I711652

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本　**(11)證書號數：TW I711652 B**

(45)公告日： 中華民國 109 (2020) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：108129060　(22)申請日： 中華民國 108 (2019) 年 08 月 15 日

(51)Int. Cl.：　*C08G69/28　(2006.01)*

(30)優先權：2018/08/21　日本　2018-154372

(71)申請人：日商三菱瓦斯化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.　(JP)
日本

(72)發明人：山下桃子 YAMASHITA, MOMOKO (JP) ；小黑葉月 OGURO, HATSUKI (JP) ；小田尚史 ODA, TAKAFUMI (JP)

(74)代理人：周良吉；周良謀

(56)參考文獻：

TW　201510075A　TW　201800442A

審查人員：陳建安

申請專利範圍項數：9 項　圖式數：0　共 35 頁

(54)名稱

非晶性聚醯胺樹脂之製造方法

(57)摘要

本發明提供一種非晶性聚醯胺樹脂之製造方法，其在製造具有來自異佛爾酮二胺之構成單元、來自碳數 8 ～ 14 之 α,ω-直鏈脂肪族二羧酸之構成單元、及來自芳香族二羧酸之構成單元的非晶性聚醯胺樹脂時，可抑制乃至防止產生於樹脂中的異物。本發明為一種非晶性聚醯胺樹脂之製造方法，包含：使含有 70 莫耳%以上之異佛爾酮二胺之二胺成分、與包含碳數 8 ～ 14 之 α,ω-直鏈脂肪族二羧酸及芳香族二羧酸之二羧酸成分，在含磷原子之化合物的存在下進行熔融聚縮合之步驟，該熔融聚縮合溫度之最高到達溫度比該含磷原子之化合物之熔點高，且比該含磷原子之化合物之熱分解溫度低。

無。

專利案號：108129060

公告本

I711652

【發明摘要】

【中文發明名稱】　非晶性聚醯胺樹脂之製造方法

【中文】

本發明提供一種非晶性聚醯胺樹脂之製造方法，其在製造具有來自異佛爾酮二胺之構成單元、來自碳數8～14之α,ω-直鏈脂肪族二羧酸之構成單元、及來自芳香族二羧酸之構成單元的非晶性聚醯胺樹脂時，可抑制乃至防止產生於樹脂中的異物。本發明為一種非晶性聚醯胺樹脂之製造方法，包含：使含有70莫耳%以上之異佛爾酮二胺之二胺成分、與包含碳數8～14之α,ω-直鏈脂肪族二羧酸及芳香族二羧酸之二羧酸成分，在含磷原子之化合物的存在下進行熔融聚縮合之步驟，該熔融聚縮合溫度之最高到達溫度比該含磷原子之化合物之熔點高，且比該含磷原子之化合物之熱分解溫度低。

【英文】

無。

【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】　非晶性聚醯胺樹脂之製造方法

【技術領域】

【0001】

本發明關於非晶性聚醯胺樹脂之製造方法。

【先前技術】

【0002】

使二胺與二羧酸進行聚縮合而得的聚醯胺樹脂之研究已進行多時，各種化學結構之樹脂正被活用在各種領域中。就具代表性之聚醯胺樹脂而言，取決於其原料單體的種類而被稱為聚醯胺6、聚醯胺66、聚醯胺610、聚醯胺11、聚醯胺12、聚醯胺MXD6等並予以使用操作。

【0003】

另一方面，近年已合成了非晶性之聚醯胺樹脂，其研究正興。非晶性聚醯胺樹脂的透明性高，且活用該特徵已開始廣泛地使用於各種包裝容器、或開關蓋、透鏡用、或眼鏡框架等從生活用品到工業產品、要求設計性之用途。

【0004】

就如此的非晶性聚醯胺樹脂而言，專利文獻1揭示：一種非晶性聚醯胺樹脂，含有來自二胺之構成單元與來自二羧酸之構成單元，前述來自二胺之構成單元之70莫耳%以上來自1,3-雙(胺基甲基)環己烷，前述來自二羧酸之構成單元之10～90莫耳%來自間苯二甲酸、90～10莫耳%來自碳數8～12之直鏈脂肪族二羧酸，且實質上不含來自對苯二甲酸之構成單元。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

【0005】

〔專利文獻1〕WO2016/208272號公報

【發明內容】

〔發明所欲解決之課題〕

【0006】

在此，本案申請人就非晶性聚醯胺樹脂而言，已開發出具有來自異佛爾酮二胺之構成單元、來自碳數8～14之α,ω-直鏈脂肪族二羧酸之構成單元、及來自芳香族二羧酸之構成單元的樹脂。

【0007】

而且，本案發明人進一步探討時發現，在上述申請人所開發的非晶性聚醯胺樹脂中，有時會有於樹脂中產生微小的異物之情況。該異物雖然在一般的產品中並非特別會造成問題的等級，但取決於要求非常高的外觀特性之產品、或薄膜、薄壁成形品等用途而仍希望有所改善。

本發明係以解決該課題為目的，該目的係提供一種非晶性聚醯胺樹脂之製造方法，在製造含有來自異佛爾酮二胺之構成單元、來自碳數8～14之α,ω-直鏈脂肪族二羧酸之構成單元、及來自芳香族二羧酸之構成單元之非晶性聚醯胺樹脂時，可抑制乃至防止產生於樹脂中的異物。

〔解決課題之手段〕

【0008】

基於上述課題，本發明人們進行探討後之結果發現：藉由界定在合成特定的非晶性聚醯胺樹脂時所使用作為觸媒之含磷原子之化合物的熔點(Tm)與合成

非晶性聚醯胺樹脂時的熔融聚縮合溫度之最高到達溫度(Tp)的關係，可達成上述目的。具體而言，上述課題係利用下述方法<1>，宜為利用<2>～<11>來解決。

【0009】

<1>一種非晶性聚醯胺樹脂之製造方法，包含：使含有70莫耳%以上之異佛爾酮二胺之二胺成分、與包含碳數8～14之α,ω-直鏈脂肪族二羧酸及芳香族二羧酸之二羧酸成分，在含磷原子之化合物的存在下進行熔融聚縮合之步驟，前述熔融聚縮合溫度之最高到達溫度比前述含磷原子之化合物之熔點高，且比前述含磷原子之化合物之熱分解溫度低。

<2>如<1>所記載之非晶性聚醯胺樹脂之製造方法，其中，前述含磷原子之化合物係選自於次磷酸的鹼金屬鹽、次磷酸的鹼土金屬鹽、亞磷酸的鹼金屬鹽、亞磷酸的鹼土金屬鹽、磷酸的鹼金屬鹽、磷酸的鹼土金屬鹽、焦磷酸的鹼金屬鹽、焦磷酸的鹼土金屬鹽、偏磷酸的鹼金屬鹽及偏磷酸的鹼土金屬鹽中之至少1種。

<3>如<1>所記載之非晶性聚醯胺樹脂之製造方法，其中，前述含磷原子之化合物為次磷酸或亞磷酸的鹼金屬鹽及次磷酸或亞磷酸的鹼土金屬鹽中之至少1種。

<4>如<1>～<3>中任一項所記載之非晶性聚醯胺樹脂之製造方法，更包含在聚合速度調整劑的存在下進行前述熔融聚縮合之步驟。

<5>如<4>所記載之非晶性聚醯胺樹脂之製造方法，其中，前述聚合速度調整劑係選自於由鹼金屬氫氧化物、鹼土金屬氫氧化物、鹼金屬乙酸鹽及鹼土金屬乙酸鹽構成之群組中之至少1種。

<6>如<1>～<5>中任一項所記載之非晶性聚醯胺樹脂之製造方法，其中，前述含磷原子之化合物的熱分解溫度超過260℃。

<7>如<1>～<6>中任一項所記載之非晶性聚醯胺樹脂之製造方法，其中，前述含磷原子之化合物的熔點為30℃以上且260℃以下。

<8>如<1>～<7>中任一項所記載之非晶性聚醯胺樹脂之製造方法，其中，前述非晶性聚醯胺樹脂係由來自二胺之構成單元及來自二羧酸之構成單元構成，且前述來自二羧酸之構成單元含有30～80莫耳%之來自碳數8～14之α,ω-直鏈脂肪族二羧酸之構成單元及70～20莫耳%之來自芳香族二羧酸之構成單元。

<9>如<8>所記載之非晶性聚醯胺樹脂之製造方法，其中，前述非晶性聚醯胺樹脂中，前述來自碳數8～14之α,ω-直鏈脂肪族二羧酸之構成單元包含來自癸二酸之構成單元及來自十二烷二酸之構成單元中之至少一者。

<10>如<8>或<9>所記載之非晶性聚醯胺樹脂之製造方法，其中，前述非晶性聚醯胺樹脂中，前述來自芳香族二羧酸之構成單元包含來自2,6-萘二甲酸之構成單元及來自間苯二甲酸之構成單元中之至少一者。

<11>如<1>～<7>中任一項所記載之非晶性聚醯胺樹脂之製造方法，其中，前述非晶性聚醯胺樹脂係由來自二胺之構成單元及來自二羧酸之構成單元構成，且前述來自二胺之構成單元的90莫耳%以上為來自異佛爾酮二胺之構成單元，前述來自二羧酸之構成單元含有30～80莫耳%之來自碳數8～14之α,ω-直鏈脂肪族二羧酸之構成單元及70～20莫耳%之來自芳香族二羧酸之構成單元，前述來自碳數8～14之α,ω-直鏈脂肪族二羧酸之構成單元包含來自癸二酸之構成單元及來自十二烷二酸之構成單元中之至少一者，前述來自芳香族二羧酸之構成單元包含來自2,6-萘二甲酸之構成單元及來自間苯二甲酸之構成單元中之至少一者。

〔發明之效果〕

【0010】

根據本發明，在製造含有來自異佛爾酮二胺之構成單元、來自碳數8～14之α,ω-直鏈脂肪族二羧酸之構成單元、及來自芳香族二羧酸之構成單元之非晶性聚醯胺樹脂時，可抑制乃至防止產生於樹脂中的異物。

【實施方式】

【0011】

以下，針對本發明之內容進行詳細地說明。另外，本說明書中「～」係以包含其前後所記載之數值作為下限值及上限值之涵義來使用。

【0012】

本發明之非晶性聚醯胺樹脂之製造方法，特徵為包含：使含有70莫耳%以上之異佛爾酮二胺之二胺成分、與包含碳數8～14之α,ω-直鏈脂肪族二羧酸及芳香族二羧酸之二羧酸成分，在含磷原子之化合物的存在下進行熔融聚縮合之步驟，前述熔融聚縮合溫度之最高到達溫度(Tp)比前述含磷原子之化合物之熔點(Tm)高，且比前述含磷原子之化合物之熱分解溫度(Td)低(Tm<Tp<Td)。利用本製造方法，可抑制乃至防止產生於獲得之非晶性聚醯胺樹脂中的異物。

【0013】

另外，本發明中的非晶性聚醯胺樹脂係指不具有明確的熔點之聚醯胺樹脂，具體而言，係指結晶熔解焓ΔHm未達5J/g，宜為ΔHm係3J/g以下，為1J/g以下更佳。結晶熔解焓ΔHm的測定依循後述實施例所記載之方法。

【0014】

<非晶性聚醯胺樹脂>

利用本發明之製造方法製造的非晶性聚醯胺樹脂，其來自二胺之構成單元之70莫耳%以上係來自異佛爾酮二胺之構成單元，來自異佛爾酮二胺之構成單元宜為80莫耳%以上，為90莫耳%以上更佳，為95莫耳%以上再更佳，為99莫耳%

以上又更佳。藉由以上述下限值以上之比率使用異佛爾酮二胺，可賦予成形品混濁更少的高透明性，較為理想。

【0015】

利用本發明之製造方法得到的非晶性聚醯胺樹脂中，來自二羧酸之構成單元含有來自碳數8～14之α,ω-直鏈脂肪族二羧酸之構成單元及來自芳香族二羧酸之構成單元，宜為來自二羧酸之構成單元含有30～80莫耳%之來自碳數8～14之α,ω-直鏈脂肪族二羧酸之構成單元及70～20莫耳%之來自芳香族二羧酸之構成單元，惟，合計不超過100莫耳%。

前述來自二羧酸之構成單元宜為其中有30～80莫耳%，更佳為45～80莫耳%，再更佳為50～80莫耳%，又更佳為60～80莫耳%，再更佳為65～80莫耳%係來自碳數8～14之α,ω-直鏈脂肪族二羧酸之構成單元。

本發明中，來自直鏈脂肪族二羧酸之構成單元的碳數為相應之長度的話，就含磷原子之化合物的溶解性提高之觀點較為理想。考慮該觀點，α,ω-直鏈脂肪族二羧酸的碳數為10～12更佳。

又，前述來自二羧酸之構成單元宜為其中有70～20莫耳%，更佳為55～20莫耳%，再更佳為50～20莫耳%，又更佳為40～20莫耳%，再更佳為35～20莫耳%係來自芳香族二羧酸之構成單元。

非晶性聚醯胺樹脂中，碳數8～14之α,ω-直鏈脂肪族二羧酸及芳香族二羧酸分別可僅使用1種，也可使用2種以上。使用2種以上時，合計量落在上述範圍內較為理想。

本發明中，來自碳數8～14之α,ω-直鏈脂肪族二羧酸之構成單元與來自芳香族二羧酸之構成單元的合計量宜佔來自二羧酸之構成單元的90莫耳%以上，佔95莫耳%以上更佳，佔99莫耳%以上再更佳。

【0016】

碳數8～14之α,ω-直鏈脂肪族二羧酸宜為碳數8～12之α,ω-直鏈脂肪族二羧酸。碳數8～14之α,ω-直鏈脂肪族二羧酸可例示辛二酸、壬二酸、癸二酸、1,9-壬烷二甲酸及十二烷二酸，宜為癸二酸及十二烷二酸中之至少一者。

芳香族二羧酸可例示間苯二甲酸、1,3-萘二甲酸、1,4-萘二甲酸、1,8-萘二甲酸及2,6-萘二甲酸，宜為間苯二甲酸、1,3-萘二甲酸、1,4-萘二甲酸、1,8-萘二甲酸及2,6-萘二甲酸中之至少1種，為2,6-萘二甲酸及間苯二甲酸中之至少一者更佳。又，非晶性聚醯胺樹脂之理想實施形態的一例可例示實質上不含來自對苯二甲酸之構成單元的形態。實質上不含係指構成非晶性聚醯胺樹脂之來自二羧酸之構成單元之中，來自對苯二甲酸之構成單元的比例為5莫耳%以下，宜為3莫耳%以下，為1莫耳%以下更佳。

除了碳數8～14之α,ω-直鏈脂肪族二羧酸及芳香族二羧酸之外，尚可含有的二羧酸(其他二羧酸)可例示碳數未達8之α,ω-直鏈脂肪族二羧酸(例如己二酸、庚二酸)、或脂環族二羧酸(例如1,3-環己烷二甲酸)。其他二羧酸可僅使用1種，也可使用2種以上。

【0017】

非晶性聚醯胺樹脂所含的來自二羧酸之構成單元中的來自碳數8～14之α,ω-直鏈脂肪族二羧酸之構成單元與來自芳香族二羧酸之構成單元的莫耳比率(來自碳數8～14之α,ω-直鏈脂肪族二羧酸之構成單元/來自芳香族二羧酸之構成單元)宜為0.5～3.5，為0.8～3.2更佳，為2.0～3.1再更佳。藉由設定在如此的範圍內，可獲得各種性能更優良的非晶性聚醯胺樹脂。

【0018】

以下針對本發明之理想的非晶性聚醯胺樹脂之實施形態進行描述。本發明不限於這些實施形態乃不言自明。

非晶性聚醯胺樹脂之第一實施形態係來自二胺之構成單元的90莫耳%以上為來自異佛爾酮二胺之構成單元，來自二羧酸之構成單元含有30～80莫耳%之來自碳數8～14之α,ω-直鏈脂肪族二羧酸之構成單元及70～20莫耳%之來自芳香族二羧酸之構成單元，來自碳數8～14之α,ω-直鏈脂肪族二羧酸之構成單元包含來自癸二酸之構成單元及來自十二烷二酸之構成單元中之至少一者，來自芳香族二羧酸之構成單元包含來自2,6-萘二甲酸之構成單元及來自間苯二甲酸之構成單元中之至少一者之非晶性聚醯胺樹脂。第一實施形態可例示來自碳數8～14之α,ω-直鏈脂肪族二羧酸之構成單元含有來自癸二酸之構成單元及來自十二烷二酸之構成單元中之任一者之態樣及含有兩者之態樣。又，第一實施形態可例示含有來自2,6-萘二甲酸之構成單元及來自間苯二甲酸之構成單元中之任一者之態樣及含有兩者之態樣。

【0019】

非晶性聚醯胺樹脂的第二實施形態係於第一實施形態中，來自二羧酸之構成單元含有30～80莫耳%之來自十二烷二酸之構成單元及70～20莫耳%之來自芳香族二羧酸之構成單元之態樣。第二實施形態中，(來自十二烷二酸之構成單元/來自芳香族二羧酸之構成單元)的莫耳比率宜為2.3～4.0，為2.8～3.2更佳。

【0020】

非晶性聚醯胺樹脂的第三實施形態係於第一實施形態中，來自二羧酸之構成單元含有30～80莫耳%之來自癸二酸之構成單元及70～20莫耳%之來自芳香族二羧酸之構成單元之態樣。第三實施形態中，(來自癸二酸之構成單元/來自芳香族二羧酸之構成單元)的莫耳比率宜為2.3～4.0，為2.8～3.2更佳。

【0021】

非晶性聚醯胺樹脂的第四實施形態係於第一實施形態中，來自二羧酸之構成單元含有30～80莫耳%之來自碳數8～14之α,ω-直鏈脂肪族二羧酸之構成單元

及70～20莫耳%之來自2,6-萘二甲酸之構成單元之態樣。第四實施形態中，(來自碳數8～14之α,ω-直鏈脂肪族二羧酸之構成單元/來自2,6-萘二甲酸之構成單元)的莫耳比率宜為2.3～4.0，為2.8～3.2更佳。

【0022】

非晶性聚醯胺樹脂的第五實施形態係於第一實施形態中，來自二羧酸之構成單元含有30～80莫耳%之來自碳數8～14之α,ω-直鏈脂肪族二羧酸之構成單元及70～20莫耳%之來自間苯二甲酸之構成單元之態樣。第五實施形態中，(來自碳數8～14之α,ω-直鏈脂肪族二羧酸之構成單元/來自間苯二甲酸之構成單元)的莫耳比率宜為2.3～4.0，為2.8～3.2更佳。

【0023】

另外，非晶性聚醯胺樹脂係由來自二羧酸之構成單元與來自二胺之構成單元構成，但也可含有來自二羧酸之構成單元及來自二胺之構成單元之外的構成單元、或末端基等其他部位。其他構成單元可例示來自ε-己內醯胺、戊內醯胺、月桂內醯胺、十一內醯胺等內醯胺、11-胺基十一烷酸、12-胺基十二烷酸等胺基羧酸等之構成單元，但不限於此。此外，非晶性聚醯胺樹脂中有時也會有含有合成所使用的添加劑等微量成分之情況。

本發明使用的非晶性聚醯胺樹脂通常其中佔95質量%以上，宜佔98質量%以上，更佳為佔99質量%以上係來自二羧酸之構成單元及來自二胺之構成單元。

【0024】

<含磷原子之化合物>

本發明之製造方法係使前述二胺成分及前述二羧酸成分及前述含磷原子之化合物共存於實施熔融聚縮合之系內。如此藉由使含磷原子之化合物存在實施聚合反應之系內，可促進醯胺化。又，也可因應需要防止存在聚縮合系內的氧所導致之聚醯胺的著色。

【0025】

本發明中，含磷原子之化合物的熔點(Tm)比熔融聚縮合溫度之最高到達溫度(Tp)低(Tp>Tm)，故於反應過程中，含磷原子之化合物會達到熔點並熔解。如此的話，含磷原子之化合物會變得容易均勻地分散於系內，且在不降低含磷原子之化合物所具有的活性之情況下，使容易成為含有異物的原因之無機物的分佈不均等難以發生。考慮該觀點，前述熔融聚縮合溫度之最高到達溫度(Tp)宜比前述含磷原子之化合物之熔點(Tm)高10℃以上，更佳為Tp比Tm高20℃以上，再更佳為Tp比Tm高40℃以上。上限值並無特別限定，但Tp與Tm的差最大可設定在210℃以下，更可設定在200℃以下。

【0026】

含磷原子之化合物的熔點(Tm)雖取決於上述條件及化合物的選擇，但宜為260℃以下，為250℃以下更佳，為240℃以下再更佳，為220℃以下又更佳。下限宜為30℃以上，為40℃以上更佳，也可為50℃以上。含磷原子之化合物的熔點係以實施例所記載之方法進行測定。

【0027】

本發明之製造方法中，前述含磷原子之化合物的熱分解溫度(Td)比前述熔融聚縮合溫度之最高到達溫度(Tp)高(Td>Tp)。本發明中，Td宜比Tp高10℃以上，Td比Tp高15℃以上更佳。上限值並無特別限定，但Td與Tp的差為50℃以下較實際。藉由使用分解溫度(Td)比熔融聚縮合溫度之最高到達溫度(Tp)高的含磷原子之化合物，可令含磷原子之化合物不會在系內分解，而充分發揮其效果。

【0028】

本發明中的熱分解溫度係指使用差示熱熱質量同時測定裝置，於氮氣環境下，在測定時，質量減少(分解)率成為10質量%時的溫度。亦即，本發明中，熔

融聚縮合反應的最高到達溫度未達含磷原子之化合物之質量減少(分解)率成為10質量%時的溫度。

含磷原子之化合物的分解溫度(Td)超過熔融聚縮合溫度的最高到達溫度(Tp)即(Td>Tp)之情事，可由在最高到達溫度(Tp)時該含磷原子之化合物有多少程度分解來間接地確認。亦即，在實施例所述之質量減少(分解)率的測定中，在最高到達溫度(Tp)時的含磷原子之化合物之質量減少率若未達10質量%，則可評價為在該最高到達溫度(Tp)不會分解。亦即，間接印證Tp<Td。

【0029】

含磷原子之化合物的熱分解溫度(Td)宜超過260℃，為270℃以上更佳，為280℃以上再更佳。上限為500℃以下較實際。

【0030】

含磷原子之化合物宜為鹼金屬鹽或鹼土金屬鹽，為鈉鹽、鉀鹽、鈣鹽或鎂鹽更佳，為鈉鹽、鈣鹽或鎂鹽再更佳。

本發明中的鹼土金屬係指除了包含鈣、鍶、鋇、鐳之外，還包含鈹及鎂之概念，宜為鈣或鎂。

含磷原子之化合物還可列舉次磷酸鹽、亞磷酸鹽、磷酸鹽、焦磷酸鹽，宜為次磷酸鹽、亞磷酸鹽及磷酸鹽，為次磷酸鹽及亞磷酸鹽更佳。

亦即，含磷原子之化合物宜選自於次磷酸的鹼金屬鹽、次磷酸的鹼土金屬鹽、亞磷酸的鹼金屬鹽、亞磷酸的鹼土金屬鹽、磷酸的鹼金屬鹽、磷酸的鹼土金屬鹽、焦磷酸的鹼金屬鹽、焦磷酸的鹼土金屬鹽、偏磷酸的鹼金屬鹽及偏磷酸的鹼土金屬鹽，選自於次磷酸的鹼金屬鹽、次磷酸的鹼土金屬鹽、亞磷酸的鹼金屬鹽、亞磷酸的鹼土金屬鹽、磷酸的鹼金屬鹽、磷酸的鹼土金屬鹽、偏磷酸的鹼金屬鹽及偏磷酸的鹼土金屬鹽更佳。

本發明中，尤其含磷原子之化合物宜為次磷酸或亞磷酸的鹼金屬鹽及次磷酸或亞磷酸的鹼土金屬鹽中之至少1種，為次磷酸的鹼金屬鹽或亞磷酸的鹼土金屬鹽更佳，為次磷酸鈉或亞磷酸鈣再更佳。

【0031】

次磷酸的鹼金屬鹽之具體例可列舉次磷酸鈉、次磷酸鉀。次磷酸的鹼土金屬鹽之具體例可列舉次磷酸鈣、次磷酸鎂。亞磷酸的鹼金屬鹽之具體例可列舉亞磷酸鈉、亞磷酸氫鈉、亞磷酸鉀、亞磷酸氫鉀、亞磷酸鋰、亞磷酸氫鋰。亞磷酸的鹼土金屬鹽之具體例可列舉亞磷酸鎂、亞磷酸氫鎂、亞磷酸鈣、亞磷酸氫鈣。磷酸的鹼金屬鹽之具體例可列舉磷酸鈉、磷酸氫二鈉、磷酸二氫鈉、磷酸鉀、磷酸氫二鉀、磷酸二氫鉀、磷酸鋰、磷酸氫二鋰、磷酸二氫鋰。磷酸的鹼土金屬鹽之具體例可列舉磷酸鎂、磷酸氫二鎂、磷酸二氫鎂、磷酸鈣、磷酸氫二鈣、磷酸二氫鈣。焦磷酸的鹼金屬鹽之具體例可列舉焦磷酸鈉、焦磷酸鉀、焦磷酸鋰。焦磷酸的鹼土金屬鹽之具體例可列舉焦磷酸鎂、焦磷酸鈣。偏磷酸的鹼金屬鹽之具體例可列舉偏磷酸鈉、偏磷酸鉀、偏磷酸鋰。偏磷酸的鹼土金屬鹽之具體例可列舉偏磷酸鎂、偏磷酸鈣。

【0032】

二胺與二羧酸之熔融聚縮合溫度的最高到達溫度(Tp)取決於使用的反應基質之種類、或反應裝置、反應條件而不同，考慮反應產率、或反應速度的觀點，宜為200℃以上，為240℃以上更佳，為260℃以上再更佳。上限例如為300℃以下，更可為280℃以下。熔融聚縮合溫度的最高到達溫度(Tp)之測定方法只要依據此種反應中一般的裝置之結構、溫度測定器的特徵等來確定即可。例如，以批式之反應釜來實施時，可列舉如下般設置之態樣：將熱電偶或溫度計之前端充分地浸漬於熔融狀態之二羧酸成分中，且置於距離反應釜之壁面足夠遠的位置之態樣。藉此，可準確地掌握進行反應之熔融原料的溫度。

【0033】

就熔融聚縮合溫度的最高到達溫度(Tp)而言，例如設定成將熱電偶從設置於反應釜之上側面的熱電偶插入用之開口部插入，並使熱電偶之前端位於距離反應釜之底部約10mm之高度的位置。開口部宜利用耐熱性之栓等進行密封以使其保持密閉狀態。熱電偶宜選擇可對應於測定0℃～400℃之溫度者。

測定係將含磷原子之化合物(因應需要更含反應速度調整劑等)與二羧酸加熱成為熔融狀態，並將二胺成分添加於其中，於反應開始後隨時間經過而實施。於此測定中，令顯示出最高的溫度時之溫度為最高到達溫度(Tp)。惟，讀取溫度係以連續維持該溫度3秒鐘為條件。

【0034】

聚醯胺樹脂之聚縮合系內所添加的含磷原子之化合物之添加量以聚醯胺樹脂中之磷原子濃度換算(質量基準)宜成為1ppm以上的量，為15ppm以上更佳，為20ppm以上再更佳。又，前述含磷原子之化合物的添加量之上限宜成為1000ppm以下的量，為400ppm以下更佳，為350ppm以下再更佳，為300ppm以下又更佳。

聚醯胺樹脂中的磷原子濃度若為上述下限值以上，則可充分地獲得作為抗氧化劑之效果，並可防止聚醯胺樹脂之著色。另一方面，聚醯胺樹脂中的磷原子濃度若為上述上限值以下，則可抑制據認為起因於含磷原子之化合物的異物之產生，並可獲得外觀優良的成形品。

【0035】

<聚合速度調整劑>

考慮防止聚醯胺樹脂的凝膠化之觀點，本發明之製造方法中宜更添加聚合速度調整劑，並於含磷原子之化合物及聚合速度調整劑的存在下實施熔融聚縮合。亦即，本發明之非晶性聚醯胺樹脂之製造方法宜更包含在聚合速度調整劑的存在下進行前述熔融聚縮合之步驟。

聚合速度調整劑宜於原料單體之反應開始前添加，也可添加於熔融狀態之二羧酸成分中。

聚合速度調整劑可列舉選自於由鹼金屬氫氧化物、鹼土金屬氫氧化物、鹼金屬乙酸鹽及鹼土金屬乙酸鹽構成之群組中之至少1種，宜為鹼金屬氫氧化物、或鹼金屬乙酸鹽。

鹼金屬氫氧化物之具體例可列舉氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化銣、氫氧化銫。鹼土金屬氫氧化物之具體例可列舉氫氧化鎂、氫氧化鈣、氫氧化鍶、氫氧化鋇。鹼金屬乙酸鹽之具體例可列舉乙酸鋰、乙酸鈉、乙酸鉀、乙酸銣、乙酸銫。鹼土金屬乙酸鹽之具體例可列舉乙酸鎂、乙酸鈣、乙酸鍶、乙酸鋇。

該等之中，聚合速度調整劑宜為選自於由氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鎂、氫氧化鈣、乙酸鈉及乙酸鉀構成之群組中之至少1種，為選自於由氫氧化鈉、乙酸鈉及乙酸鉀構成之群組中之至少1種更佳，為乙酸鈉再更佳。

將聚合速度調整劑添加到聚縮合系內時，考慮醯胺化反應之促進與抑制的平衡之觀點，含磷原子之化合物的磷原子和聚合速度調整劑之莫耳比(磷原子/聚合速度調整劑)宜為0.10以上，為0.30以上更佳，為0.40以上再更佳。又，宜為0.95以下，為0.93以下更佳，為0.91以下再更佳，也可為0.90以下。

聚合速度調整劑可和含磷原子之化合物分別添加到聚縮合系內，也可製成聚合速度調整劑之水溶液後添加到聚縮合系內。

【0036】

<分子量調整劑>

也可少量添加和聚醯胺樹脂之末端胺基或末端羧基具有反應性之單官能化合物作為分子量調整劑。單官能化合物可例示：乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、羊脂酸(caprylic acid)、月桂酸、十三烷酸、肉荳蔻酸、棕櫚酸、硬脂酸、三

甲基乙酸等脂肪族單元羧酸；苯甲酸、甲基苯甲酸、萘甲酸等芳香族單元羧酸；丁胺、戊胺、異戊胺、己胺、庚胺、辛胺等脂肪族單胺；苄胺、甲基苄胺等芳香脂肪族單胺；或它們的混合物，但不限於此。

【0037】

針對於聚縮合系內使用分子量調整劑時的理想使用量，係因應於分子量調整劑之反應性、或沸點、反應條件等而不同，通常相對於原料之二胺成分及二羧酸成分的合計，約為0.002質量%。

【0038】

<聚醯胺樹脂之聚縮合方法>

聚醯胺樹脂之聚縮合方法可列舉反應擠壓法、加壓加鹽法、常壓滴加法、加壓滴加法等，本發明可採用於反應槽中對熔融狀態之二羧酸成分連續地滴加二胺成分來實施聚縮合之常壓滴加法或加壓滴加法，採用加壓滴加法特佳。

常壓滴加法係於常壓下之反應槽中，對熔融狀態之二羧酸成分連續地滴加二胺成分，邊去除縮合水邊使其聚縮合。另外，為了促進生成的聚醯胺樹脂之聚縮合且不超過使用的聚合釜之扭矩上限，邊將反應系昇溫邊實施聚縮合反應較理想。

含磷原子之化合物可含於二羧酸成分，也可含於二胺成分，亦可和兩者分開而含於系內。本發明宜為其中事先含於二羧酸成分者。

【0039】

加壓滴加法係將反應槽內加壓至理想約為0.4～0.5MPa(Abs)的情況下，對熔融狀態之二羧酸成分連續地滴加二胺成分，邊去除縮合水邊使其聚縮合。此時，為了促進生成的聚醯胺樹脂之聚縮合且不超過使用的聚合釜之扭矩上限，邊將反應系昇溫邊實施聚縮合反應較理想。達到設定莫耳比後結束二胺成分的滴加，邊將反應槽內緩緩地回復常壓，邊保持在促進聚醯胺樹脂之聚縮合且不超

過使用的聚合釜之扭矩上限的溫度後，再緩緩地減壓至0.08MPa(Abs)同時保持在前述狀態之溫度繼續聚縮合。達到一定的攪拌扭矩後，將反應槽內以氮氣加壓至約0.3MPa(Abs)並回收聚醯胺樹脂。

【0040】

二胺成分的添加時間並無特別限制，但添加速度過快的話，有時會有因加熱能力不足導致反應系之昇溫速度變慢的情況。二胺成分的添加時間雖然也取決於反應裝置的容積、或加熱器等的加熱能力等，但宜為30分鐘～5小時，為30分鐘～4小時更佳。

【0041】

隨著反應的進行一起生成的縮合水係通過分凝器及全凝器(冷卻器)而餾去到反應系外。和縮合水一起以蒸氣的形式餾出至反應系外之二胺成分、或以蒸氣的形式餾出之二羧酸等，宜利用分凝器使其和水蒸氣分離並再度回到反應槽內。

【0042】

又，宜在二胺成分之添加剛結束時將反應混合物之溫度保持一定，並持續攪拌約10～30分鐘。

其後，宜以0.005～0.03MPa/分鐘的速度減壓至約40～90kPa(Abs)，並持續攪拌約5～40分鐘，可獲得聚醯胺樹脂。

【0043】

得到的聚醯胺樹脂可先取出，並進行造粒、乾燥後使用。又，也可為了更提高聚合度而將造粒後之聚醯胺樹脂進行固相聚合。

【0044】

<非晶性聚醯胺樹脂之物性等>

就非晶性聚醯胺樹脂的數目平均分子量而言，其下限值宜為8,000以上，為10,000以上更佳。前述數目平均分子量的上限值宜為25,000以下，為20,000以下更佳。數目平均分子量的測定方法係依循後述實施例所記載之方法。

【0045】

又，本發明之非晶性聚醯胺樹脂的分子量分佈(重量平均分子量/數目平均分子量=Mw/Mn)宜為1.5～5.0，為1.5～3.5更佳。藉由將分子量分佈設定在上述範圍內，熔融時的流動性、或熔融黏度的安定性會增加，熔融混練、或熔融成形的加工性會變得良好。而且韌性良好，耐吸水性、耐藥品性、耐熱老化性等諸多物性也變得良好。

【0046】

非晶性聚醯胺樹脂的玻璃轉移溫度(Tg)宜為130℃以上，為140℃以上更佳，為145℃以上再更佳。本發明可達如此高的Tg，故具有即使在高溫條件下，物性仍不易降低之益處。亦即，就維持高玻璃轉移溫度同時仍可為低熔融黏度之觀點，價值高。玻璃轉移溫度的上限值並無特別限定，例如宜為220℃以下，也可為200℃，為170℃以下仍屬充分實用之等級。玻璃轉移溫度的測定方法係依循後述實施例所記載之方法。

【0047】

本發明之非晶性聚醯胺樹脂依循JIS K7111-1之有缺口夏氏(Charpy)衝擊強度宜為4.0kJ/m^2以上，為4.3kJ/m^2以上更佳。上限值並無特別限定，例如為9.0kJ/m^2以下，此外，即使為8.7kJ/m^2以下仍屬充分實用之等級。測定時除非特別限定，否則係選擇使用4mm×10mm×80mm之ISO試驗片。就依據本發明會改善該衝擊強度的觀點，亦為優點。

又，本發明之非晶性聚醯胺樹脂依循JIS K7111-1之無缺口夏氏衝擊強度宜為78kJ/m^2以上，為90kJ/m^2以上更佳，為100kJ/m^2以上再更佳，為110kJ/m^2以上

又更佳。上限值並無特別限定，例如為160kJ/m^{2}以下，此外，即使為155kJ/m^{2}以下仍屬充分實用之等級。測定時除非特別限定，否則係選擇使用4mm×10mm×80mm之ISO試驗片。就依據本發明會改善該衝擊強度的觀點，亦為優點。

無缺口夏氏衝擊強度係依循後述實施例所記載之方法進行測定。

【0048】

將本發明之非晶性聚醯胺樹脂成形成2mm厚度之片材時(例如後述實施例之外觀評價所使用的試驗片)，測得的霧度之值宜為2.0%以下，為1.7%以下更佳，為1.6%以下再更佳，為1.5%以下又更佳。針對下限值，0%為理想，但1.0%以上仍為充分實用之等級。

【0049】

利用本發明之方法得到的非晶性聚醯胺樹脂依循JIS K7373之色差試驗中的YI值宜為10以下，為6以下更佳，為5以下再更佳。聚醯胺樹脂之YI值若為10以下，則可防止因後加工導致得到的成形品帶有偏黃的情況，而成為其商品價值較高者。

【0050】

<用途>

利用本發明之製造方法得到的非晶性聚醯胺樹脂可摻合強化纖維製成纖維強化樹脂組成物。強化纖維可例示碳纖維及玻璃纖維。纖維強化樹脂組成物可例示將含有聚醯胺樹脂與強化纖維之組成物進行熔融混練而成的丸粒、將聚醯胺樹脂含浸或使其接近於強化纖維而成的預浸體等。

利用本發明之製造方法得到的非晶性聚醯胺樹脂也可摻混其他非晶性聚醯胺樹脂、結晶性聚醯胺樹脂、其他熱塑性樹脂、填充劑、消光劑、耐熱安定劑、耐候安定劑、紫外線吸收劑、塑化劑、阻燃劑、抗靜電劑、抗著色劑、抗凝膠

化劑、耐衝擊改良劑、潤滑劑、著色劑、導電性添加劑等添加劑來使用。這些樹脂及添加劑分別可為1種，也可為2種以上。

【0051】

本發明相關之非晶性聚醯胺樹脂也可利用射出成形、吹塑成形、擠壓成形、壓縮成形、延伸、真空成形等公知的成形方法來成形。

【0052】

使用本發明相關之非晶性聚醯胺樹脂形成的成形品可列舉包含薄膜、片材、薄壁成形品、中空成形品、纖維、軟管(hose)、管件(tube)等之各種成形品。

本發明相關之非晶性聚醯胺樹脂宜使用於工程塑膠用途中。該成形品的利用領域可列舉汽車等運輸機械零件、一般機械零件、精密機械零件、電子-電氣設備零件、OA設備零件、建材-住宅設施相關零件、醫療裝置、光學產品、工業材料、休閒運動用品、遊戲機具、醫療品、食品包裝用薄膜等日用品、防衛及航空航太產品等。本發明相關之成形品的實施形態之一例，可例示電子-電氣設備零件之框體、太陽眼鏡等。

又，使用本發明相關之非晶性聚醯胺樹脂形成的成形品之實施形態的另一例，可列舉單層或多層容器。

〔實施例〕

【0053】

以下舉實施例更具體地說明本發明。下列實施例所示之材料、使用量、比例、處理內容、處理程序等只要不悖離本發明之概念，則可適當地變更。是以本發明之範圍並不限於如下所示之具體例。

【0054】

<含磷原子之化合物>

含磷原子之化合物使用表1所示者。

含磷原子之化合物之熔點及質量減少(分解)率係使用差示熱熱質量同時測定裝置，於氮氣環境下，以10℃/分鐘的昇溫速度從室溫開始昇溫並進行測定。

熔點係使用差示掃描熱量計，於氮氣環境下，以10℃/分鐘的昇溫速度從室溫開始進行測定。

質量減少(分解)率係於280℃進行測定。又，含磷原子之化合物為水合物時，係令已利用加熱將水合水分解後之質量為100質量%，並測定於280℃的質量變化。

差示熱熱質量同時測定裝置使用島津製作所公司製DTG-60。

差示掃描熱量計使用島津製作所公司製DSC-60。

【0055】

〔表1〕

含磷原子之化合物的種類	熔點(Tm)(℃)	質量減少(分解)率(質量%)	質量減少(分解)率的測定溫度(℃)	含磷原子之化合物的熱分解溫度
$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	78	7.7%	280	>280℃
$CaHPO_3 \cdot H_2O$	200	8.5%	280	>280℃
$Ca(H_2PO_2)_2$	320	2.4%	280	>280℃
$Mg(H_2PO_2)_2 \cdot 6H_2O$	340	2.1%	280	>280℃

上述含磷原子之化合物於280℃的質量減少(分解)率均未達10質量%，故可知含磷原子之化合物之熱分解溫度超過280℃。

【0056】

<實施例1>

<<IPD12I之合成>>

將精稱之十二烷二酸(癸烷二甲酸：DDA，LAIYANG HIMOUNT BIO-PRODUCTS TECHNOLOGY CO.,LTD.製)9660g(41.6mol)、間苯二甲酸(PIA，三菱瓦斯化學公司製)2305g(13.86mol)、次磷酸鈉(關東化學公司製)1.67g(0.0016mol)、乙酸鈉(關東化學公司製)1.16g(0.0141mol)放入具備攪拌

機、分凝器、全凝器、壓力調整器、溫度計、滴加槽及泵、抽氣器、氮氣導入管、底排閥、拉絲模之內容積50L之耐壓反應容器中，充分地以氮氣取代後，將反應容器內密閉，邊將容器內保持於0.4MPa邊於攪拌下昇溫至180℃。到達180℃後，開始朝反應容器內之原料滴加已儲存於滴加槽中之異佛爾酮二胺(IPDA，BASF公司製)9645g(54.45mol)，在將容器內保持於0.4MPa之狀態下，邊去除生成的縮合水至系外邊將反應槽內昇溫至260℃。於IPDA之滴加結束後，緩緩地昇溫至260℃同時將反應容器內緩緩地回復常壓，然後使用抽氣器將反應槽內減壓至80kPa來去除縮合水。於減壓中觀察攪拌機的攪拌扭矩，並於到達預定之扭矩時停止攪拌，將反應槽內以氮氣加壓，打開底排閥，並從拉絲模將聚合物抽出使其股線化後進行冷卻，利用造粒機進行造粒，藉此獲得聚醯胺樹脂。

得到的聚醯胺樹脂之玻璃轉移溫度為146℃，數目平均分子量為12,800。

結晶熔解焓ΔHm為1J/g以下。

【0057】

玻璃轉移溫度係使用差示掃描熱量計(DSC)，於氮氣氣流中，測定從室溫以昇溫速度10℃/分鐘加熱至250℃後，立刻冷卻至室溫以下，再從室溫以昇溫速度10℃/分鐘加熱至250℃時的玻璃轉移溫度。本實施例係使用島津製作所(股)公司製之DSC-60作為差示掃描熱量計。

又，聚醯胺樹脂之結晶熔解焓ΔHm係依據JIS K7121及K7122，測定昇溫過程中的值。

【0058】

非晶性聚醯胺樹脂的數目平均分子量係如下所述而求得。

將非晶性聚醯胺樹脂0.3g投入苯酚/乙醇=4/1(體積比)之混合溶劑中，於25℃攪拌使其完全溶解後，邊攪拌邊以甲醇5mL流洗容器內壁，再以0.01mol/L鹽酸水溶液進行中和滴定，求出末端胺基濃度[NH_2]。又，將聚醯胺樹脂0.3g投入苄

醇中，在氮氣氣流下於170℃攪拌使其完全溶解後，於氮氣氣流下冷卻至80℃以下，邊攪拌邊以甲醇10mL流洗容器內壁，再以0.01mol/L氫氧化鈉水溶液進行中和滴定，求出末端羧基濃度[COOH]。由測得的末端胺基濃度[NH_2](單位：μ當量/g)及末端羧基濃度[COOH](單位：μ當量/g)，利用下式求出數目平均分子量。

數目平均分子量(Mn)=2,000,000/([COOH]+[NH_2])

【0059】

<<外觀評價>>

將上述所得到的丸粒於120℃(露點-40℃)真空乾燥24小時後，利用射出成形機(住友重機械工業(股)製，SE130DU-HP)，以模具溫度100℃、缸體溫度280℃之條件，成形成2mm×10mm×10mm之試驗片。

針對上述試驗片，使用光學顯微鏡(KEYENCE公司製，數位顯微鏡VHX-1000)進行觀察，量測異物之個數。分別量測3片試驗片並採用其平均值。異物係以50～200μm之尺寸者為對象。

A：異物為0個。

B：異物為1個以上且未達30個。

C：異物為30個以上。

【0060】

<<夏氏衝擊強度>>

將得到的聚醯胺樹脂丸粒於120℃(露點-40℃)真空乾燥24小時後，利用射出成形機(住友重機械工業(股)，SE130DU-HP)，以模具溫度100℃、缸體溫度280℃之條件，製得4mm×10mm×80mm之試驗片。

針對得到的試驗片，依循JIS K7111-1測定無缺口夏氏衝擊強度。單位以kJ/m^2表示。

射出成形機使用住友重機械工業(股)，SE130DU-HP。

【0061】

<實施例2>

<<IPD12I之合成>>

將精稱之十二烷二酸(癸烷二甲酸：DDA，LAIYANG HIMOUNT BIO-PRODUCTS TECHNOLOGY CO.,LTD.製)9660g(41.6mol)、間苯二甲酸(PIA，三菱瓦斯化學公司製)2305g(13.86mol)、次磷酸鈉(關東化學公司製)3.34g(0.0032mol)、乙酸鈉(關東化學公司製)1.16g(0.0141mol)放入具備攪拌機、分凝器、全凝器、壓力調整器、溫度計、滴加槽及泵、抽氣器、氮氣導入管、底排閥、拉絲模之內容積50L之耐壓反應容器中，充分地以氮氣取代後，將反應容器內密閉，邊將容器內保持於0.4MPa邊於攪拌下昇溫至180℃。到達180℃後，開始朝反應容器內之原料滴加已儲存於滴加槽中之異佛爾酮二胺(IPDA，BASF公司製)9645g(54.45mol)，在將容器內保持於0.4MPa之狀態下，邊去除生成的縮合水至系外邊將反應槽內昇溫至240℃。於IPDA之滴加結束後，緩緩地昇溫至260℃同時將反應容器內緩緩地回復常壓，然後使用抽氣器將反應槽內減壓至80kPa來去除縮合水。於減壓中觀察攪拌機的攪拌扭矩，並於到達預定之扭矩時停止攪拌，將反應槽內以氮氣加壓，打開底排閥，並從拉絲模將聚合物抽出使其股線化後進行冷卻，利用造粒機進行造粒，藉此獲得聚醯胺樹脂。

得到的聚醯胺樹脂之玻璃轉移溫度為146℃，數目平均分子量為13,400。

結晶熔解焓ΔHm為1J/g以下。

<<外觀評價>>

針對得到的非晶性聚醯胺樹脂，和實施例1同樣地評價其外觀。

<<夏氏衝擊強度>>

針對得到的非晶性聚醯胺樹脂，和實施例1同樣地測定其夏氏衝擊強度。

【0062】

<實施例3>

<<IPD12I之合成>>

將精稱之十二烷二酸(癸烷二甲酸：DDA，LAIYANG HIMOUNT BIO-PRODUCTS TECHNOLOGY CO.,LTD.製)9660g(41.6mol)、間苯二甲酸(PIA，三菱瓦斯化學公司製)2305g(13.86mol)、亞磷酸鈣水合物(和光純藥公司製)2.13g(0.0154mol)、乙酸鈉(關東化學公司製)1.16g(0.0141mol)放入具備攪拌機、分凝器、全凝器、壓力調整器、溫度計、滴加槽及泵、抽氣器、氮氣導入管、底排閥、拉絲模之內容積50L之耐壓反應容器中，充分地以氮氣取代後，將反應容器內密閉，邊將容器內保持於0.4MPa邊於攪拌下昇溫至180℃。到達180℃後，開始朝反應容器內之原料滴加已儲存於滴加槽中之異佛爾酮二胺(IPDA，BASF公司製)9645g(54.45mol)，在將容器內保持於0.4MPa之狀態下，邊去除生成的縮合水至系外邊將反應槽內昇溫至240℃。於IPDA之滴加結束後，緩緩地昇溫至260℃同時將反應容器內緩緩地回復常壓，然後使用抽氣器將反應槽內減壓至80kPa來去除縮合水。於減壓中觀察攪拌機的攪拌扭矩，並於到達預定之扭矩時停止攪拌，將反應槽內以氮氣加壓，打開底排閥，並從拉絲模將聚合物抽出使其股線化後進行冷卻，利用造粒機進行造粒，藉此獲得聚醯胺樹脂。

得到的聚醯胺樹脂之玻璃轉移溫度為146℃，數目平均分子量為12,900。

結晶熔解焓ΔHm為1J/g以下。

<<外觀評價>>

針對得到的非晶性聚醯胺樹脂，和實施例1同樣地評價其外觀。

<<夏氏衝擊強度>>

針對得到的非晶性聚醯胺樹脂，和實施例1同樣地測定其夏氏衝擊強度。

【0063】

<實施例4>

<<IPD10I之合成>>

將精稱之癸二酸(1,8-辛烷二甲酸：SA(CASDA製))9500g(46.51mol)、間苯二甲酸(PIA，三菱瓦斯化學公司製)2578g(15.50mol)、次磷酸鈉(關東化學公司製)1.75g(0.0165mol)、乙酸鈉(關東化學公司製)1.22g(0.0149mol)放入具備攪拌機、分凝器、全凝器、壓力調整器、溫度計、滴加槽及泵、抽氣器、氮氣導入管、底排閥、拉絲模之內容積50L之耐壓反應容器中，充分地以氮氣取代後，將反應容器內密閉，邊將容器內保持於0.4MPa邊於攪拌下昇溫至180℃。到達180℃後，開始朝反應容器內之原料滴加已儲存於滴加槽中之異佛爾酮二胺(IPDA，BASF公司製)9475g(55.53mol)，在將容器內保持於0.4MPa之狀態下，邊去除生成的縮合水至系外邊將反應槽內昇溫至240℃。於IPDA之滴加結束後，緩緩地昇溫至260℃同時將反應容器內緩緩地回復常壓，然後使用抽氣器將反應槽內減壓至80kPa來去除縮合水。於減壓中觀察攪拌機的攪拌扭矩，並於到達預定之扭矩時停止攪拌，將反應槽內以氮氣加壓，打開底排閥，並從拉絲模將聚合物抽出使其股線化後進行冷卻，利用造粒機進行造粒，藉此獲得聚醯胺樹脂。

得到的聚醯胺樹脂之玻璃轉移溫度為161℃，數目平均分子量為13,700。

結晶熔解焓ΔHm為1J/g以下。

<<外觀評價>>

針對得到的非晶性聚醯胺樹脂，和實施例1同樣地評價其外觀。

<<夏氏衝擊強度>>

針對得到的非晶性聚醯胺樹脂，和實施例1同樣地測定其夏氏衝擊強度。

【0064】

<實施例5>

<<IPD10I之合成>>

將精稱之癸二酸(1,8-辛烷二甲酸：SA(CASDA製))9500g(46.51mol)、間苯二甲酸(PIA，三菱瓦斯化學公司製)2578g(15.50mol)、亞磷酸鈣水合物(和光純藥公司製)2.29g(0.0165mol)、乙酸鈉(關東化學公司製)1.22g(0.0149mol)放入具備攪拌機、分凝器、全凝器、壓力調整器、溫度計、滴加槽及泵、抽氣器、氮氣導入管、底排閥、拉絲模之內容積50L之耐壓反應容器中，充分地以氮氣取代後，將反應容器內密閉，邊將容器內保持於0.4MPa邊於攪拌下昇溫至180℃。到達180℃後，開始朝反應容器內之原料滴加已儲存於滴加槽中之異佛爾酮二胺(IPDA，BASF公司製)9475g(55.53mol)，在將容器內保持於0.4MPa之狀態下，邊去除生成的縮合水至系外邊將反應槽內昇溫至240℃。於IPDA之滴加結束後，緩緩地昇溫至260℃同時將反應容器內緩緩地回復常壓，然後使用抽氣器將反應槽內減壓至80kPa來去除縮合水。於減壓中觀察攪拌機的攪拌扭矩，並於到達預定之扭矩時停止攪拌，將反應槽內以氮氣加壓，打開底排閥，並從拉絲模將聚合物抽出使其股線化後進行冷卻，利用造粒機進行造粒，藉此獲得聚醯胺樹脂。

得到的聚醯胺樹脂之玻璃轉移溫度為161℃，數目平均分子量為13,400。

結晶熔解焓ΔHm為1J/g以下。

<<外觀評價>>

針對得到的非晶性聚醯胺樹脂，和實施例1同樣地評價其外觀。

<<夏氏衝擊強度>>

針對得到的非晶性聚醯胺樹脂，和實施例1同樣地測定其夏氏衝擊強度。

【0065】

<實施例6>

<<IPD12N之合成>>

將精稱之十二烷二酸(癸烷二甲酸：DDA，LAIYANG HIMOUNT BIO-PRODUCTS TECHNOLOGY CO.,LTD.製)9500g(40.89mol)、2,6-萘二甲酸

(2,6-NDCA，BP公司製)2947g(13.63mol)、次磷酸鈉水合物(關東化學公司製)1.69g(0.016mol)、乙酸鈉(關東化學公司製)1.18g(0.0144mol)放入具備攪拌機、分凝器、全凝器、壓力調整器、溫度計、滴加槽及泵、抽氣器、氮氣導入管、底排閥、拉絲模之內容積50L之耐壓反應容器中，充分地以氮氣取代後，將反應容器內密閉，邊將容器內保持於0.4MPa邊於攪拌下昇溫至180℃。到達180℃後，開始朝反應容器內之原料滴加已儲存於滴加槽中之IPDA(BASF公司製)9476g(55.53mol)，在將容器內保持於0.4MPa之狀態下，邊去除生成的縮合水至系外邊將反應槽內昇溫至240℃。於IPDA(BASF公司製)之滴加結束後，緩緩地昇溫至260℃同時將反應容器內緩緩地回復常壓，然後使用抽氣器將反應槽內減壓至80kPa來去除縮合水。於減壓中觀察攪拌機的攪拌扭矩，並於到達預定之扭矩時停止攪拌，將反應槽內以氮氣加壓，打開底排閥，並從拉絲模將聚合物抽出使其股線化後進行冷卻，利用造粒機進行造粒，藉此獲得聚醯胺樹脂。

得到的聚醯胺樹脂之玻璃轉移溫度為150℃，數目平均分子量為14,300。

結晶熔解焓ΔHm為1J/g以下。

<<外觀評價>>

針對得到的非晶性聚醯胺樹脂，和實施例1同樣地評價其外觀。

<<夏氏衝擊強度>>

針對得到的非晶性聚醯胺樹脂，和實施例1同樣地測定其夏氏衝擊強度。

【0066】

<實施例7>

<<IPD12N之合成>>

將精稱之十二烷二酸(癸烷二甲酸：DDA，LAIYANG HIMOUNT BIO-PRODUCTS TECHNOLOGY CO.,LTD.製)9500g(40.89mol)、2,6-萘二甲酸(2,6-NDCA，BP公司製)2947g(13.63mol)、亞磷酸鈣水合物(和光純藥公司

製)2.20g(0.0160mol)、乙酸鈉(關東化學公司製)0.27g(0.0154mol)放入具備攪拌機、分凝器、全凝器、壓力調整器、溫度計、滴加槽及泵、抽氣器、氮氣導入管、底排閥、拉絲模之內容積50L之耐壓反應容器中，充分地以氮氣取代後，將反應容器內密閉，邊將容器內保持於0.4MPa邊於攪拌下昇溫至180℃。到達180℃後，開始朝反應容器內之原料滴加已儲存於滴加槽中之IPDA(BASF公司製)9476g(55.53mol)，在將容器內保持於0.4MPa之狀態下，邊去除生成的縮合水至系外邊將反應槽內昇溫至240℃。於IPDA(BASF公司製)之滴加結束後，緩緩地昇溫至270℃同時將反應容器內緩緩地回復常壓，然後使用抽氣器將反應槽內減壓至80kPa來去除縮合水。於減壓中觀察攪拌機的攪拌扭矩，並於到達預定之扭矩時停止攪拌，將反應槽內以氮氣加壓，打開底排閥，並從拉絲模將聚合物抽出使其股線化後進行冷卻，利用造粒機進行造粒，藉此獲得聚醯胺樹脂。

得到的聚醯胺樹脂之玻璃轉移溫度為150℃，數目平均分子量為14,500。

結晶熔解焓ΔHm為1J/g以下。

<<外觀評價>>

針對得到的非晶性聚醯胺樹脂，和實施例1同樣地評價其外觀。

<<夏氏衝擊強度>>

針對得到的非晶性聚醯胺樹脂，和實施例1同樣地測定其夏氏衝擊強度。

【0067】

<比較例1>

<<IPD12I之合成>>

將精稱之十二烷二酸(癸烷二甲酸：DDA，LAIYANG HIMOUNT BIO-PRODUCTS TECHNOLOGY CO.,LTD.製)9500g(40.89mol)、間苯二甲酸(PIA，三菱瓦斯化學公司製)2266.8g(13.63mol)、次磷酸鈣(關東化學公司製)2.63g(0.00154mol)、乙酸鈉(關東化學公司製)1.14g(0.0139mol)放入具備攪拌

機、分凝器、全凝器、壓力調整器、溫度計、滴加槽及泵、抽氣器、氮氣導入管、底排閥、拉絲模之內容積50L之耐壓反應容器中，充分地以氮氣取代後，將反應容器內密閉，邊將容器內保持於0.4MPa邊於攪拌下昇溫至180℃。到達180℃後，開始朝反應容器內之原料滴加已儲存於滴加槽中之異佛爾酮二胺(IPDA，BASF公司製)9475g(55.53mol)，在將容器內保持於0.4MPa之狀態下，邊去除生成的縮合水至系外邊將反應槽內昇溫至240℃。於IPDA之滴加結束後，緩緩地昇溫至260℃同時將反應容器內緩緩地回復常壓，然後使用抽氣器將反應槽內減壓至80kPa來去除縮合水。於減壓中觀察攪拌機的攪拌扭矩，並於到達預定之扭矩時停止攪拌，將反應槽內以氮氣加壓，打開底排閥，並從拉絲模將聚合物抽出使其股線化後進行冷卻，利用造粒機進行造粒，藉此獲得聚醯胺樹脂。

得到的聚醯胺樹脂之玻璃轉移溫度為146℃，數目平均分子量為12,900。

結晶熔解焓ΔHm為1J/g以下。

<<外觀評價>>

針對得到的非晶性聚醯胺樹脂，和實施例1同樣地評價其外觀。

<<夏氏衝擊強度>>

針對得到的非晶性聚醯胺樹脂，和實施例1同樣地測定其夏氏衝擊強度。

【0068】

<比較例2>

<<IPD12I之合成>>

將精稱之十二烷二酸(癸烷二甲酸：DDA，LAIYANG HIMOUNT BIO-PRODUCTS TECHNOLOGY CO.,LTD.製)9500g(40.89mol)、間苯二甲酸(PIA，三菱瓦斯化學公司製)2266.8g(13.63mol)、次磷酸鎂六水合物(純正化學公司製)3.99g(0.00154mol)、乙酸鈉(關東化學公司製)1.14g(0.0139mol)放入具備攪拌機、分凝器、全凝器、壓力調整器、溫度計、滴加槽及泵、抽氣器、氮氣導

入管、底排閥、拉絲模之內容積50L之耐壓反應容器中，充分地以氮氣取代後，將反應容器內密閉，邊將容器內保持於0.4MPa邊於攪拌下昇溫至180℃。到達180℃後，開始朝反應容器內之原料滴加已儲存於滴加槽中之異佛爾酮二胺(IPDA，BASF公司製)9475g(55.53mol)，在將容器內保持於0.4MPa之狀態下，邊去除生成的縮合水至系外邊將反應槽內昇溫至240℃。於IPDA之滴加結束後，緩緩地昇溫至260℃同時將反應容器內緩緩地回復常壓，然後使用抽氣器將反應槽內減壓至80kPa來去除縮合水。於減壓中觀察攪拌機的攪拌扭矩，並於到達預定之扭矩時停止攪拌，將反應槽內以氮氣加壓，打開底排閥，並從拉絲模將聚合物抽出使其股線化後進行冷卻，利用造粒機進行造粒，藉此獲得聚醯胺樹脂。

得到的聚醯胺樹脂之玻璃轉移溫度為146℃，數目平均分子量為11,900。

結晶熔解焓ΔHm為1J/g以下。

<<外觀評價>>

針對得到的非晶性聚醯胺樹脂，和實施例1同樣地評價其外觀。

<<夏氏衝擊強度>>

針對得到的非晶性聚醯胺樹脂，和實施例1同樣地測定其夏氏衝擊強度。

【0069】

〔表2〕

	聚醯胺之種類	α,ω-直鏈脂肪族二羧酸成分	芳香族二羧酸成分	二胺成分	含磷原子之化合物			外觀評價	夏氏衝擊強度
					種類	添加時的形態	添加量 *1		kJ/m^2
實施例1	IPD12I	十二烷二酸	間苯二甲酸	IPDA	$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	固體粉末	50ppm	A	122
實施例2	IPD12I				$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	固體粉末	100ppm	A	120
實施例3	IPD12I				$CaHPO_3 \cdot H_2O$	固體粉末	50ppm	A	121
實施例4	IPD10I	癸二酸	間苯二甲酸		$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	固體粉末	50ppm	A	84
實施例5	IPD10I				$CaHPO_3 \cdot H_2O$	固體粉末	50ppm	A	80
實施例6	IPD12N	十二烷二酸	萘二甲酸		$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	固體粉末	50ppm	A	145
實施例7	IPD12N				$CaHPO_3 \cdot H_2O$	固體粉末	50ppm	A	144
比較例1	IPD12I	十二烷二酸	間苯二甲酸		$Ca(H_2PO_2)_2$	固體粉末	50ppm	C	84
比較例2	IPD12I				$Mg(H_2PO_2)_2 \cdot 6H_2O$	固體粉末	50ppm	C	73

*1：以聚醯胺樹脂中之磷原子濃度換算(質量基準)

【0070】

如上述結果所明示，可知在製造含有來自異佛爾酮二胺之構成單元、來自碳數8～14之α,ω-直鏈脂肪族二羧酸之構成單元、及來自芳香族二羧酸之構成單元之非晶性聚醯胺樹脂時，藉由使用具有比熔融聚縮合反應之最高到達溫度低的熔點且具有高分解溫度之含磷原子之化合物，可抑制乃至防止產生於樹脂中的異物，並於製成成形品時獲得良好的外觀。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種非晶性聚醯胺樹脂之製造方法，包含：

使含有70莫耳%以上之異佛爾酮二胺之二胺成分、與包含碳數8～14之α,ω-直鏈脂肪族二羧酸及芳香族二羧酸之二羧酸成分，在含磷原子之化合物的存在下進行熔融聚縮合之步驟，

該熔融聚縮合之溫度之最高到達溫度比該含磷原子之化合物之熔點高，且比該含磷原子之化合物之熱分解溫度低，

該含磷原子之化合物係選自於次磷酸的鹼金屬鹽、亞磷酸的鹼金屬鹽、亞磷酸的鹼土金屬鹽、磷酸的鹼金屬鹽、及焦磷酸的鹼金屬鹽中之至少1種，

該含磷原子之化合物的熔點為30℃以上且260℃以下，

該含磷原子之化合物之添加量以該聚醯胺樹脂中之質量基準之磷原子濃度換算係成為1ppm以上且1000ppm以下的量。

【第2項】

如申請專利範圍第1項之非晶性聚醯胺樹脂之製造方法，其中，該含磷原子之化合物為次磷酸的鹼金屬鹽、亞磷酸的鹼金屬鹽及亞磷酸的鹼土金屬鹽中之至少1種。

【第3項】

如申請專利範圍第1或2項之非晶性聚醯胺樹脂之製造方法，更包含在聚合速度調整劑的存在下進行該熔融聚縮合之步驟。

【第4項】

如申請專利範圍第3項之非晶性聚醯胺樹脂之製造方法，其中，該聚合速度調整劑係選自於由鹼金屬氫氧化物、鹼土金屬氫氧化物、鹼金屬乙酸鹽及鹼土金屬乙酸鹽構成之群組中之至少1種。

【第5項】

如申請專利範圍第1或2項之非晶性聚醯胺樹脂之製造方法，其中，該含磷原子之化合物的熱分解溫度超過260℃且在500℃以下。

【第6項】

如申請專利範圍第1或2項之非晶性聚醯胺樹脂之製造方法，其中，該非晶性聚醯胺樹脂係由來自二胺之構成單元及來自二羧酸之構成單元構成，且該來自二羧酸之構成單元含有30～80莫耳%之來自碳數8～14之α,ω-直鏈脂肪族二羧酸之構成單元及70～20莫耳%之來自芳香族二羧酸之構成單元。

【第7項】

如申請專利範圍第6項之非晶性聚醯胺樹脂之製造方法，其中，該非晶性聚醯胺樹脂中，該來自碳數8～14之α,ω-直鏈脂肪族二羧酸之構成單元包含來自癸二酸之構成單元及來自十二烷二酸之構成單元中之至少一者。

【第8項】

如申請專利範圍第6項之非晶性聚醯胺樹脂之製造方法，其中，該非晶性聚醯胺樹脂中，該來自芳香族二羧酸之構成單元包含來自2,6-萘二甲酸之構成單元及來自間苯二甲酸之構成單元中之至少一者。

【第9項】

如申請專利範圍第1或2項之非晶性聚醯胺樹脂之製造方法，其中，該非晶性聚醯胺樹脂係由來自二胺之構成單元及來自二羧酸之構成單元構成，且

該來自二胺之構成單元的90莫耳%以上為來自異佛爾酮二胺之構成單元，

該來自二羧酸之構成單元含有30～80莫耳%之來自碳數8～14之α,ω-直鏈脂肪族二羧酸之構成單元及70～20莫耳%之來自芳香族二羧酸之構成單元，

該來自碳數8～14之α,ω-直鏈脂肪族二羧酸之構成單元包含來自癸二酸之構成單元及來自十二烷二酸之構成單元中之至少一者，

該來自芳香族二羧酸之構成單元包含來自2,6-萘二甲酸之構成單元及來自間苯二甲酸之構成單元中之至少一者。