聚醯胺，其可萃取物的量是低於一可接受的位準。

用於得到聚醯胺的該等普通方法中，該等對應的單體在一含有水的環境中反應。由於平衡限制調節該方法，該聚合物通常可含有7-15wt%的單體和寡聚物並且分子量不可能是故意地高。大多數已知的方法因此包含另外步驟，在這些步驟中該低分子量組分含量(也就是該單體和寡聚物含量)被降低至一可接受的位準並且該分子量被增加。

除去該等低分子量組分通常是透過一萃取步驟而達到，在該步驟中用一水流洗滌該聚合物。從該產生的萃取物流中，該等單體和該等寡聚物被分離用於迴圈至該聚合方法，並且該被純化的水流被迴圈至該萃取物流內。這個

步驟是費時的並且還需要大量的迴圈容量，並且有很多嘗試來避免這個步驟。在萃取之後單體和寡聚物的量通常是在0.1wt%至2wt%的範圍內。本發明的方法使這種分離萃取步驟是多餘的，儘管該步驟被應用到被萃取的聚醯胺也可以具有好的結果。

增加該分子量的步驟通常被應用到顆粒狀和萃取的聚合物，是透過使該聚合物在一定的時間內達到一低於該聚合物熔點的升高的溫度。這個方法步驟被已知為固態後縮合並且也要求一相當長的時間，取決於所欲的分子量。用於使聚醯胺顆粒化的方法通常本質上就是技術中所瞭解的。

在該聚合步驟中得到的分子量(Mn)通常落在13,800g/mole至20,500g/mole的範圍內，但是能達到如23,000g/mole一樣高，在某些應用中該分子量對於加工該聚合物是充分的，這些應用諸如是射出成形和紡織織物和地毯纖維。該等聚合物的分子量可使用下面的公式來計算：

$$M_n = \frac{2 \text{當量/莫爾}}{(\text{最終基團的總和}) \text{當量/克}}$$

最終基團是被連接到該等非環狀聚醯胺分子末端的所有基團，並且可以是NH₂、COOH、R-CO-、或RNH-，其中R=烷基、環烷基、芳基、芳烷基及可攜帶對該聚醯胺反應沒有反應性的基團，其中受阻胺基(HALS)和受阻酚基團是例子。

可是，用於製造聚醯胺膜和擠製物體的方法需要更高的分子量，分子量是從23,000g/mole或28,000g/mole至

35,000g/mole或38,000g/mole，或者甚至更高。對於膜應用也需要一低的單體和寡聚物含量。用已知的方法得到的符合這些準則的聚醯胺是幾乎不可能的並且非常耗時。現在已發現的是用根據本發明的方法可能得到一分子量大於
5 23,000g/mole或大於28,000g/mole的聚醯胺，甚至大於35,000g/mole或38,000g/mole。這些數值可以從被聚合的聚醯胺開始被達到，該被聚合的聚醯胺具有一起始於18,000g/mole的分子量，或甚至是從15,000g/mole並且甚至是從12,500g/mole。當從具有較低數值的聚合物起始，該方
10 法也會是有效的，但是很難使這樣的聚合物形成一合適的形狀，舉例來說，使其顆粒化。

令人驚奇地發現的是，本發明的方法也減少通常於被導入目前技術水準下固態後縮合之聚醯胺被觀察到的COOH基團的損失。本發明因此也是關於一聚醯胺，該聚醯
15 胺具有至少是23,000g/mole的分子量，其中被取代或未被取代的胺端基的濃度減去被取代或未被取代的羧酸端基的濃度是<3meq/kg聚合物或甚至小於2meq/kg或1.5meq/kg。

被發現的是這種聚醯胺非常適合進一步被加工為半加工的物件，像棒，來自棒的例如齒輪可被機器加工。對於
20 這些加工要求一比膜應用更高的分子量。已看出在後面的熔融加工時或在進一步的後縮合步驟中，該唯一的端基比例導致比不具有該比例的聚醯胺在分子量上更快的增加。較佳地該聚醯胺是聚醯胺-6。

更令人驚奇地發現的是本發明的方法的最初出現在該

聚醯胺中的可萃取物的量(也就是單體和可萃取的寡聚物的量)被減少。有關本發明的方法中，初始含有多餘的可萃取物的量的聚醯胺，可得到含有一可接受的可萃取物的位準。如本文所使用的，可接受的可萃取物的位準被理解為

5 小於0.5wt%的該等剩餘單體。在聚醯胺-6的情況下，該可接受的位準被理解為小於0.5wt%的己內醯胺。甚至當被注入到第一區域的聚醯胺含有例如2-12wt%的己內醯胺時，仍可達到這種低含量。本發明因此也是關於一聚醯胺，該聚醯胺具有的分子量至少是23,000g/mole，在該聚醯胺中被取

10 代或未被取代的胺端基的濃度減去被取代或未被取代的羧酸端基)的濃度是<3meq/kg聚合物或甚至小於2meq/kg或1.5meq/kg，並且聚醯胺含有小於0.5wt%的該等剩餘單體。較佳地該聚醯胺是聚醯胺-6，其中該聚醯胺-6較佳地含有小於0.5wt%的己內醯胺。

15 本發明的方法可用於所有種類的半結晶聚醯胺和共聚醯胺。(半)-結晶(共)-聚醯胺的非限制性的例子是：聚醯胺-6、聚醯胺-6.6、聚醯胺-4.6、聚醯胺-11、聚醯胺-12、聚醯胺-12.12、聚醯胺-6.T、聚醯胺-6.1、聚醯胺-6.9、聚醯胺-6.10、聚醯胺-MXD.6、聚醯胺-6/6.6、聚醯胺-6/6.T、聚醯

20 胺-6/12。根據本發明的方法對於製造適合於膜應用的聚醯胺-6是非常有利的，在這些應用中既要求一高分子量又要求一低的可萃取物的含量。

該聚醯胺已經過一萃取步驟，但是本發明的一最大的優點是它也可被成功應用到沒有被萃取的聚合物中，因此

避免了一分開的水性萃取步驟。

較佳地，在被供給到本發明的方法之前，該聚合物可以一普通的方式被顆粒化。以顆粒形式的聚醯胺更容易經由第一和第二區域被傳輸，並且同樣達到與該逆流物流一理想的接觸。

該方法可以一分批方法或以一連續方法而被操作。

在一連續方法中，該等兩個步驟可在兩個單獨的容器中被操作，每一個容器具有所欲的逆流體系，但是也可以在一個容器中的兩個連續的區域中，每一個區域具有所欲的逆流體系。

在根據本發明的一連續方法的一具體例中，被起始的該聚醯胺聚合物被注入到一第一區域。該第一區域適當地是一較佳地被垂直放置的容器，在一入口處該聚醯胺被注入該容器，在這種情況下是頂部，並且在指定處理之後在一出口處被放出，該出口被放置在該入口相反的位置，在這種情況下是底部。傳輸繼而可由重力而發生的。該容器被水平地放置或以其他方式與垂直線呈一角度被放置，但是在那些情況下用於經由該區域傳輸該聚醯胺的額外的方式會是被要求的。在該第一區域的出口處或附近，一物流具有在一指定範圍內的溫度下指定範圍內的水和 N_2 含量，該物流被注入並且被推動，舉例來說，透過壓力差或其他已知的方式來對該入口引起一氣流。因此該物流對從入口至出口移動的該聚醯胺是以逆流而移動的。

離開該第一區域的聚醯胺被注入一第二區域內，該第

二區域是在相同的容器中類似於該第一區域的一第二間隔。以一類似於用於第一區域描述的方式，具有在一指定範圍內的溫度下指定範圍內的水和 N_2 含量的第二物流以逆流在該出口處或附近被注入到該第二區域內。較高的溫度促進較高分子量的增加，但是一些聚醯胺的一多餘的副效應可以是一可萃取物的反向成形的增加，尤其是單體。

該第二物流的出口可位於該第二區域的聚醯胺入口處或附近，因此大體上避免該第二物流經由該第一區域而流入。

因為該第二物流通常比該第一物流具有一較低的流速，可是離開該第二區域的該物流透過在該第一區域的出口處提供一額外的物流也可被用於該第一物流的一部分，該額外的物流具有一流速、組成物、溫度和增加的壓力，如果是所欲的，它與該第二區域的出口物流混合，得到一具有所欲性質的第一物流。它可被簡單地計算，不管這樣一種混合具體例是否是技術上可行的，並且如果是可行的，如何設計該額外的物流。

在離開該容器之後，該第一和第二物流可透過分離該等被萃取的可萃取物並且使它們再次進入該等所欲的逆流條件而被迴圈的。

較佳地該第二物流包含5wt%至0wt%之間的 H_2O 和在95wt%至100wt%之間的 N_2 。

該方法可在大氣壓下被可行性操作，但是在該第一步驟中同樣在大氣位準之上的壓力(舉例來說在5-10bar)可被有利地用於加速這個第一步驟。這個較高的壓力因此看起

來減少了全部方法時間而達到一確定的分子量，但是要求使用更貴的壓力試驗技術儀器。在一連續方法中的該第一和第二區域內的聚醯胺的滯留時間可透過從對應的區域被放出的聚醯胺的餾分而被控制。在一連續方法中，為了保證一連續的無阻礙的經兩個區域的聚醯胺流，該等各自的區域的體積和出口流速必須是被匹配的。達到這個是一在一熟悉技術之人士能達到的普通計算和技術內的問題。

在一分批方法中，該等兩個步驟可在兩個分開的容器中被進行，每一個容器具有所欲的逆流體系，但是同樣該等所欲的逆流體系可在一個容器中被連續應用。

在一分批方法的一具體例中，該聚合物被注入該第一區域並且所要求的溫度和壓力在此被保持歷時該所欲的時間，同時一具有所欲的組成物的逆流物流被保持。所產生的聚醯胺繼而從該第一區域被放出並且被注入該第二區域，在該第二區域內用於這個第二步驟和適當的逆流物流的所要求的溫度和壓力在此被保持歷時該所欲的時間。

相同的組成物、溫度、壓力和時間說明書應用到該批次方法的具體例並且應用到該等連續方法的具體例。

在兩種類型的具體例中，關於出現在該第一區域內的聚醯胺(的質量流量)，第一氣體物流的質量流量通常是在1kg/kg至10kg/kg之間，較佳地是2-6kg/kg。質量流量和其溫度之組合被選擇，藉此使在該區域內的該聚醯胺產生所要求的溫度和所要求的剩餘水分位準。通常一較高的質量流量和一對應的較低的溫度是較佳的。用於該氣體的質量流

量的一高位準是透過該聚醯胺物流的流體化必須被避免的要求而被定義的。

有關於在該第二區域內該聚醯胺的質量流量，該第二物流的質量流量通常在1-10kg/kg之間，較佳地是1-3kg/kg之間。關於溫度位準類似的考慮，如對該第一氣體物流所討論的一剩餘的水分含量應用到這裏。

在一分批方法中，上面指定的質量流量可以每小時的量而被應用，舉例來說，對於該第一物流較佳地是2-6kg/kg.hr。

10 【實施方式】

本發明會透過下面的實施例被說明，但沒有被限制在此。

實施例1

一玻璃管，長40cm，直徑是6cm，並且被隔離而阻止熱損失，該玻璃管被裝滿1000g未被萃取的聚醯胺-6顆粒，該聚醯胺-6顆粒是從己內醯胺的水解聚合而得到。該聚醯胺含有8.5wt%的剩餘的己內醯胺和0.62wt%的環二聚物，從該聚合物的一萃取的樣品的最終基團的濃度計算的分子量是21,000g/mole。

20 為了除去空氣，在室溫下用乾燥氮氣從底部沖洗該管20分鐘。

接下來，在該管中的該聚醯胺用在一4kg/hr的速率的120°C的過熱蒸汽下被處理10小時。處理之後，該聚醯胺含有3.0wt%的己內醯胺和0.66wt%的環二聚物。該分子量是

20,000g/mole。

在下一個步驟中，該聚醯胺在一4kg/ hr的速率下用一溫度是180°C的94.3wt%的氮氣和5.7wt%的水的氣態混合物處理。20小時的處理之後，該聚醯胺的分子量是
5 32,000g/mole並且該聚醯胺含有0.25wt%的己內醯胺和0.3wt%的環二聚物。30小時的處理之後，該聚醯胺的分子量是35,300g/mole並且該聚醯胺含有0.19wt%的己內醯胺和0.2wt%的環二聚物。COOH基團的濃度是27.8毫當量/克(meq/kg)以及一級胺基的濃度是28.8meq/kg。

10 實施例2

如在實施例1中所描述的裝置被裝滿1000g未被萃取的聚醯胺-6顆粒。該聚醯胺含有8.5wt%的己內醯胺和0.62wt%的環二聚物，該聚合物的一萃取的樣品的分子量是21,000g/mole。在室溫下透過使用氮氣沖洗除去空氣之後，
15 該等顆粒用在一4kg/hr的速率下的180°C過熱蒸汽處理。6小時的處理之後，該聚醯胺含有1.4wt%的己內醯胺和0.55wt%的環二聚物。該分子量是23,700g/mole。

在下一步驟中，該過熱蒸汽由速率是4kg/hr的180°C的乾燥氮氣所代替。在15小時的滯留時間之後，該聚醯胺的
20 分子量是35,700g/mole，並且在一額外的15小時之後，該分子量是40,500g/mole，並且該聚合物的COOH基團和一級胺的濃度分別是24.1meq/kg和25.3meq/kg。

比較實施例A

使用如在實施例1中所描述的相同的裝置和聚醯胺，該

聚合物首先用在一4kg/hr的速率的120°C的乾燥氮氣處理10小時。其次，該等顆粒用180°C的乾燥氮氣處理。在一20小時的滯留時間之後，該聚合物的分子量是30,000g/mole，並且在一額外的10小時的滯留時間之後，該分子量是

5 32,600g/mole，並且該聚合物的COOH基團和一級胺的濃度分別是27.4meq/kg和34.0meq/kg。這個實施例顯示，省略根據本發明的方法的第一步驟中的未被萃取的聚醯胺的處理（如在實施例1和2中所描述的）導致為得到高分子量的滯留時間的增加。

10 比較實施例B

使用如在實施例1中所描述的相同的裝置和聚醯胺，該聚合物用在一4kg/hr的速率的180°C的乾燥氮氣處理。在一15小時的滯留時間之後，該聚醯胺的分子量是25,700g/mole並且含有0.41wt%的己內醯胺和0.38wt%的環二聚物。在一

15 30小時的滯留時間之後，該分子量是30,000g/mole並且該聚合物含有0.22wt%的己內醯胺和0.2wt%的環二聚物。甚至在180°C下47小時的滯留時間之後，該分子量不會高於31,900g/mole，顯示出在一第二步驟內用含有0-10wt%的水的氮氣處理該聚合物的有利的作用，如同在實施例1和實施

20 例2中所描述的與根據本發明的一第一步驟有關的。

【圖式簡單說明】

(無)

【主要元件符號說明】

(無)

十、申請專利範圍：

1. 一種用於增加一聚醯胺的分子量的方法，其中該聚醯胺是聚醯胺-6，該方法包含一第一步驟，其中在一 -90°C 至 180°C 之間的溫度下並且在一持續5小時至10小時之間的時間內，聚醯胺逆流地與一第一物流接觸，該第一物流包含15wt%至100wt%的 H_2O 和85wt%至0wt%的 N_2 ，以及一第二步驟，其中在一 -130°C 至 200°C 之間的溫度下並且在一持續10小時至30小時之間的時間內，在第一步驟中得到的聚醯胺逆流地與一第二物流接觸，該第二物流包含90wt%至100wt%的 N_2 和10wt%至0wt%的 H_2O 。
2. 根據申請專利範圍第1項所述之方法，其中在該第一步驟中的該溫度是在 100°C 至 130°C 之間。
3. 根據申請專利範圍第1項或第2項所述之方法，其中在該第二步驟中該溫度是在 140°C 至 180°C 之間。
4. 根據申請專利範圍第1項或第2項所述之方法，其中兩個步驟是在一個容器中被操作。
5. 根據申請專利範圍第3項所述之方法，其中兩個步驟是在一個容器中被操作。
6. 根據申請專利範圍第1項或第2項所述之方法，其中該方法是一連續方法，並且在該第一步驟中與該聚醯胺流量有關的第一物流的質量流量是在2kg/kg至6kg/kg之間。
7. 根據申請專利範圍第3項所述之方法，其中該方法是一連續方法，並且在該第一步驟中與該聚醯胺流量有關的第一物流的質量流量是在2kg/kg至6kg/kg之間。

8. 根據申請專利範圍第4項所述之方法，其中該方法是一連續方法，並且在該第一步驟中與該聚醯胺流量有關的第一物流的質量流量是在2kg/kg至6kg/kg之間。
9. 根據申請專利範圍第5項所述之方法，其中該方法是一連續方法，並且在該第一步驟中與該聚醯胺流量有關的第一物流的質量流量是在2kg/kg至6kg/kg之間。
10. 根據申請專利範圍第1項或第2項所述之方法，其中該方法是一分批方法，並且在該第一步驟中與該聚醯胺流量有關的第一物流的質量流量是在2kg/kg至6kg/kg之間。
11. 根據申請專利範圍第3項所述之方法，其中該方法是一分批方法，並且在該第一步驟中與該聚醯胺流量有關的第一物流的質量流量是在2kg/kg至6kg/kg之間。
12. 根據申請專利範圍第4項所述之方法，其中該方法是一分批方法，並且在該第一步驟中與該聚醯胺流量有關的第一物流的質量流量是在2kg/kg至6kg/kg之間。
13. 根據申請專利範圍第5項所述之方法，其中該方法是一分批方法，並且在該第一步驟中與該聚醯胺流量有關的第一物流的質量流量是在2kg/kg至6kg/kg之間。