

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，有 無主張優先權

① 1998年 7月 30日 特願平 10-228535號

② 1999年 4月 30日 特願平 11-123804號

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

發明之領域

本發明乃有關"聚醯胺"(Polyamides)之製法，及做為生產聚醯胺之中間體的"一級縮聚物"(Primary Polycondensate)之製法。詳細而言，本發明提供一級縮聚物之製法，包含在預定的水量存在下，於預定的反應溫度及預定的反應壓力下使特殊的二羧酸成分和特殊的二胺成分進行聚縮合反應而得一級縮聚物，接著在大氣下自反應器中取出一級縮聚物，而溫度及水含量仍保持在前面縮聚步驟之範圍；本發明亦提供使前法所得一級縮聚物進一步聚合成為分子量增大之聚醯胺的方法。

以往技藝之說明

例如典型的尼龍-6，尼龍-66等結晶性聚醯胺具有極佳的性質及良好的熔融模塑性故一直廣泛地用於布料，工業材料所需之纖維及工程塑膠等。但是另一方面一般認為適用級聚醯胺有些缺點，就是耐熱性差，而且吸水後，往往會喪失尺寸安定性。近年來，特別是在電機及電子元件，汽車零件及工程塑膠等領域急需有高品質的聚醯胺。例如在電機及電子裝置之領域中的表面封裝技術(SMT)所需之聚醯胺就必須具有高度的耐熱性，包含逆流焊接耐熱性。汽車零件，例如引擎室零件所需聚醯胺亦必須具有改善之耐熱性。由於應用進一步擴大，聚醯胺不僅用於電機及電子元件及汽車零件，亦可用於其他聚醯胺須具有較佳物性及功能之應用上。在此等場合下，開發具有良好耐熱性、良好尺寸安定性、良好機械性

五、發明說明 (2)

及良好耐化學性之高品質聚醯胺是絕對必要的。此外，聚醯胺在聚合製程，模塑加工及成品製品均必須容易操作。

為符合此等要求，專利文獻中建議採用(1)由實質上包含對醯酸及異醯酸或己二酸之二羧酸成分及實質上包含1,6-己二胺等之二胺成分製造半芳族聚醯胺之方法(參閱日本專利公開案61-228022號，3-72564號，8-59825號，8-198963號等)，及(2)由1,4-丁二胺及己二胺製造聚醯胺之方法(參閱美國專利4,722,997號)，其中有些方法已商業化。

以往廣泛使用之聚醯胺製法乃在壓力反應器中使熔融狀態之二羧酸成分和二胺成分直接進行聚合之批式製法。在此製法中，自反應器中取出之聚醯胺產物是呈熔融狀態。但在此製程中，於反應後期以至於自反應器中取出時，所製之聚醯胺必須保持在不低於其熔點的高溫經歷長時間，結果聚醯胺往往受熱而裂解，而且其品質也變差。

具體而言，依照傳統技術(1)所得之半芳族聚醯胺及依照傳統技術(2)由1,4-丁二胺和己二胺所得之聚醯胺在普通的直接熔融批式聚合過程中容易熱解，因為其熔點接近其分解點。因此，在技術(1)及(2)中不容易提升聚醯胺分子量而不使聚醯胺熱解。

因此，在傳統的技術(1)及(2)中，單體並不直接做熔融聚合而得所欲之聚醯胺；而是使單體先縮合成低級之縮

五、發明說明 (3)

合物 (一級縮合物) , 然後低級縮合物進一步聚合成為具有分子量變大之所欲聚醯胺。

但在傳統的技術 (1) 中, 若以 1,6-己二胺為二胺成分, 則所得聚合物中之醯胺基濃度會增大。具有如此高醯胺基濃度之聚合物的抗化學性, 抗吸水性及熔融安定性均會變差。此外, 在技術 (1) 中二羧酸成分除有對酞酸外, 尚包含做為共聚單體之異酞酸及 / 或己二酸, 而共聚單體之用量相當多。和異酞酸之共聚合不但會降低所得聚合物之結晶度, 亦會降低聚合物之耐熱性, 抗化學性, 抗吸水性及尺寸安定性, 和己二酸之共聚合會減損聚合物之耐熱性及熔融安定性。

按照傳統技術 (2) 所得之聚醯胺乃聚 (四甲撐己二醯胺) , 其屬脂族聚醯胺類型, 其耐熱性, 抗化學性及抗吸水性均不太好。

在傳統技術 (1) 中, 日本專利申請公開案 61-228022 號及 3-72564 號所述方法之問題是其中所形成的低級縮合物具低 "極限黏度" (limiting viscosity), 因此不能直接做固相聚合。因此, 在所述的方法中, 使所形成的低級縮合物熔融聚合成預聚物, 其後使所得預聚物做固相聚合而成為所欲之半芳族聚醯胺。此法包含多階段之聚合。以往之技術需用複雜之製程及複雜的設備。於是該製法費人工又費錢。此外, 在以往的技術中, 在聚合反應器之出口附近必須另裝一個壓力控制在預定值之壓力容器, 將反應器中所製之低級縮合物取出而放入壓力容

五、發明說明(4)

器中；其目的是爲了減少反應器及收集器之間的壓力差，該收集器是做爲自反應器取出低級縮合物之用（參閱日本專利申請案 3-72564 號）。因此，該法必須有能特定地控制內壓之特殊壓力容器。此型之壓力容器需有特殊的製程控制及裝置，而且該法複雜且成本高。

在傳統的技術(1)中，日本專利申請公開案 8-59825 號所述之方法的問題是由主要爲對酞酸及己二酸，和 1,6-己二胺之單體原料製備一級縮合物時實際上在 280°C 以上的高溫進行，故所得之一級縮合物容易受熱而劣解。此外，在該法中，製備一級縮合物所用之壓力低，具體而言是低於 23 仟克/平方厘米（計示）。在此種低壓下，有大量欲反應成一級縮合物之單體會在反應時逸出，而使所得一級縮合物中之單體單元結構和飼入反應器中之單體原料不同。因此，在本法中，所製之一級縮合物往往會喪失原先單體原料之莫耳組成。

在傳統的技術(1)中，日本專利申請公開案 8-198963 號之問題是主要由對酞酸及/或己二酸和 1,6-己二胺及/或二甲撐二胺之單體原料所形成之一級縮合物含太多的發泡體（發泡倍數爲 5 倍或以上），以及鬆密度太低。因此在一級縮合物後聚合成分子量較大之聚合物時，一級縮合物顆粒容易破裂或是往往會黏在聚合反應器壁。在後聚合步驟中，一級縮合物不易操縱，而且在聚合反應器之體積效率低。

在日本專利申請公開案 8-59825 號及 8-198963 號所述

五、發明說明 (5)

之方法中，自反應器取出一級縮合物，同時由另條管線加入水。因此，在該法由反應器取出一級縮合物頗費時而且也需麻煩的操作。

本發明之目的乃提供具良好耐熱性，機械性，耐吸水性及抗化學性之聚醯胺之有效率的製法。本發明方法之優點是操作順利且產率高。

本發明之另一目的是提供一級縮聚物之製法。本法所製之縮聚物很少會有熱劣解現象，而且極限黏度很高。本一級縮聚物不會聚結也不會熔合，故可直接進行固相聚合而變成具有增大分子量之聚合物。即使在熔融聚合反應中，所得聚合物亦很少會因副作用而劣解。本發明亦提供由一級縮聚物製造聚醯胺之方法。

本發明之又一目的是提供一級縮聚物之製法，所得一級縮聚物呈具有高鬆密度之非發泡粉粒形狀。欲進行後聚合形成高分子量聚合物時，本一級縮聚物很少會破碎，也很少會黏在所用裝置之內壁上。此外，其很少會聚結，而且在後聚合步驟中容易操縱。再者，一級縮聚物之後聚合裝置之體積效率亦高，本發明亦提供由一級縮聚物製造聚醯胺之方法。

本發明之另一目的是提供一級縮聚物及由其所得之聚醯胺的簡單及有效的方法。在本法中，當反應器所形成的一級縮聚物取出時不需用能特殊地控制內壓之壓力容器，也不需要由另一水管飼入水。反應器中所形成一級縮聚物可依簡單的方式取出於大氣環境下，如此所取出

五、發明說明 (6)

之一級縮聚物具例如前述之良好性質。

為完成前述之目的，本案發明做了勤勉的研究，於是發現一種簡單的製程可製得一級縮聚物，並進一步聚合之而得高分子量之聚醯胺。具體而言，在本製程中，選用具有 60 至 100%莫耳的對 25. 酸含量之二羧酸成分，以及具 60 至 100%莫耳的至少一種 1,9-壬二胺及 2-甲基-1,8-辛二胺之二胺成分，在 15 至 35% 重量的水之存在下，於 250°C 至 280°C 之反應溫度及在該反應溫度之飽和水蒸氣壓力之 0.7 至 1 倍的反應壓力下進行聚縮合而得一級縮聚物，其後在大氣環境下自反應器取出所得之一級縮聚物，此時一級縮聚物仍保持先前的相同溫度範圍及水含量。如此所得之縮聚物具有高品質，而且製程本身簡易，以及產率高。接著使前面所得之一級縮聚物進行聚合所得之高分子量聚醯胺具有極佳之耐熱性，機械性，耐吸水性及抗化學性。

我們（即本案發明者）更發現：按照前述方法所製之一級縮聚物很少會受熱劣解，由於具有高的極限黏度故可直做固相聚合；即使在熔融聚合成高分子量聚醯胺之過程中本一級縮聚物亦不會由於副作用而劣解；本一級縮聚物呈具有高鬆密度之無發泡粉粒之形狀，故容易操作；而且在聚合反應器中，一級縮聚物之體積效率高。

此外，我們更發現下列效果：在磷系觸媒存在下，欲得一級縮聚物之聚縮合反應更為順利，而且在磷系觸媒的存在下所製之一級縮聚物擁有更佳的品質，沒有顏色

五、發明說明 (7)

，沒有膠凝微粒或不會劣解；若聚縮合反應系在"封端劑"(terminal-blocking agent)存在下進行，則可容易控制所得一級縮聚物之分子量，而且其熔融安定性更提升。基於此等發現，我們完成本發明。

具體而言，本發明提供聚醯胺之製法，包含順序如下之步驟：

(i) 使含 60 至 100%莫耳之對酞酸的二羧酸成分，和含 60 至 100%莫耳至少一種 1,9-壬二胺及 2-甲基-1,8-辛二胺的二胺成分，在 15 至 35% 重量的水之存在下，於 250 至 280°C 之反應溫度及符合下列式(i)之反應壓力(P)下，進行聚縮合反應而得一級縮聚物：

$$P_0 \geq P \geq 0.7P_0 \quad (i)$$

式中 P_0 係在反應溫度之水的飽和蒸氣壓；

(ii) 在大氣環境下，自反應器中取出前面步驟(i)所形成之一級縮聚物，此時其溫度和(i)中之範圍相同，而水含量也和(i)中之範圍相同；

(iii) 使前面步驟(ii)所取出之一級縮聚物進行固相聚合或熔融聚合，而得高分子量之聚醯胺。

本發明亦提供一級縮聚物之製法，包含順序如下之步驟：

(i) 使含 60 至 100%莫耳之對酞酸的二羧酸成分，和含 60 至 100%莫耳至少一種 1,9-壬二胺及 / 或 2-甲基-1,8-辛二胺的二胺成分，於 15 至 35% 重量水之存在下，在 250 至 280°C 之反應溫度及符合下列式(i)之反應壓力(P)

五、發明說明 (8)

下，進行聚縮合反應而得一級縮聚物：

$$(i) P_0 \geq P \geq 0.7P_0$$

(式中 P_0 指在反應溫度之水的飽和蒸氣壓)

(ii) 在大氣環境下，自反應器中取出前面步驟 (i) 所形成之一級縮聚物，此時其溫度和 (i) 中之範圍相同，水含量也和 (i) 中之範圍相同。

在製造聚醯胺之方法及製造一級縮聚物之方法中，為得一級縮聚物之聚縮合反應較佳為在磷系觸媒及／或封端劑存在下進行。本發明亦包含下列較佳之體系。

較佳體系之說明

在本發明中為得一級縮聚物必須採用做為原料單體之含 60 至 100% 莫耳對酞酸之二羧酸成分及含 60 至 100% 莫耳 (兩種二胺之總和須在此範圍內) 至少一種 1,9-壬二胺及 2-甲基-1,8-辛二胺之二胺成分。

若二羧酸成分中之對酞酸含量少於 60% 莫耳，則所得之聚醯胺的耐熱性及抗化學性等性質均不佳。若二胺成分中之 1,9-壬二胺或／及 2-甲基-1,8-辛二胺含量少於 60% 莫耳，則所得聚醯胺之耐熱性，抗化學性，耐吸水性及熔融安定性等性質均差。

依本發明較佳為所用之二羧酸成分中對酞酸之含量為 75 至 100% 莫耳。

亦較佳為二胺成分中 1,9-壬二胺或／及 2-甲基-1,8-辛二胺之含量為 75 至 100% 莫耳，尤佳為 90 至 100% 莫耳。

欲用於本發明之二胺成分可含有 1,9-壬二胺及 2-甲基

五、發明說明（ 9 ）

-1,8-辛二胺之一或兩者均含。較佳為只含1,9-壬二胺，或含1,9-壬二胺及2-甲基-1,8-辛二胺之混合物。

任何其他之二羧酸均可配用對酞酸，但用量不要超過40% 莫耳。其他的二羧酸例如有脂族二羧酸，如丙二酸，二甲基丙二酸，琥珀酸（丁二酸），戊二酸，己二酸，2-甲基己二酸，三甲基己二酸，庚二酸，2,2-二甲基戊二酸，3,3-二乙基丁二酸，壬二酸，癸二酸，辛二酸等；脂環族二羧酸，如1,3-環戊二羧酸，1,4-環己二羧酸等；以及芳族二羧酸，如異酞酸，2,6-萘二羧酸，2,7-萘二羧酸，1,4-萘二羧酸，1,4-苯撐二氧二醋酸，1,3-苯撐二氧二醋酸，聯苯酸，4,4'-氧雙（苯酸），二苯甲烷-4,4'-二羧酸，二苯砜-4,4'-二羧酸，4,4'-聯苯二羧酸等。在欲和對酞酸配合使用之其他二羧酸中，較佳為芳族二羧酸，因其可製得具有良好的耐熱性之聚醯胺。只要不妨害本發明之效果，必要時可在二羧酸成分中添加少量的多羧酸，如苯偏三酸，苯均三酸，苯均四酸等。

配用1,9-壬二胺及／或2-甲基-1,8-辛二胺之二其二胺成分用量不大於40% 莫耳。其他的二胺例如有直鏈脂族二胺，如乙二胺，丙二胺，1,4-丁二胺，1,6-己二胺，1,7-庚二胺，1,8-辛二胺，1,10-癸二胺，1,11-十一烷二胺，1,12-十二烷二胺等；分枝之脂族二胺，如3-甲基-1,5-壬二胺，2,2,4-三甲基-1,6-己二胺，2,4,4-三甲基-1,6-己二胺，5-甲基-1,9-壬二胺等；脂環族二胺

五、發明說明 (10)

，如環己二胺，甲基環己二胺，異佛爾酮二胺，雙(4-胺環己基)甲烷，原冰片烷二甲胺，三環癸烷二甲胺等；及芳族二胺，如對-苯撐二胺，間苯撐二胺，二甲苯二胺，4,4'-二胺二苯砜，4,4'-二胺二苯醚等。其他二胺可單獨使用或多種之二胺混合使用。

可配用 1,9-壬二胺及／或 2-甲基-1,8-辛二胺之其他二胺較佳為至少一種 1,6-己二胺，1,7-庚二胺，1,8-辛二胺，1,10-癸二胺，1,11-十一烷二胺及 1,12-十二烷二胺，如此所得之聚醯胺具有良好耐熱性，耐化學性及熔融安定性。

由主要為對酞酸之二羧酸（以下簡稱為"二羧酸成分"）及主要為 1,9-壬二胺及／或 2-甲基-1,8-辛二胺之二胺成分（以下簡稱為"二胺成分"）進行聚縮合而得一級縮聚物之方法例如有：(1)使自由二羧酸之二羧酸成分及自由二胺之二胺成分製造一級縮聚物之方法，(2)由預先以二羧酸成分和二胺成分所形成的鹽（尼龍鹽）製造一級縮聚物之方法，及(3)使自由羧酸之二羧酸成分和自由二胺之二胺成分配合二羧酸成分及二胺成分之鹽製造一級縮聚物之方法。

在製造一級縮聚物時，羧基對胺基之比較佳為每當量的羧基對應 0.95 至 1.05 當量的胺基。在此範圍內，聚縮合反應可順利地進行，而且所形成的一級縮聚物具有高的極限黏度及良好的熔融安定性。

依照本發明，二羧酸成分和二胺成分之聚縮合反應必

五、發明說明 (11)

須在 15 至 35% 重量，及較佳為 20 至 30% 重量的水存在下進行。在二羧酸成分和二胺成分進行聚縮合時，若存在於反應系統中的水量少於 15% 重量，則在聚縮合時，或在所形成一級縮聚物取出時，系統會固化。若然，系統會有些困擾，亦即聚縮合無利順利進行，而且所形成的一級縮聚物不易自反應器中取出。此外，自反應器取出之一級縮聚物會發泡，而使鬆密度下降，不易操作。再者，其會妨害其後步驟的體積效率之提升。另一方面，若存在於聚縮合系統中之水量大於 35%，則反應速率會下降，而且系統中之平衡聚合度會下降。結果，聚縮合反應需要的時間長，所形成的一級縮聚物之極限黏度會大幅下降。其後的一級縮聚物之固相聚合有困難。

本文中之水量係指存在於反應系統中之水量佔整個反應系統全重量（亦即構成系統中反應混合物之液相成分及固相成分之全部重量）的百分率。

欲控制二羧酸成分及二胺成分聚縮合反應系統中之水量於 15 至 35% 重量之方法並無嚴格限制。例如可採任何之下列方法：

預先製妥二羧酸成分及／或二胺成分（包含自由二羧酸，自由二胺及／或二羧酸和二胺之鹽等）之水溶液或淤漿，使得存在於反應系統中之水量在 15 至 35% 重量之間，然後將所得水溶液或淤漿加入反應器中之方法；

在反應器中直接而分別地加入二羧酸成分及二胺成分（包含自由二羧酸，自由二胺及／或二羧酸及二胺之鹽

五、發明說明 (12)

等)及水,使得反應系統中之水量在 15 至 35% 重量之間的方法;

先製備二羧酸成分及/或二胺成分(包含自由二羧酸,自由二胺及/或二羧酸和之鹽等)之水溶液或淤漿,但其濃度低以便容易操作,然後將所得水溶液或淤漿加入反應器中,加熱反應系統,移除反應器中過剩的水,使得在聚縮合系統中的水量終於在 15 至 35% 重量之間之方法。

依照本發明二羧酸成分和二胺成分之聚縮合係在前述之 15 至 35% 重量的水之存在下,反應溫度為 250 至 280°C,而反應壓力(P)則符合式(1)之要求,如此可得一級縮聚物。

$$P_0 \geq P \geq 0.7P_0 \quad (1)$$

式中 P_0 係指在反應溫度之飽和水蒸氣壓力。

在形成一級縮聚物之步驟中,若反應溫度低於 250°C,則聚縮合反應速率低,而且所形成的一級縮聚物不能有高的極限黏度。另一方面,若反應溫度大於 280°C,則所形成之一級縮聚物會劣解及帶色。較佳為欲形成一級縮聚物之聚縮合反應溫度在 260°C 至 275°C。

若聚縮合形成一級縮聚物之反應壓力低至 $0.7P_0$ 之下限以下(其乃在反應溫度下的飽和蒸氣壓的 0.7 倍以下),則須使反應器脫氣,於是大量的水蒸氣會自反應器中排出。若然,不僅是水,而且單體及寡聚物會大量自反應器揮發逸出,而所形成的一級縮聚物會喪失所欲之二

五、發明說明 (13)

胺成分和二羧酸成分之間的莫耳平衡。於是，在其後的聚合步驟中，一級縮聚物不能聚合到所欲之程度，亦即所得的聚合物不能有所欲之聚合度。此外，聚合步驟中之副反應亦無法忽視。

按照本發明，較佳為欲得一級縮聚物之聚縮合反應係在磷系觸媒存在下進行，以便提升聚縮合速率並防止聚縮合所得之一級縮聚物劣解。磷系觸媒例如是磷酸，亞磷酸，次磷酸及其鹽和酯；其中較佳為次磷酸及其衍生物，因其有能力改善一級縮聚物之品質，甚至可改善一級縮聚物經聚合所製之聚醯胺的品質（尤指耐熱性及色調）。尤佳為次磷酸鈉，因其除可如前述改善品質外，又容易取得及操作。反應系統中磷系觸媒之用量較佳為佔構成系統之二羧酸成分及二胺成分全重量的 0.01 至 5%，尤佳為 0.07 至 1%若磷系觸媒之用量少於 0.01%重量，則較無法促進聚縮合反應，而且在如此少量的磷系觸媒存在下所形成的一級縮聚物的顏色差或會劣解。另一方面，若在聚縮合系統中加入 5%重量以上的磷系觸媒，則頗會使縮聚度下降。此外，在如此大量的磷系觸媒存在下所形成的一級縮聚物之顏色不佳或有膠凝微粒。

亦較佳的使聚縮合在封端劑存在下進行。若有添加封端劑，則可容易控制所得一級縮聚物之分子量，並改善其熔融安定性。在此所用之封端劑並無特殊限制，其可為對所形成之一級縮聚物之末端胺基或末端羧基有反應性之任何單官能基化合物。例如包含單羧酸，單醯胺，

五、發明說明 (14)

酸酐，如酞酐，單異氰酸酯，單醯鹵，單酯，單醇等。其中適用於本發明之封端劑為單羧酸及單醯胺，因其反應性高，而且縮聚物之末端可安定地封端。最好是用單羧酸，因其除有前述優點外，又容易操作。

做為較佳封端劑之單羧酸並無特殊限制，只要其可和胺基反應即可。例如脂族單羧酸，如醋酸，丙酸，丁酸，戊酸，己酸，辛酸，月桂酸（十二烷酸），十三烷酸，十四烷酸，十六烷酸，十八烷酸，特戊酸，異丁酸等；脂環族單羧酸，如環己羧酸等；芳族單羧酸，如苯甲酸，甲苯酸， α -萘羧酸， β -萘羧酸，甲基萘羧酸，苯醋酸等；及其混合物。其中特佳為醋酸，丙酸，丁酸，戊酸，己酸，辛酸，十二烷酸，十三烷酸，十四烷酸，十六烷酸，十八烷酸及苯酸，因其反應性，成本及封端之安定性均佳。

在本發明做為較佳封端劑之單胺亦無特殊限制，只要能與羧基反應即可。例如是脂族單胺，如甲胺，乙胺，丙胺，丁胺，己胺，辛胺，癸胺，硬脂胺，二甲胺，二乙胺，二丙胺，二丁胺等；脂族單胺，如環己胺，二環己胺等；芳族胺，如苯胺，甲苯胺，二苯胺，萘胺等；及其混合物。其中特佳為丁胺，己胺，辛胺，癸胺，硬脂胺，環己胺及苯胺，因其反應性，成本及封端之安定性均佳。

用於製造一級縮聚物之封端劑用量封端賴於封端劑本身之反應性及沸點，以及所用反應裝置及反應條件而定

五、發明說明 (15)

。但一般而言，封端劑之用量係佔用於聚縮合之所有二羧酸及二胺之莫耳數的 0.1 至 15%。

較佳為使欲製得一級縮聚物之聚縮合反應進行至自反應器取出的一級縮聚物在 30°C 濃硫酸中測得的極限黏度 $[\eta]$ 至少 0.08 升 / 10 克，尤佳為至少 0.12 升 / 10 克，最好是至少 0.15 升 / 10 克。

欲得一級縮聚物之反應時間端賴於反應溫度及存在於聚縮合系統之水量而定。只聚縮合之反應條件如前述，則反應時間通常為 5 小時或更短，在此反應時間內所形成之一級縮聚物在前述條件測得之極限黏度至少為 0.08 升 / 10 克，亦即有令人滿意的高聚合度。

依照本發明之方法，欲得一級縮聚物之聚縮合反應可分批或連續地進行。

為防止所形成的一級縮聚物黏附在所用反應器壁，確保均勻的聚縮合，以及能獲得具均勻顆粒尺寸之一級縮聚物之粉粒，較佳為在欲得一級縮聚物之聚縮合系統須加以攪拌。

其後自反應器中取出聚縮合步驟所形成之一級縮聚物。此項取出操作係在大氣環境下進行，而反應系統之溫度仍維持在前述之 250 至 280°C 之範圍，反應系統中之水量亦維持在 15 至 35% 重量。

按照本發明之方法，由反應器中取出一級縮聚物之操作不需用能特殊地控制內壓之特殊壓力容器來收集產物，也不會有由另一水管加水於反應器中之麻煩。按照本

五、發明說明 (16)

發明之方法所形成之一級縮聚物可在大氣環境下直接取出所形成之一級縮聚物，而合產物之反應系統的溫度仍維持在前述範圍，反應系統中之水量亦維持在前述之範圍。在此種條件下，自反應器中取出之一級縮聚物很少會受熱劣解，並且可呈不發泡之粉粒形式（含粉末及顆粒），又具有令人滿意之高極限黏度及高鬆密度。按照本發明之方法可依極簡易之方式進行，而且產率高。

自反應器中取出一級縮聚物之速率可被控制，端賴於反應器之尺寸，反應器中內含物之量，周遭溫度，排出口之尺寸及排出嘴之長度而定。但一般而言，一級縮聚物取出之線速為 10 至 100 米／秒，如此可縮短取出時間，提升產率，並可防止取出之一級縮聚物黏附在取出裝置內壁。在此條件自反應器取出之一級縮聚物立即利用在一級縮聚物取出時水分蒸發帶走之相熱而使其溫度降至 100°C 或以下。因此，即使在大氣環境之空氣中取出一級縮聚物，亦很少會因氧而劣解。但為能確實防止一級縮聚物因氧化而劣解，尤佳為在大氣壓力下於氮氣氛圍中取出一級縮聚物。

按照前述方法所得之一級縮聚物在 30°C 於濃硫酸中測得之極限黏度 $[\eta]$ 較佳為至少 0.08 升／10 克，尤佳為至 0.12 升／10 克，最好是至少 0.15 升／10 克。

在此所得之一級縮聚物具有前述令人滿意的極限黏度，故可直接做高溫的固相聚合而得高分子量聚醯胺。在固相聚合時，一級縮聚物粉粒即使在高溫也不合熔合或

五、發明說明 (17)

聚集。此外，本一級縮聚物亦可進行熔融聚合，而不會有副反應而劣解。

在此所形成之一級縮聚物通常呈非發泡粉粒或顆粒之形式，具有至少 0.25 之高鬆密度。因此，在後聚合成為高分子量聚醯胺的操作中，一級縮聚物很少會破碎，聚集或黏附在聚合裝置的內壁，亦即容易操作。此外，在聚合裝置中可加入大量的一級縮聚物，亦即在後聚合操作之體積效率高必要時，一級縮聚物可做緻密化處理或造粒，以便進一步提高鬆密度並將顆粒被覆。

一級縮聚物如前述方式自反應器中取出後，就聚合成高分子量聚醯胺。一級縮聚物可依任何所欲之方式進行聚合反應。例如自反應器取出後，就直接進行聚合；或是自反應器取出後，先將一級縮聚物乾燥，然後才聚合；或一級縮聚物自反應器中取出後，儲存一段時間才進行聚合；或一級縮聚物自反應器取出後，如前述先做緻密化處理或造粒，然後才進行聚合反應。

一級縮聚物可做固相或熔融相聚合。固相聚合較為有利之處所得的聚醯胺較不會受熱劣解；而熔融聚合較為有利之處是反應時間較短。就本發明而言，較佳為固相聚合，因為所製之聚醯胺具有較佳之耐熱性、抗化學性、尺寸安定性及色調。

一級縮聚物之固相聚合方法及條件並無特殊限制，只要一級縮聚物在所有時間內均呈固相，不熔融、聚集及

五、發明說明 (18)

劣解，則任何方法及條件均適用。一級縮聚物較佳的方法是在不高於其熔點之溫度（通常為 200 至 280°C），緩和地攪拌約 2 至 20 小時。為防止欲聚合之一級縮聚物及甚至所形成之聚醯胺發生氧化劣解，則較佳為在例如氮氣或二氧化碳等惰氣籠罩下進行固相聚合。

一級縮聚物熔融聚合之方法及條件亦無特殊限制，只要一級縮聚物能在熔融狀態進行聚合而使熱劣解最小化之任何方法及條件均可用。一級縮聚物較佳之聚合方法是加入例如擠壓機等之熔融裝置中，加熱至不低於其熔點之溫度（通常是 260 至 350°C）經約 1 至 10 分鐘。

依照本發明，必要時，可在製造一級縮聚物時，或聚合時（尤指熔融聚合時），或在聚合後之任一階段，於一級縮聚物或由其所得之聚醯胺中加入任何添加劑：包含各種纖維物質，如玻璃纖維，碳纖維等，及無機粉末填充料，有機粉末填充料，著色劑，紫外線吸收劑，光安定劑，抗氧化劑，抗靜電劑，阻燃劑，結晶促進劑，助塑劑，潤滑劑等，以及任何其他聚合物。

利用本發明所得之聚醯胺具有極佳之性質，如耐熱性，機械性，抗吸水性及抗化學性。具有如此極佳性質之聚醯胺本身，或任意摻入前述各種添加劑或其他聚合物而依組成物之形式可模塑或紡絲成為各種製品或纖維。傳統聚醯胺通常所用的任何模塑方法及紡絲方法均適用於本聚醯胺之模塑或紡絲。例如可採用注塑，吹塑，擠壓，壓塑，撐壓，真空模塑等，以及熔融紡絲等方法。模塑製品

五、發明說明 (19)

及紡製纖維有許多種應用，不僅可用做工程塑膠，亦可用做其他的工業材料，電機及電子裝置，汽車零件，辦公室裝置等及家庭用品之材料。

實施例

茲以非限制本發明範圍之實施例做更詳盡的說明。在下列實施例中，所得一級縮聚物之鬆密度，一級縮聚物及由其所製之聚醯胺的極限黏度 $[\eta]$ 、融點以及所得聚醯胺之抗張強度及伸長率乃按照下述方法測定之。

(1) 一級縮聚物之鬆密度

按照日本工業規格 JIS K-6911 之試法測得。

(2) 一級縮聚物及聚醯胺之極限黏度 $[\eta]$

在濃硫酸中溶解欲測定之一級縮聚物或聚醯胺試樣，而得濃度為 0.05, 0.1, 0.2 及 0.4 克/升之試樣溶液。在 30℃ 測定諸試樣溶液之特性黏度。由前述四種濃度之黏度畫圖外插至濃度為 0 時之數據即為極限黏度 $[\eta]$ 。

(3) 聚醯胺之融點：使用微差掃描熱量測定儀(美特拉公製、DSC30)加以測定。亦即，將處於絕對乾燥狀態之聚醯胺，在氮氣氣流下，350℃ 下溶解後，以 10℃/分之冷卻速度冷卻至 50℃，其次，以 10℃/分之速度升溫以測定融點(T_m)。

(4) 聚醯胺之抗張強度及伸長率

將下列實施例及對照例所得之聚醯胺模塑成 JIS 1 號之啞鈴型試片(厚度 3 毫米)，並依照 JIS K-7113 試法測定抗張強度及伸長率。

實施例 1

(1) 在 1 升的壓熱釜中加入 163.64 克(0.985 莫耳)對酞酸，134.55 克(0.85 莫耳)1,9-壬二胺，23.74 克(0.15 莫耳)2-甲基-1,8-辛二胺，3.664 克(0.030 莫耳)苯甲酸，0.326 克次磷酸鈉單水合物 108.64 克水，並以氮氣沖先

五、發明說明 (20)

。存在於反應系統中之水量為 25% 重量。加熱 2 小時，使內溫升至 200°C。在此條件下，使原料反應 1 小時。反應時，關閉壓熱釜，並從頭到尾均攪拌反應物。內壓為 46 氣壓 (1.0P_o)。

(2) 其後，保持反應器內溫為 260°C，而且存在於反應器中之水量為 25% 重量，同時由反應器底部之注嘴 (直徑 6 毫米) 取出 (1) 之反應產物，放入氮氣氛圍之常溫常壓收集器中歷 3 分鐘。然後，在 120°C 乾燥，可得粉末狀，未發泡之一級縮聚物。按照前述之方法測定一級縮聚物之鬆密度及極限黏度，結果列於表 1 中。

(3) 在 1 升的圓底燒瓶中加入 250 克 (2) 所得之一級縮聚物粉末，並以氮氣沖洗。氮氣引入之流速為 300 毫升 / 分鐘，攪拌並加熱，在 2 小時內使內溫升至 250°C，歷 2 小時。在該條件下，進行固相聚合 5 小時，而得聚醯胺。冷卻所得聚醯胺至約室溫，然後自圓底燒瓶中取出。依照前述方法測定極限黏度及融點，結果如表 1 所示。

(4) 利用擠筒溫度 330°C 及模溫 150°C 之條件將 (3) 所得聚醯胺注塑成 JIS 1 號之啞鈴型試片 (厚度為 3 毫米)。按前述之方法測定抗張強度及伸長率，結果列於表 1 中。

實施例 2

(1) 在 1 升壓熱釜中加入 163.64 克 (0.985 莫耳) 對酞酸，158.29 克 (1.00 莫耳) 1,9-壬二胺，3.664 克 (0.030 莫耳) 苯酸，0.326 克次磷酸鈉單水合物，及 139.68 克水。存在於反應系統中的水量為 30% 重量。加熱 2 小時，使

五、發明說明 (21)

內溫升至 270°C。在此條件下，反應 1 小時。反應時，關閉壓熱釜，在整個反應時間均攪拌反應器內含物，內壓為 54 氣壓 (1.0P₀)。

(2) 其次，保持反應器內溫為 270°C，存在於反應中之水量為 30% 重量，同時經由反應器底部之注嘴 (6 毫米直徑) 自反應器取出 (1) 中之反應產物，放入氮氣氛圍之常溫常壓的收集器中歷 3 分鐘。然後，在 120°C 乾燥而得粉末狀未發泡之一級縮合物。按前述方法測得之一級縮聚物之鬆密度及極限黏度，列於表 1 中。

(3) 在 1 升的圓底燒瓶中加入 250 克 (2) 所得一級縮聚物粉末，以氮氣沖洗；該氮氣之引入流速為 300 毫升 / 分鐘，攪拌並加熱，內溫達 250°C 歷 2 小時。在此條件下進行固相聚合 5 小時，而得聚醯胺。冷卻所得聚醯胺至約室溫，然後自圓底燒瓶取出。依照前述方法測定極限黏度及融點，結果如表 1 所示。

(4) 利用 340°C 擠筒溫度及 150°C 模溫將 (3) 所得聚醯胺注塑成 JIS 1 號之啞鈴型試片 (厚度 3 毫米)。按照前述方法測定抗張強度及伸長率，結果列於表 1 中。

實施例 3

(1) 在 1 升壓熱釜中加入 163.64 克 (0.985 莫耳) 對酞酸，79.15 克 (0.50 莫耳) 1,9-壬二胺，79.15 克 (0.50 莫耳) 2-甲基-1,8-辛二胺，3.664 克 (0.030 莫耳) 苯甲酸，0.326 克次磷酸鈉單水合物 (相當於單體原料重量的 0.1%) 及 108.64 克水，並以氮氣沖洗。存在於反應系統中之水量

五、發明說明 (22)

佔 25% 重量。加熱 2 小時，使內溫升至 250°C。在此條件下，反應 1 小時。反應時關閉壓熱釜，並且整個反應時間均攪拌反應物。內壓為 39 氣壓 (1.0P₀)。

(2) 其後，保持反應器內溫為 250°C，及存在反應器中之水量為 25% 重量，同時由反應器底部之注嘴 (6 毫米直徑) 取出 (1) 之反應產物，放入氮氣氛圍之常溫常壓收集器中歷 3 分鐘。然後在 120°C 乾燥，得粉末狀未發泡一級縮聚物。按照前述方法測定鬆密度及極限黏度，結果列於表 1。

(3) 在 1 升圓底燒瓶中加入 250 克 (2) 所得一級縮聚物粉末，並以氮氣沖洗。該氮氣引入之流速為 300 毫升 / 分鐘，攪拌、加熱，在 2 小時內使內溫升至 230°C。在此條件下進行固相聚合 10 小時，得聚醯胺。冷卻所得聚醯胺至約室溫，然後自圓底燒瓶中取出。按前法測定極限黏度及融點，結果列於表 1。

(4) 利用 290°C 擠筒溫度及 150°C 模溫將 (3) 所得聚醯胺注塑成 JIS 1 號啞鈴型試片 (厚度 3 毫米)。按前法測定抗張強度及伸長率，結果列於表 1。

實施例 4

(1) 在 1 升壓熱釜中加入 163.64 克 (0.985 莫耳) 對酞酸，134.55 克 (0.85 莫耳) 1,9-壬二胺，23.74 克 (0.15 莫耳) 2-甲基-1,8-辛二胺，5.495 克 (0.045 莫耳) 苯甲酸，0.326 克次磷酸鈉單水合物及 81.48 克水，並以氮氣沖洗。存在於反應系統中之水量為 20% 重量。加熱 2 小時，使內

五、發明說明 ()

溫升至 270°C。在此條件下，反應 1 小時。反應時，關閉壓熱釜，攪拌反應物整個時間。內壓為 54 氣壓 (1.0P₀)。

(2) 其後，保持反應器內溫為 270°C 及存在於反應器中之水量為 20% 重量，同時自反應器底部之注嘴 (6 毫米直徑) 取出 (1) 之產物，放入氮氣氛圍之常溫常壓收集器歷 3 分鐘。然後在 120°C 乾燥，得粉末狀未發泡之一級縮聚物。按前法測定一級縮聚物之鬆密度及極限黏度。

(3) 將 (2) 所得一級縮聚物粉末飼入具有排氣孔之雙螺桿擠壓機 (直徑 25 毫米，長度 625 毫米) 進行熔融聚合，其中擠筒溫度為 330°C，平均滯留時間為 5 分鐘，經排氣孔脫氣之壓力為 10 毫米汞柱。按前法測定聚醯胺之極限黏度及融點，結果列於表 1。

(4) 利用 330°C 擠筒溫度及 150°C 模溫將 (3) 所得聚醯胺注塑成 JIS 1 號啞鈴型試片 (厚度 3 毫米)。按前法測定抗張強度及伸長率，結果列於表 1。

抗張強度及伸長率。

實施例 5

(1) 在 1 升的壓熱釜中加入 163.64 克 (0.985 莫耳) 對酞酸，134.55 克 (0.85 莫耳) 1,9-壬二胺，23.74 克 (0.15 莫耳) 2-甲基-1,8-辛二胺，0.326 克次磷酸鈉單水合物 108.64 克水，並以氮氣沖先。存在於反應系統中之水量為 25% 重量。加熱 2 小時，使內溫升至 200°C。在此條件下，使原料反應 1 小時。反應時，關閉壓熱釜，並從頭到尾均攪拌反應物。內壓為 46 氣壓 (1.0P₀)。

五、發明說明 (24)

(2) 其後，保持反應器內溫為 260°C，而且存在於反應器中之水量為 25% 重量，同時由反應器底部之注嘴（直徑 6 毫米）取出 (1) 之反應產物，放入氮氣氛圍之常溫常壓收集器中歷 3 分鐘。然後，在 120°C 乾燥，可得粉末狀，未發泡之一級縮聚物。按照前述之方法測定一級縮聚物之鬆密度及極限黏度，結果列於表 1 中。

(3) 在 1 升的圓底燒瓶中加入 250 克 (2) 所得之一級縮聚物粉末，並以氮氣沖洗。氮氣引入之流速為 300 毫升/分鐘，攪拌並加熱，在 2 小時內使內溫升至 250°C，歷 2 小時。在該條件下，進行固相聚合 5 小時，而得聚醯胺。冷卻所得聚醯胺至約室溫，然後自圓底燒瓶中取出。依照前述方法測定極限黏度及融點，結果如表 1 所示。

(4) 利用擠筒溫度 330°C 及模溫 150°C 之條件將 (3) 所得聚醯胺注塑成 JIS 1 號之啞鈴型試片（厚度為 3 毫米）。按前述之方法測定抗張強度及伸長率，結果列於表 1 中。

對照例 1

(1) 在 1 升壓熱釜中加入 81.82 克 (0.493 莫耳) 對酞酸，67.27 克 (0.425 莫耳) 1,9-壬二胺，11.87 克 (0.075 莫耳) 2-甲基-1,8-辛二胺，1.832 克 (0.015 莫耳) 苯酸，0.163 克次磷酸鈉單水合物及 244.43 克水，並以氮氣沖洗。存在於反應系統中的水量為 60% 重量。加熱 2 小時，使內溫達 260°C。在該條件下，反應 1 小時。反應時，關閉壓熱釜，整個時間均攪拌反應物。內壓為 46 氣壓 (1.0

五、發明說明 (25)

P₀)。

(2) 其後，保持反應器內溫為 260°C，且存在於反應器內之水量為 60% 重量，同時自反應器底部 6 毫米直徑之注嘴取出 (1) 之反應產物，放入氮氣氛圍之常溫常壓收集器，歷 3 分鐘。然後在 120°C 乾燥，得一級縮聚物粉末。按前法測定一級縮聚物之鬆密度及極限黏度，結果列於表 2。

(3) 在 1 升圓底燒瓶中放入 250 克 (2) 所得一級縮聚物粉末，並以氮氣沖洗。該氮氣引入之流速為 300 毫升/分鐘；攪拌並加熱，在 2 小時內使內溫升至 250°C。在此條件下，聚合物顆粒受熱會熔融在一起，因為不能繼續做固相聚合，故中止系統之運作。

對照例 2

(1) 在 1 升壓熱釜中加入 163.64 克 (0.985 莫耳) 對酞酸，134.55 克 (0.85 莫耳) 1,9-壬二胺，23.74 克 (0.15 莫耳) 2-甲基-1,8-辛二胺，3.664 克 (0.030 莫耳) 苯酸，0.362 克次磷酸鈉單水合物及 16.30 克水，並以氮氣沖洗。存在於反應系統中之水量為 5% 重量。加熱 2 小時，使內溫達 260°C。在此條件下，反應 1 小時；但在反應時，整個系統固化，而無法自反應器中取出內合物。反應時，內壓為 46 氣壓 (1.0P₀)。

對照例 3

(1) 在 1 升壓熱釜中加入 163.64 克 (0.985 莫耳) 對酞酸，134.55 克 (0.85 莫耳) 1,9-壬二胺，23.74 克 (0.15 莫耳)

五、發明說明 (26)

2-甲基-1,8-辛二胺, 3.664 克(0.030 莫耳)苯酸, 0.326 克次磷酸鈉單水合物及 108.64 克水, 並以氮氣沖洗。存在於反應系統中的水量為 25% 重量。加熱 2 小時, 內溫達 260℃。在此條件下, 關閉反應器而進行反應 1 小時。然後在 30 分鐘內加熱至 330℃, 並在 330℃ 繼續反應 30 分鐘。其後打開反應器, 壓力降為大氣壓, 然後在 1 毫米汞柱之低壓下脫氣。在此條件下, 繼續反應 30 分鐘, 直接得聚醯胺。反應時, 整個時間均攪拌系統。

(2) 其次, 以 1 仟克力/平方厘米之氮氣加壓反應器, 使其內的聚醯胺經由反應器底部的注嘴流出成為擠出條, 進入冷卻水槽中 15 分鐘, 並切粒。按前法測定聚醯胺之極限黏度及融點, 結果列於表 2。

(3) 利用 330℃ 擠筒溫度及 150℃ 模溫將(2)所得聚醯胺注塑成 JIS 1 號啞鈴型試片(3 毫米厚)。按前法測定抗張強度及伸長率, 結果列於表 2。

對照例 4

(1) 在 1 升壓熱釜中加入 163.64 克(0.985 莫耳)對酞酸, 134.55 克(0.85 莫耳)1,9-壬二胺, 23.74 克(0.15 莫耳)2-甲基-1,8-辛二胺, 3.664 克(0.030 莫耳)苯酸, 0.326 克次磷酸鈉單水合物及 108.64 克水, 並以氮氣沖洗。存在於反應系統中之水量為 25% 重量。加熱 2 小時, 使內溫達 260℃。在此條件下, 反應 1 小時。反應時, 整個

五、發明說明 (27)

時間均攪拌反應物，但常常脫氣，以保持內壓為 20 仟克／平方厘米 ($0.43P_0$)。在反應時，排出之水量為 104 克。

(2) 其次，保持反應器內溫於 260°C 及反應器內存在之水量為 25% 重量，由反應器底部 6 毫米直徑之注嘴取出(1)產物，放入氮氣氛圍之常溫常壓收集器中，歷 3 分鐘。然後在 120°C 乾燥 3 分鐘，得一級縮聚物粉末。按前法測定之鬆密度及極限黏度，結果列於表 2。

(3) 在 1 升圓底燒瓶中加入 250 克(2)所得一級縮聚物粉末，以氮氣沖洗。該氮氣引入之流速為 300 毫升／分鐘；加熱並攪拌，在 2 小時內使內溫升至 250°C 。在此條件下進行固相聚合 5 小時，得聚醯胺。冷卻所得聚醯胺至約室溫，然後自圓瓶燒瓶中取出。如前法測定極限黏度及融點，結果列於表 2。

(4) 利用 330°C 擠筒溫度及 150°C 模溫將(3)所得聚醯胺注塑成 JIS 1 號啞鈴型試片 (厚度 3 毫米)。按前法測定抗張強度及伸長率，結果列於表 2。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (28)

表 1

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5 ³⁾
[單體原料組成 ¹⁾]					
二羧酸成分(% 莫耳)	TA 100	TA 100	TA 100	TA 100	TA 100
二胺成分(% 莫耳)	NMDA 85 NODA 15	NMDA 100	NMDA 50 NODA 50	NMDA 85 NODA 15	NMDA 85 NODA 15
[一級縮聚物之製造]					
聚縮合條件	260	270	250	270	260
反應溫度(°C)					
反應壓力(氣壓)及 P ₀ 之倍數	46 (1.0P ₀)	54 (1.0P ₀)	39 (1.0P ₀)	54 (1.0P ₀)	46 (1.0P ₀)
水量(% 重量)	25	30	25	20	25
反應時間	1 小時	1 小時	1 小時	1 小時	1 小時
一級縮聚物之物性					
鬆密度	0.32	0.33	0.32	0.34	0.32
極限黏度[η](升/10克)	0.21	0.16	0.15	0.20	0.20
[聚醯胺之製造]					
聚合條件	固相	固相	固相	熔融	固相
聚合方法	聚合	聚合	聚合	聚合	聚合
聚合溫度(°C)	250	250	230	330	250
聚合時間	5 小時	5 小時	5 小時	5 小時 ²⁾	5 小時
聚醯胺物性					
極限黏度[η](升/10克)	1.31	1.26	1.30	1.29	2.15
抗張強度(仟克力/平方厘米)	950	970	900	950	810
伸長率(%)	19	17	22	19	10
融點(°C)	306	317	265	306	304

1)TA: 對酞酸, NMDA: 1,9-壬二胺, MODA: 2-甲基-1,8-辛二胺

2)指在擠壓機內之滯留時間

3)未使用苯甲酸(封端劑)

五、發明說明(29)

表2

	對照例1	對照例2	對照例3	對照例4
[單體原料組成 ¹⁾ 二羧酸成分(% 莫耳)	TA 100	TA 100	TA 100	TA 100
二胺成分(% 莫耳)	NMDA 85 MODA 15	NMDA 85 MODA 15	NMDA 50 MODA 50	NMDA 85 MODA 15
[初級縮聚物之製造] 聚縮合條件 反應溫度(°C)	260	260	熔融聚合 260至 330 ⁴⁾	260
反應壓力(氣壓)及P ₀ 之倍數	46 (1.0P ₀)	46 (1.0P ₀)	- ⁴⁾	20 (0.43P ₀)
水量(% 重量)	60	5	25	25
反應時間	1 小時	1 小時 ³⁾	3 小時 ⁴⁾	1 小時
初級縮聚物之物件 鬆密度	0.35	- ³⁾	—	0.32
極限黏度[η](升/10克)	0.06	- ³⁾		0.13
[聚醯胺之製造] 聚合條件 聚合方法	固相 聚合 ²⁾	- ³⁾		固相 聚合
聚合溫度(°C)	250	- ³⁾		250
聚合時間	5 小時	- ³⁾		5 小時
聚醯胺物件 極限黏度[η](升/10克)	- ²⁾	- ³⁾	1.25	0.80
抗張強度(仟克力/平方厘米)	- ²⁾	- ³⁾	510	600
伸長率(%)	- ²⁾	- ³⁾	3	3
融點(°C)	- ²⁾	- ³⁾	300	306

- 1)TA: 對酞酸, NMDA: 1,9-壬二胺, MODA: 2-甲基-1,8-辛二胺。
- 2)由於在固相熔融聚合時, 一級縮聚物粒熔融, 故中斷系統之操作。
- 3)由於在形成一級縮聚物時, 整個系統固化, 無法自反應器取出產物。
- 4)由二羧酸成分和二胺成分直接熔融聚合製造聚醯胺。

五、發明說明 (30)

在實施例 1 至 4 中，使含 60 至 100%莫耳對酞酸之二羧酸成分和含 60 至 100%莫耳之至少一種 1,9-壬二胺及 2-甲基-1,8-辛二胺之二胺成分在 15 至 35% 重量水存在下，於 250°C 至 280°C 之反應溫度及 P_0 至 $0.7P_0$ 之反應壓力 P (其中 P_0 係指在反應溫度之水的飽和蒸氣壓) 之條件下進行聚縮合反應，而得一級縮聚物，然後在前述步驟的溫度範圍及水量範圍內，於大氣環境下自反應器取出所得之一級縮聚物。由前面表 1 之數據可知實施例 1 至 5 可得未發泡之一級縮聚物粉末，具有高的鬆密度，容易處理，體積效率亦高，極限黏度高，而能順利地進行其後的固相或熔融聚合，以致獲得聚醯胺。此外，由本一級縮聚物經其後的固相或熔融聚合所得之聚醯胺具高極限黏度，其模塑品具有良好的抗張強度及伸長率等機械性質。

又，所得之聚醯胺之融點亦足夠高，顯示良好之耐熱性。下述數據僅供參考，即市售之尼龍 6 之融點為 220°C、尼龍 66 之融點為 262°C。

在對照例 1 中，使含 60 至 100%莫耳對酞酸之二羧酸成分及含 60 至 100%莫耳至少一種 1,9-壬二胺及 2-甲基-1,8-辛二胺之二胺成分在 250 至 280°C 之反應溫度及 P_0 至 $0.7P_0$ 之反應壓力 P 下進行聚縮合反應，只是反應系統中存在的水量大於 35% 重量。如表 2 所示，對照例 1 所得一級縮聚物具有極低的極限黏度，故不能順利地進行其後的固相聚合反應。

在對照例 2 中，使含 60 至 100%莫耳對酞酸之二羧酸成

五、發明說明 (31)

分及含 60 至 100%莫耳之至少一種 1,9-壬二胺及 2-甲基-1,8-辛二胺的二胺成分，在 250 至 280°C 之反應溫度及 P_0 至 $0.7P_0$ 的反應壓力 P 進行聚縮合反應，但存在於反應系統中的水量少於 15% 重量。由表 2 可知對照例 2 之聚縮合系統在反應就固化，故無法自反應器取出產物。

在對照例 3 中，使含 60 至 100%莫耳對酞酸之二羧酸成分及含 60 至 100%莫耳至少一種 1,9-壬二胺及 2-甲基-1,8-辛二胺的二胺成分不光聚縮合成一級縮聚物，而是經一步的熔融聚合就直接聚合成聚醯胺。如表 2 所示，所得的聚醯胺的抗張強度及伸長率均很差，而且其機械性質亦不佳。

在對照例 4 中，使含 60 至 100%莫耳對酞酸之二羧酸成分，和含 60 至 100%莫耳之至少一種 1,9-壬二胺及 2-甲基-1,8-辛二胺的二胺成分在 15 至 35% 重量的水存在下，於 250 至 280°C 之反應溫度下形成一級縮聚物。在前步驟的溫度範圍及水量範圍內，於大氣環境取出所得之一級縮聚物。但是欲得一級縮聚物之聚縮合系統之壓力低於 $0.7P_0$ 。如表 2 所示。所得一級縮聚物之極限黏度低，而且所製之聚醯胺的極限黏度，抗張強度及伸長率均差。又知該聚醯胺的機械性質不佳。

雖然本發明以具體的實施例做詳細的說明；很顯然的，行家可做各種的改變或修改，均不脫離本發明之精義及範圍。

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

聚醯胺之製法

本發明乃有關聚醯胺之製法，及做為製造聚醯胺所需之中間體之一級縮聚物的製法。

更精確而言，本發明提供一級縮聚物之製法，包含使含 60 至 100% 莫耳對酞酸之二羧酸成分和含 60 至 100% 莫耳 1,9-壬二胺及 / 或 2-甲基-1,8-辛二胺之二胺成分，在 15 至 35% 重量水之存在下，於 250 至 280°C 之反應溫度及符合下列式(1)之反應壓力(P)之條件下進行聚縮合反應而得之：

$$P_0 \geq P \geq 0.7P_0 \quad (1)$$

接著在和前步驟相同的溫度範圍及水量範圍內，於大氣環境自反應器取出前步驟所得之一級縮聚物。本發明更提供使前面所製之一級縮聚物進行聚合而得高分子量的聚醯胺之方法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱: METHOD FOR PRODUCING POLYAMIDES)

The invention relates to a method for producing polyamides, and to a method for producing primary polycondensates which are intermediates for polyamide production.

More precisely, the invention relates to a method for producing primary polycondensates, which comprises a step of polycondensing a dicarboxylic acid component having a terephthalic acid content of from 60 to 100 mol% and a diamine component in which the amount of 1,9-nonanediamine and/or 2-methyl-1,8-octanediamine falls between 60 and 100 mol%, in the presence of water of being from 15 to 35 % by weight, at a reaction temperature falling between 250°C and 280°C and under a reaction pressure (P) that satisfies the following formula (1):

$$P_0 \geq P \geq 0.7P_0 \quad (1)$$

where P_0 indicates the saturated vapor pressure of water at the reaction temperature,

to form a primary polycondensate, followed by a step of taking the resulting primary polycondensate as formed in the previous step out of the reactor in an atmospheric environment while it is at a temperature within the same range as in the previous step and has a water content within the same range as in the previous step. The invention further relates to a method of polymerizing the primary polycondensate prepared previously into a polyamide having an increased molecular weight.

91.5.-8 修正
補正

申請日期	88.7.13
案號	88111847
類別	C08G 69/60

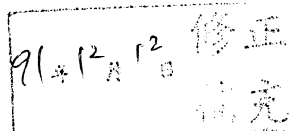
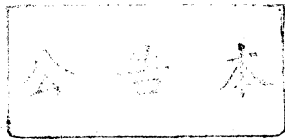
523528

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

新 型

一、發明 新型名稱	中 文	聚醯胺之製法 (91年5月8日修正)
	英 文	METHOD FOR PRODUCING POLYAMIDES
二、發明 創作人	姓 名	1. 田村興造 4. 松永 進 2. 岡 秀明 3. 渡邊和則
	國 籍	1. 日本 2. 日本 3. 日本 4. 日本
	住、居所	1. 岡山縣倉敷市酒津 2045-1 株式會社クラレ内 2. 岡山縣倉敷市酒津 2045-1 株式會社クラレ内 3. 岡山縣倉敷市酒津 1621 株式會社クラレ内 4. 岡山縣倉敷市酒津 1621 株式會社クラレ内
	三、申請人	姓 名 (名稱)
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	岡山縣倉敷市酒津 1621
	代 表 人 姓 名	松尾博人



六、申請專利範圍

第 88111847 號「聚醯胺之製法」專利案

(91 年 12 月 12 日修正)

六、申請專利範圍：

1. 一種製造聚醯胺之方法，包括順序如下之步驟：

(i) 使含 60 至 100% 莫耳之對酞酸的二羧酸成分和含 60 至 100% 莫耳至少一種 1,9-壬二胺及 2-甲基-1,8-辛二胺的二胺成分，在 15 至 35% 重量的水之存在下，於 250 至 280°C 之反應溫度及符合下列式 (1) 之反應壓力 (P) 下，進行聚縮合反應而得一級縮聚物：

$$P_0 \geq P \geq 0.7P_0 \quad (1)$$

式中 P_0 係在反應溫度之水的飽和蒸氣壓；

(ii) 在大氣環境下，自反應器中取出前面步驟 (i) 所形成之一級縮聚物，此時其溫度和 (i) 中之範圍相同，而水含量也和 (i) 中之範圍相同；

(iii) 使前面步驟 (ii) 所取出之一級縮聚物進行固相聚合或熔融聚合，而得高分子量之聚醯胺。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中 (i) 之聚縮合反應係在選自相對二羧酸成分及二胺成分之總量之 0.01~5 重量% 的磷酸；亞磷酸；次磷酸；或彼等之鹽、酯之磷系觸媒存在下進行。

3. 如申請專利範圍第 1. 或 2 項之方法，其中 (i) 之聚縮合反應係在選自單羧酸或單胺之封端劑存在下

六、申請專利範圍

進行。

4. 一種製造一級縮聚物之方法，包含順序如下之步驟

(i) 使含 60 至 100%莫耳之對酞酸的二羧酸成分，和含 60 至 100%莫耳至少一種 1,9-壬二胺及 2-甲基-1,8-辛二胺的二胺成分，於 15 至 35% 重量水之存在下，在 250 至 280°C 之反應溫度及符合下列式 (i) 之反應壓力 (P) 下，進行聚縮合反應而得一級縮聚物：

$$P_0 \geq P \geq 0.7P_0 \quad (i)$$

(式中 P_0 指在反應溫度之水的飽和蒸氣壓)

(ii) 在大氣環境下，自反應器中取出前面步驟 (i) 所形成之一級縮聚物，此時其溫度和 (i) 中之範圍相同，水含量也和 (i) 中之範圍相同。

5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中 (i) 之聚縮合反應係在選自相對二羧酸成分及二胺成分之總量之 0.01~5 重量%的磷酸；亞磷酸；次磷酸；或彼等之鹽、酯之磷系觸媒存在下進行。

6. 如申請專利範圍第 4 或 5 項之方法，其中 (i) 之聚縮合反應係在選自單羧酸或單胺之封端劑存在下進行。