



(21)申請案號：102107022

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 02 月 27 日

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

B01J19/20 (2006.01)

(30)優先權：2012/02/28 日本

2012-041523

(71)申請人：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：柊原健也 TOCHIHARA, TATSUYA (JP)；篠原克巳 SHINOHARA, KATSUMI (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

(56)參考文獻：

TW 201002758A1

審查人員：李明達

申請專利範圍項數：4 項 圖式數：2 共 27 頁

(54)名稱

聚醯胺之製造方法

METHOD OF PRODUCING POLYAMIDE

(57)摘要

本發明係提供一種聚醯胺之製造方法，其係於具備攪拌葉片之批式反應裝置內，使含有 70 莫耳%以上之對亞二甲苯二胺的二胺成分與含有 70 莫耳%以上之碳數 6~18 之脂肪族二羧酸的二羧酸成分於溶劑不存在下直接熔融聚合；包含(1)於 0.2~0.5MPa(Abs)之壓力條件下使二胺成分與二羧酸成分反應，(2)將反應中之反應槽內之氣相部溫度保持在 200℃ 以上，且(3)從二胺成分之添加開始至添加結束後且降壓開始前的期間，將反應槽內攪拌使得以特定式表示之攪拌福祿數(Froude number)成為 0.0002~0.15，並且(4)使用不具水平方向之結構體、或具有攪拌時反應液與氣相部之界面不接觸之水平方向之結構體的攪拌葉片；該聚醯胺之製造方法可抑制在反應槽氣相部及蒸氣管的黏附物，且在所得到的製品中起因於該黏附物之未熔融物的混入少。

The present invention provides a polyamide production method performed inside a batch reactor fitted with a stirring blade in which a diamine component containing at least 70 mol% of para-xylylenediamine and a dicarboxylic acid component containing at least 70 mol% of an aliphatic dicarboxylic acid with a carbon number of 6 to 18 are subjected to a direct melt polymerization in the absence of a solvent, wherein (1) a reaction is initiated between the diamine component and the dicarboxylic acid component under pressure conditions of 0.2 to 0.5 MPa (Abs), (2) the gas phase temperature inside the reaction vessel is maintained at 200℃ or higher during the reaction, (3) stirring of the reaction vessel contents is performed from the start of the addition of the diamine component until a point following completion of the addition but before the pressure starts to drop, so as to achieve a Froude number represented by a specific formula of 0.0002 to 0.15, and (4) a stirring blade is used which either lacks a horizontal structure, or has a horizontal structure that does not contact the interface between the reaction liquid and the gas phase. The production method suppresses the accretion of deposits to the gas phase portion of the reaction vessel and the vapor

I482798

TW I482798 B

pipng, enabling production of a polyamide in which contamination by unmelted substances caused by these deposits is minimized in the final product.

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)

聚醯胺之製造方法/METHOD OF PRODUCING POLYAMIDE

【技術領域】

【0001】

本發明係有關於一種適合利用於成形材料、瓶、薄片、薄膜及纖維等的用途之聚醯胺之製造方法。更詳言之，係有關於一種聚醯胺之批式製造方法，其係在溶劑不存在下，使含有 70 莫耳%以上的對亞二甲苯二胺(p-xylylene diamine)之二胺成分與含有 70 莫耳%以上之碳數 6~18 的脂肪族二羧酸之二羧酸成分直接熔融聚合。

【先前技術】

【0002】

作為將二羧酸成分與二胺成分聚縮合而製造聚醯胺之方法，一般而言從二羧酸成分與二胺成分得到耐綸鹽水溶液之後，藉由加壓條件進行熔融聚合之方法已廣為人知。

又，有揭示一種不製造耐綸鹽水溶液，而在溶劑不存在下使二羧酸成分與二胺成分直接熔融聚合之方法(參照專利文獻 1)。該方法係邊將所產生的聚合物之溫度升溫使成為該聚合物的熔點以上，邊進行添加二胺成分之方法，因為不必將水(伴隨著耐綸鹽水溶液之水)和溶劑餾去，可以說是在經濟上優越的製造方法。

於該製造方法二胺成分的沸點為所產生的聚醯胺之熔點以上時，在製造上為有利的。原因在於：沸點為比聚醯胺的熔點低的情況時，因為所添加的二胺產生蒸發致使聚縮合未有效率地進行。亞二甲苯二胺的沸點係 274℃左右，相較於製造其他通常的聚醯胺所使用的二胺、例如己二胺的沸點 199~205℃，為比較高。因此，在溶劑不存在下將二羧酸成分與二胺成分直接熔融聚合之製造方法，在使用亞二甲苯二胺的情況，可以說是有利的製

造方法。

【0003】

在溶劑不存在下將二羧酸成分與二胺成分直接熔融聚合之製造方法，二羧酸成分、二胺成分均容易以單體的方式飛散至氣相部，而在反應槽氣相部等形成耐綸鹽和寡聚物。一旦形成了該等耐綸鹽和寡聚物，通常會溶解於由於二羧酸成分與二胺成分的聚縮合反應所產生的縮合水中而返回至反應液內，在品質及製造上均不會成為特別大的問題。

但是，二胺成分中的對亞二甲苯二胺之比率為 50 莫耳%以上時，在連接反應槽與分凝器之配管和反應釜氣相部係能夠觀察到黏附物。這是因為隨著對亞二甲苯二胺的含有率變高，由二胺成分與二羧酸成分所構成鹽在水中的溶解性變低。該現象於二胺成分中的對亞二甲苯二胺之比率為 70 莫耳%以上時，能夠更顯著地觀察到。飛散至氣相部之二胺及二羧酸的單體所形成的鹽，對於在因反應而產生的縮合水之溶解度低，若當黏附在反應槽氣相部及蒸氣管內時，無法沖洗而形成黏附物。

此種黏附係在反應槽氣相部和連接反應槽與分凝器之配管特別容易產生。這是因為該處的溫度係比其他部位低，又，因為黏附物對於高溫的水中之溶解度亦低，致使黏附物進一步沈積在黏附物的上面且黏附係變為更顯著之緣故。又，該等亦有因蒙受熱經歷而高聚合度化或是凝膠化之情形。

【0004】

有時塊狀的黏附物在聚醯胺的製造中產生剝離，而有以未熔融物的形式混入所得到的製品中致使品質變差之情形。又，此種未熔融物也會成為在將聚醯胺從反應裝置取出時使模孔產生孔眼堵塞、或引起股線斷裂等妨礙穩定的製粒操作之主要原因。因而，必須定期地將反應裝置敞開而將如此的黏附物藉由人工除去或是使用溶劑等洗淨。

有人揭示一種抑制產生塊狀的黏附物而提升生產效率之聚醯胺的合成方法(參照專利文獻 2)。這是藉由使攪拌葉片的設計具有特徵，用以抑制在攪拌裝置產生黏附物。但是，針對在反應槽氣相部及連接反應槽與分凝器的配管之耐綸鹽、寡聚物黏附物之抑制效果，係完全沒有敘述。

其次，有人揭示一種聚醯胺之製造方法(參照專利文獻 3)，該聚醯胺係含有 70 莫耳%以上的亞二甲苯二胺之二胺成分(該亞二甲苯二胺係含有 20

莫耳%以上的對亞二甲苯二胺)、及 70 莫耳%以上的己二酸，該方法係在 0.1~0.4MPaG 的範圍之加壓條件下，將二胺成分直接滴入至二羧酸成分作為抑制反應槽內的聚合物堆積之方法。在專利文獻 3 係敘述上述組成在加壓條件下之抑制堆積效果。但是，例如由含有 70 莫耳%以上的對亞二甲苯二胺及二羧酸成分所構成之聚醯胺樹脂，於形成對水的溶解性低的鹽之組合容易形成堆積，只有在加壓條件下進行合成，係無法得到充分的抑制黏附物效果。

【0005】

從以上情形，期待能於使用含有 70 莫耳%以上的對亞二甲苯二胺之二胺成分，在溶劑不存在下使二羧酸成分與二胺成分直接熔融聚合而製造聚醯胺時，抑制在反應槽氣相部及蒸氣管的黏附物而提升生產效率，同時抑制在反應槽氣相部及連接反應槽與分凝器之配管的黏附，用以減低在所得到的製品中混入起因於該黏附物之未熔融物。

先前技術文獻

專利文獻

【0006】

專利文獻 1：日本特開昭 57-200420 號公報

專利文獻 2：日本特開 2010-7056 號公報

專利文獻 3：日本特開 2010-7055 號公報

【發明內容】

【發明欲解決之課題】

【0007】

本發明之課題係提供一種聚醯胺之製造方法，其係在溶劑不存在下，使含有 70 莫耳%以上的對亞二甲苯二胺之二胺成分及二羧酸成分直接熔融聚合之批式製造方法；可抑制在反應槽氣相部及蒸氣管產生黏附物，且在所得到的製品中起因於該黏附物之未熔融物混入少。

【解決課題之手段】

【0008】

為了解決此種課題，本案發明人等係專心研討的結果，發現藉由使用

特定形狀的攪拌葉片且使用特定條件來合成聚醯胺，能夠減低在反應槽氣相部及連接反應槽與分凝器之配管等形成黏附物及未熔融物混入製品中，而完成了本發明。

【0009】

亦即，本發明係有關於一種聚醯胺之製造方法，其係於具備攪拌葉片之批式反應裝置內，使含有 70 莫耳%以上之對亞二甲苯二胺的二胺成分與含有 70 莫耳%以上之碳數 6~18 之脂肪族二羧酸的二羧酸成分於溶劑不存在下直接熔融聚合之聚醯胺之製造方法，

其特徵為：

- (1)於 0.2~0.5MPa(Abs)之壓力條件下使二胺成分與二羧酸成分反應，
- (2)將反應中之反應槽內之氣相部溫度保持在 200°C 以上，且
- (3)從二胺成分之添加開始至添加結束後且降壓開始前的期間，將反應槽內攪拌使得 $Fr=(N/60)^2 \times d/g$ (N：攪拌速度[rpm]、d：攪拌葉片之直徑[m]、g：重力加速度[m/s²])表示之攪拌福祿數成為 0.0002~0.15，並且
- (4)使用不具水平方向之結構體、或具有攪拌時反應液與氣相部之界面不接觸之水平方向之結構體的攪拌葉片。

【發明之效果】

【0010】

依照本發明，能夠抑制聚合物、耐綸鹽、寡聚物黏附在反應槽氣相部及連接反應槽與分凝器之配管等，且能夠削減定期性洗淨而提升生產效率。又，穩定的製粒操作係成為可能，同時能夠得到未熔融物的混入少，穩定且品質良好的聚醯胺。

【圖式簡單說明】

【0011】

圖 1 係在實施例、比較例所使用之具備在垂直方向捲繞螺旋而成的螺旋帶葉片之反應裝置的例示圖。

圖 2 係在實施例、比較例所使用之具備由錨葉片及槳葉片所構成的攪拌葉片之反應裝置的例示圖。

【實施方式】

【0012】

本發明的聚醯胺之製造方法，其係於具備攪拌葉片之批式反應裝置內，使含有 70 莫耳%以上之對亞二甲苯二胺的二胺成分與含有 70 莫耳%以上之碳數 6~18 之脂肪族二羧酸的二羧酸成分於溶劑不存在下直接熔融聚合之聚醯胺之製造方法，

其特徵為：

- (1)於 0.2~0.5MPa(Abs)之壓力條件下使二胺成分與二羧酸成分反應，
- (2)將反應中之反應槽內之氣相部溫度保持在 200℃ 以上，且
- (3)從二胺成分之添加開始至添加結束後且降壓開始前的期間，將反應槽內攪拌使得 $Fr=(N/60)^2 \times d/g$ (N：攪拌速度[rpm]、d：攪拌葉片之直徑[m]、g：重力加速度[m/s²])表示之攪拌福祿數成為 0.0002~0.15，並且
- (4)使用不具水平方向之結構體、或具有攪拌時反應液與氣相部之界面不接觸之水平方向之結構體的攪拌葉片。

【0013】

(二胺成分)

作為二胺成分，係含有 70 莫耳%以上的對亞二甲苯二胺，較佳為 80 莫耳%以上，更佳為 90 莫耳%以上(包含 100 莫耳%)。在此種二胺成分，係能夠顯著地得到本發明的效果。

【0014】

作為對亞二甲苯二胺以外之能夠使用的二胺成分，可舉出從丙二胺、丁二胺、戊二胺、己二胺、1,7-二胺基庚烷、1,8-二胺基辛烷、1,9-二胺基壬烷、1,10-二胺基癸烷等的脂肪族二胺；對苯二胺、鄰苯二胺、間苯二胺、間亞二甲苯二胺等的芳香族二胺；1,2-雙(胺甲基)環己烷、1,3-雙(胺甲基)環己烷、1,4-雙(胺甲基)環己烷等的脂環族二胺選擇一種以上之通常已知的二胺。該等之中，從耐熱性及機械物性的觀點，二胺成分係以含有對亞二甲苯二胺及間亞二甲苯二胺為佳。此時，相對於對亞二甲苯二胺及間亞二甲苯二胺的總量，間亞二甲苯二胺的比率，係以 30 莫耳%以下為佳，較佳為 20 莫耳%以下，更佳為 10 莫耳%以下。

【0015】

(二羧酸成分)

作為二羧酸成分，係能夠使用碳數 6~18 的脂肪族二羧酸，但宜含有一種以上之碳數 6~18 的直鏈脂肪族二羧酸 70 莫耳%以為佳，較佳為 80 莫耳%以上，更佳為 90 莫耳%以上(亦包含 100 莫耳%)。作為碳數 6~18 的直鏈脂肪族二羧酸，係能夠例示己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸等的 α 、 ω -直鏈脂肪族二羧酸。其中，以從己二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸選擇一種以上為佳，以從己二酸、壬二酸、癸二酸選擇一種以上為較佳，以癸二酸為更佳。在本發明所使用之脂肪族二羧酸的碳數係 6~18，從吸水性與耐熱性的平衡之觀點，以 8~14 為佳，較佳為 9~12。

【0016】

作為碳數 6~18 的脂肪族二羧酸以外之能夠使用的其他二羧酸，可舉出從琥珀酸、戊二酸等碳數 5 以下的 α , ω -直鏈脂肪族二羧酸；對苯二甲酸、間苯二甲酸、2,6-萘二羧酸、4,4-聯苯二羧酸等的芳香族二羧酸；1,4-環己烷二羧酸、1,3-環己烷二羧酸、十氫萘二羧酸、四氫萘二羧酸等的脂環族二羧酸選擇一種以上的二羧酸。

【0017】

作為二胺成分、二羧酸成分以外的聚醯胺形成成分，係沒有特別限定，能夠舉出己內醯胺、戊內醯胺、月桂內醯胺、十一烷內醯胺等的內醯胺、1,1-胺基十一烷酸、1,2-胺基十二烷酸等的胺基羧酸等。

【0018】

(磷化合物)

為了抑制在熔融聚合中之著色，在製造聚醯胺時，能夠添加磷化合物。作為磷化合物，能夠使用磷酸、亞磷酸、次磷酸、或該等的鹽或是酯化合物。作為磷酸鹽，能夠例示磷酸鉀、磷酸鈉、磷酸鈣、磷酸鎂、磷酸錳、磷酸鋁、磷酸鈷等。作為磷酸酯，能夠例示磷酸甲酯、磷酸乙酯、磷酸異丙酯、磷酸丁酯、磷酸己酯、磷酸異癸酯、磷酸癸酯、磷酸硬脂酸酯、磷酸苯酯等。作為亞磷酸鹽，能夠例示亞磷酸鉀、亞磷酸鈉、亞磷酸鈣、亞磷酸鎂、亞磷酸錳、亞磷酸鋁、亞磷酸鈷等。作為亞磷酸酯，能夠例示亞磷酸甲酯、亞磷酸乙酯、亞磷酸異丙酯、亞磷酸丁酯、亞磷酸己酯、亞磷

酸異癸酯、亞磷酸癸酯、亞磷酸硬脂酸酯、亞磷酸苯酯等。作為次亞磷酸鹽，能夠例示次亞磷酸鉀、次亞磷酸鈉、次亞磷酸鈣、次亞磷酸鎂、次亞磷酸錳、次亞磷酸鎳、次亞磷酸鈷等。該等磷化合物係可以單獨、或組合二種以上而使用。

【0019】

該等磷化合物的添加方法，可舉出添加在聚醯胺的原料之二胺成分或是二羧酸成分之方法；在聚合中添加之方法等，但是本發明係不被該等限定。

【0020】

(批式反應裝置)

在本發明之批式反應裝置，係具備攪拌葉片等的攪拌裝置且具有能夠使用作為反應裝置之結構者，而且經耐壓設計者。又，本發明之批式反應裝置，為了抑制二胺成分及二羧酸成分的餾出，以具備能夠控制傳熱面的溫度之分凝器為佳。本發明之批式反應裝置係除了前述所敘述之攪拌裝置及分凝器以外，以具備用以將反應槽加溫之裝置；用以測定氣相部溫度之溫度計；全凝器；用以將反應槽的氣相部加溫之加熱器；二胺導入管；及氮氣導入管等為佳。

【0021】

將在本發明的實施例所使用之批式反應裝置的概略圖顯示在圖 1 及圖 2。在圖 1 所顯示之批式反應裝置，係在反應槽本體 7 具備攪拌驅動部 1、旋轉軸 2、攪拌密封部 3、水平柱狀體 4、垂直柱狀體 6、螺旋帶狀葉板 8、頂板 9、分凝器 10、全凝器 11、及氮氣導入管 14 等。在圖 1 所顯示的批式反應裝置所具備之攪拌葉片，係具有在垂直方向捲繞螺旋的葉板之螺旋帶狀葉板 8 且不存在水平方向之結構體者。在圖 2 所顯示之批式反應裝置，係在反應槽本體 7 具備攪拌驅動部 1、旋轉軸 2、攪拌密封部 3、垂直柱狀體 6、頂板 9、錨狀葉板 12、槳狀葉板 13、分凝器 10、全凝器 11、及氮氣導入管 14 等。在圖 2 所顯示之批式反應裝置所具備之攪拌葉片，係錨狀葉板 12 及槳狀葉板 13。雖然該槳狀葉板 13 係水平方向之結構體，但係在攪拌時水平方向之結構體不接觸與反應液間的接液部之結構。

【0022】

(聚醯胺之製造方法)

本發明的聚醯胺之製造方法，具體而言係將二羧酸成分供給至批式反應裝置內，隨後添加二胺成分而進行聚合反應。

二羧酸成分與二胺成分的混合，具體而言係在反應槽中攪拌已熔融的二羧酸成分，於其中連續地或是間歇地添加二胺成分，而且藉由在添加的期間逐漸使反應混合物的溫度升溫且保持在預定的溫度而進行。二胺成分的添加時間係沒有特別限制，添加速度太快時，由於加熱能力不足而有反應系統的升溫速度變慢之情形。添加時間亦取決於反應裝置的容積、加熱器等的加熱能力等而無法一概而定，一般而言係從 30 分鐘~5 小時的範圍選擇，較佳為 30 分鐘~4 小時的範圍。

【0023】

因為二羧酸成分與二胺成分的反應混合物之升溫速度係依存於醯胺化反應熱、縮合水的蒸發潛熱、供給熱等，所以能夠適時地調整二胺成分的添加速度。在二胺成分的添加結束時點之反應混合物的溫度，係以反應混合物為熔融狀態之聚醯胺的熔點以上且小於(熔點+35℃)為佳，較佳為小於(熔點+15℃)，更佳為小於(熔點+5℃)。

在本發明所謂熔點，係指使用差示掃描型熱量計(DSC)測定等所觀測到之起因於結晶融解熱的吸熱尖峰溫度，反應系統的熔點係能夠藉由適當 DSC 等進行測定來確認。

【0024】

與反應的進行同時產生的縮合水，係通過分凝器及全凝器而被往反應系統外餾去。與縮合水同時以蒸氣的方式往反應系統外餾出的二胺成分；及因昇華而餾出的二羧酸等，宜在分凝器與水蒸氣分離且再度返回反應槽為佳。

【0025】

在本發明，係將反應時的反應壓力設為 0.2MPa(Abs)以上，且將反應槽氣相部的溫度保持為高溫。因為將反應槽氣相部的溫度設為一定時，藉由使反應壓力上升，氣相部的二胺成分和二羧酸成分的莫耳分率降低，能夠抑制二胺成分和二羧酸成分的蒸發量，而能抑制在反應槽氣相部等之耐綸鹽、或是寡聚物的黏附量。在反應槽氣相部等所形成的耐綸鹽及寡聚物，

係被二胺成分與二羧酸成分反應所產生的縮合水之回流液沖洗。

【0026】

但是，如由對亞二甲苯二胺與癸二酸所構成之耐綸鹽般在水中的溶解度低的鹽之情況，只有縮合水的回流時，沖洗耐綸鹽、寡聚物黏附物之效果低。在此，藉由將反應槽氣相部的溫度保持為較高，氣相中的二胺成分之莫耳分率上升。即便在高溫的水中為不溶解之耐綸鹽、寡聚物，亦會溶解在含有一定濃度以上的二胺成分之高溫的回流液中。特別是反應槽氣相部的溫度為 200℃ 以上的回流液時，所黏附的鹽、寡聚物之溶解力變高。因此，在本發明，係在反應時，將反應槽內的壓力保持在 0.2MPa(Abs) 以上，且將反應槽內的氣相部溫度保持在 200℃ 以上。

將反應槽內的氣相部溫度保持為 200℃ 以上之方法，係沒有特別限定，例如可舉出在反應容器的頂板設置加熱器；藉由調整分凝器溫度來控制回流量；及將頂板保溫用以防止從反應容器頂板散熱等之方法。

將反應槽內的氣相部溫度保持為 200℃ 以上之方法，係能夠依照反應槽的規模、結構而適當地選擇最適合的方法。

【0027】

藉由在反應槽添加二羧酸，且將以後之反應槽內的壓力加壓至 0.2MPa(Abs) 以上的壓力，能夠抑制二羧酸的蒸發。但是，反應槽內的壓力大於 0.5MPa(Abs) 時，二胺成分開始滴入後之氣相中的二胺成分莫耳分率降低，而無法得到藉由二胺蒸氣使得耐綸鹽、寡聚物充分溶解之效果。又，反應槽氣相部的溫度小於 200℃，亦是因為氣相中的二胺成分莫耳分率降低，而無法得到藉由二胺蒸氣使得耐綸鹽、寡聚物充分溶解之效果。從以上的觀點，在本發明，反應時的壓力為 0.2~0.5MPa(Abs)，較佳為 0.2~0.40MPa(Abs)，反應中之反應槽內之氣相部的溫度為 200℃ 以上，以 200~300℃ 為佳，較佳為 200~260℃。

在本發明，反應中之反應槽內之氣相部的溫度，係指從二胺成分與二羧酸成分的開始反應至聚縮合反應結束為止之反應槽內之氣相部的氣體溫度。

【0028】

二羧酸成分和二胺成分在氣相部的散失，不僅是以蒸氣的形態，而且

亦藉由攪拌葉片之結構體與反應液產生碰撞所致之反應液的飛沫而產生。該飛沫係與蒸氣同樣地在反應槽的氣相部形成耐綸鹽、寡聚物。特別是如槳葉片和葉板的支撐物，在攪拌葉片與反應液面接觸的部分存在有水平方向之結構體時，與反應液面的接觸頻率變高，所產生的飛沫量增大，致使在反應槽氣相部容易形成耐綸鹽、寡聚物黏附物。因此，在本發明，作為攪拌葉片，係以使用不具有上述水平方向之結構體者，或是即便具有水平方向之結構體，仍是在攪拌時水平方向之結構體係不接觸與反應液間之接液部之結構者為佳。在本發明，作為攪拌葉片，可適當地舉出例如形成攪拌葉片之葉板為螺旋狀地捲繞而成之帶狀的螺旋帶葉片，且不具有用以支撐葉板的支撐物者等。作為此種攪拌葉片，具體而言係能夠使用例如在圖 1 所顯示的形狀者。

【0029】

在本發明，係從二胺成分之添加開始至添加結束後且降壓開始前之期間，將反應槽內攪拌使得以下述式(1)定義之攪拌福祿數(Fr)為 0.0002~0.15 的範圍，以 0.001~0.13 的範圍為佳，較佳為 0.004~0.11 的範圍，更佳為 0.01~0.100 的值。

$$Fr=(N/60)^2 \times d/g \quad (1)$$

又，式(1)中，N 係表示攪拌速度[rpm]，d 係表示攪拌葉片的直徑[m]，g 係表示重力加速度[m/s²]。又，以 d 表示之攪拌葉片的直徑，例如在如圖 1 所顯示的螺旋帶葉片，係指螺旋帶葉板的螺旋之直徑，在如圖 2 所顯示之由錨葉片及槳葉片所構成之攪拌葉片，係指臂狀物兩端之寬度。

因為藉由將攪拌福祿數控制為上述的範圍，能夠迅速地將反應液與所添加的二胺成分混合，而且能夠抑制從反應液面產生飛沫，所以能夠抑制在反應槽的氣相部形成黏附物。攪拌福祿數係攪拌引起的慣性力與重力之比，慣性力變大使得攪拌福祿數變為太大時，即便在攪拌葉片沒有水平方向之結構體，仍會由於攪拌棒和葉板與反應液的碰撞所產生的飛沫飛散，而在反應槽的氣相部及連接反應槽與分凝器之配管部形成耐綸鹽、寡聚物黏附物。

【0030】

在本發明，從抑制飛沫從反應液產生的觀點，上述攪拌福祿數(Fr)係從

二胺成分之添加開始至添加結束後且降壓開始前之期間，保持在上述範圍的值即可。而且上述攪拌福祿數(Fr)亦可以在降壓開始後且減壓開始前保持上述範圍。在其以前或是在其以後的步驟，攪拌福祿數(Fr)的值係任意。但是，降壓或減壓之期間，因為從反應液產生縮合水造成起泡，所以在反應液面不引起急劇的上升之範圍進行攪拌為佳。又，在本說明書之所謂降壓，係指在 0.2~0.5MPa(Abs)之壓力條件下使二胺成分與二羧酸成分反應之後，使反應槽內的壓力降低至常壓。

【0031】

在本發明之二胺成分與二羧酸成分的熔融聚合，係二胺成分的 70 莫耳 % 以上為對亞二甲苯二胺，故在溶劑不存在下連續的或間歇地將二胺成分添加至熔融的二羧酸成分而使其聚合之直接熔融聚合方法，因為不須為了除去溶劑而費時，為較佳。將二羧酸成分熔融時，為了避免氧化引起著色，以在氮等的鈍性氣體環境下進行為佳。二羧酸成分的熔融亦可以在反應槽內進行，亦可以在使用專用的熔融槽熔融之後，添加至反應槽。從提高反應槽的利用效率之觀點，以使用專用的熔融槽較為理想。

【0032】

在本發明，為了得到具有所需要的莫耳平衡之聚醯胺(包含二胺成分過剩、二羧酸成分過剩及等莫耳之情形)，添加的莫耳平衡係能夠任意地選擇。添加的莫耳平衡之調整方法，例如能夠例示就每個熔融槽逐一使用質量計量器計量處於熔融狀態的二羧酸，供給至反應槽之後，邊使用質量計量器計量二胺貯槽邊將二胺供給至反應系統方法。在本發明，計量二胺成分及二羧酸成分的質量時，能夠適合利用負載檢測元件(load cell)、天秤等的質量計量器。

【0033】

將二胺成分添加至熔融二羧酸成分時，以將熔融二羧酸升溫至實質上醯胺化反應進行的溫度亦即 160℃ 以上的溫度為佳，而且以設定在以中間體的形式產生的寡聚物及/或低分子量聚醯胺係呈熔融狀態且反應系統全體能夠保持均勻的流動狀態之溫度為佳。考慮反應速度及醯胺的分解溫度時，在聚醯胺的合成之反應溫度係通常 150~350℃，以 180~320℃ 為佳，較佳為 200~320℃，更佳為 270~320℃ 的範圍。所謂在聚醯胺的合成之反應溫度，

係指在二羧酸成分添加二胺成分後之反應混合物的液溫。

【0034】

添加二胺成分結束後，將反應槽內的壓力降壓至常壓，而且，使其降低至減壓狀態，較佳為80kPa以下為佳。藉由使反應槽內的壓力降低至80kPa以下，將在氣相部分所存在的水蒸氣往反應系統外餽去，能夠利用醯胺化平衡進一步提高聚合度。降壓速度亦取決於反應槽的規模和壓力，以0.002~0.02MPa/分鐘的範圍使壓力降低為佳。

在本發明，添加二胺成分結束後，在降壓開始前，以二胺成分添加結束時的壓力保持5分鐘~3小時為佳，以保持10分鐘~1小時為較佳。藉由以二胺成分添加結束時的壓力保持上述範圍的時間，添加莫耳平衡係能夠精確度良好地再現於聚醯胺莫耳平衡。

前述壓力降低後，將所得到的聚醯胺從反應槽排出時，雖然通常係將反應槽加壓而進行，但是將該反應槽的加壓開始時點設為聚縮合反應結束。此時，以使用氮等的鈍性氣體為佳。依照本發明，因為在排出後的反應槽，耐綸鹽和寡聚物的黏附少而能夠接著進行下一批次的反應，所以連續的批式生產係可能的。

【實施例】

【0035】

以下舉出實施例及比較例而具體地說明本發明。但是，本發明係完全不被該等限定。

【0036】

在聚醯胺合成結束後之反應槽的氣相部(具備分凝器之反應裝置時，亦包含到達分凝器之配管)，有無由二胺及二羧酸所構成之耐綸鹽、寡聚物及聚合物黏附所引起的堆積物，係依照以下述的基準進行判斷。

(評價基準)

無堆積物：堆積物的厚度係在反應器的氣相部(具備分凝器之反應裝置時，亦包含到達分凝器之配管)表面之平均厚度小於0.5mm，且該氣相部及在該氣相部之結構物，無厚度為3mm以上的堆積物。

有堆積物：堆積物的厚度係在反應器的氣相部(具備分凝器之反應裝置時，亦包含到達分凝器之配管)表面之平均厚度為0.5mm以上。或該氣相部

及在該氣相部之結構物，即便是局部仍有厚度 3mm 以上堆積物。

【0037】

<實施例 1>

使用具備具有作為攪拌葉片之如圖 1 所顯示之具有在垂直方向捲繞螺旋的葉板之螺旋帶狀葉板 8、經調溫的油流通之分凝器、全凝器、及氮氣導入管的全面被加熱套覆蓋之 6 升不鏽鋼製的批式反應裝置，以下列方式進行合成聚醯胺。

添加 1810g 癸二酸(純度 99.70wt%)，充分地進行氮氣取代之後，加壓至 0.4MPa(Abs)，邊攪拌邊將癸二酸加熱至 190℃。溫度到達後，將 1215g 對亞二甲苯二胺(純度 99.85wt%)費時 110 分鐘滴入。調整加熱溫度使得二胺的滴入結束時的反應液溫度成為 300℃，將反應壓力調整為 0.4MPa(Abs)定壓，且將分凝器出口側蒸氣溫度控制為 144~147℃，使餾出的蒸氣通過全凝器而凝縮且排放至系統外。二胺的滴入結束後，邊攪拌邊以 0.4MPa(Abs)保持在該溫度 15 分鐘之後，以 0.01MPa/分鐘的速度費時 30 分鐘降壓至常壓，再減壓至 80kPa(Abs)為止，以 80kPa(Abs)攪拌保持 10 分鐘。使攪拌葉片在形成葉板將反應液往下推的下降流之方向旋轉。從二胺的滴入開始至結束後之保持 0.4MPa(Abs)，係以攪拌福祿數 $Fr=0.045(100\text{rpm})$ 進行攪拌，以後係調節攪拌使得攪拌葉片與旋轉軸的連接構件亦即水平柱狀體 4 為一直在比液面更上方。反應槽氣相部氣體溫度，係在從二胺的滴入開始至聚縮合反應結束為止的期間，使用在反應槽的頂板之外側所設置的加熱器保持 200℃ 以上。以 80kPa(Abs)攪拌保持 10 分鐘之後，停止攪拌，藉由使用氮氣加壓反應裝置作為聚縮合反應結束，而且將聚合物從裝置底部抽出。確認 5 批次連續進行合成後之反應槽內及連接反應槽與分凝器之配管的狀況時，判斷無堆積物。結果顯示在表 1。

【0038】

<實施例 2>

使用具備具有作為攪拌葉片之如圖 1 所顯示之具有在垂直方向捲繞螺旋的葉板之螺旋帶狀葉板 8、經調溫的油流通之分凝器、全凝器、及氮氣導入管之反應槽整面以有油流通的夾套覆蓋之 50 升不鏽鋼製的批式反應裝置，其；如以下方式進行合成聚醯胺。

添加 15.133kg 癸二酸(純度 99.70wt%)，充分地進行氮氣取代之後，加壓至 0.4MPa(Abs)為止，邊攪拌邊將癸二酸加熱至 190℃ 為止。溫度到達後，將 10.125kg 對亞二甲苯二胺(純度 99.85wt%)費時 110 分鐘滴入。調整加熱溫度使得二胺的滴入結束時的反應液溫度成為 300℃，將反應壓力調整為 0.4MPa(Abs)定壓，且將分凝器出口側蒸氣溫度控制為 144~147℃，使餾出的蒸氣通過全凝器而凝縮且排放至系統外。二胺的滴入結束後，邊攪拌邊以 0.4MPa(Abs)保持在該溫度 15 分鐘之後，以 0.01MPa/分鐘的速度費時 30 分鐘降壓至常壓，再減壓至 80kPa(Abs)為止，以 80kPa(Abs)攪拌保持 10 分鐘。從二胺的滴入開始至結束後之保持 0.4MPa(Abs)，係以攪拌福祿數 $Fr=0.094(100\text{rpm})$ 攪拌，以後係調節攪拌使得攪拌葉片與旋轉軸的連接構件亦即水平柱狀體係一直比液面更上方。使攪拌葉片在形成葉板將反應液往下推的下降流之方向旋轉。反應槽氣相部氣體溫度，係在從二胺的滴入開始至聚縮合反應結束為止的期間，使用在反應槽的頂板之外側所設置的加熱器保持 200℃ 以上。以 80kPa(Abs)攪拌保持 10 分鐘之後，停止攪拌，藉由使用氮氣加壓反應裝置作為聚縮合反應結束，而且將聚合物從裝置底部抽出。確認 3 批次連續進行合成後之反應槽內及連接反應槽與分凝器之配管的狀況時，判斷無堆積物。結果顯示在表 1。

【0039】

<實施例 3>

使用具備具有作為攪拌葉片之如圖 1 所顯示之具有在垂直方向捲繞螺旋的葉板之螺旋帶狀葉板 8、經調溫的油流通之分凝器、全凝器、及氮氣導入管之反應槽整面以有油流通的夾套覆蓋之 500 升不鏽鋼製的批式反應裝置，如以下方式進行合成聚醯胺。

添加 90.00kg 癸二酸(純度 99.85wt%)，充分地進行氮氣取代之後，加壓至 0.4MPa(Abs)為止，邊攪拌邊將癸二酸加熱至 190℃ 為止。溫度到達後，將 134.65kg 對亞二甲苯二胺(純度 99.8wt%)費時 110 分鐘滴入。調整加熱溫度使得二胺的滴入結束時的反應液溫度成為 300℃，將反應壓力調整為 0.4MPa(Abs)定壓，且將分凝器出口側蒸氣溫度控制為 144~147℃，使餾出的蒸氣通過全凝器而凝縮且排放至系統外。二胺的滴入結束後，邊攪拌邊以 0.4MPa(Abs)保持在該溫度 15 分鐘之後，以 0.01MPa/分鐘的速度費時 30

分鐘降壓至常壓，再減壓至 80kPa(Abs)爲止，以 80kPa(Abs)攪拌保持 10 分鐘。從二胺的滴入開始至結束後之保持 0.4MPa(Abs)，係以攪拌福祿數 $Fr=0.033(41\text{rpm})$ 攪拌，以後係調節攪拌使得攪拌葉片與旋轉軸的連接構件亦即水平柱狀體係一直比液面更上方。使攪拌葉片在形成葉板將反應液往下推的下降流之方向旋轉。反應槽氣相部氣體溫度，係在從二胺的滴入開始至聚縮合反應結束爲止的期間，使用在反應槽的頂板之外側所設置的加熱器保持 200℃ 以上。以 80kPa(Abs)攪拌保持 10 分鐘之後，停止攪拌，藉由使用氮氣加壓反應裝置作爲聚縮合反應結束，而且將聚合物從裝置底部抽出。確認 5 批次連續進行合成後之反應槽內及連接反應槽與分凝器之配管的狀況時，判斷無堆積物。結果顯示在表 1。

【0040】

<實施例 4>

使用具備具有如圖 2 所顯示的錨葉片 12 及槳葉片 13 之攪拌葉片、經調溫的油流通之分凝器、全凝器、及氮氣導入管反應槽整面以有油流通的夾套覆蓋之 50 升不鏽鋼製的批式反應裝置，如以下方式合成聚醯胺。

添加 9.400kg 癸二酸 (純度 99.70wt%)，充分地進行氮氣取代之後，加壓至 0.4MPa(Abs)爲止，邊攪拌邊將癸二酸加熱至 190℃ 爲止。溫度到達後，費時 110 分鐘滴入 6.290kg 對亞二甲苯二胺(純度 99.85wt%)。調整加熱溫度使得二胺的滴入結束時的反應液溫度成爲 300℃，將反應壓力調整爲 0.4MPa(Abs)定壓，且將分凝器出口側蒸氣溫度控制爲 144~147℃，使餾出的蒸氣通過全凝器而凝縮且排放至系統外。二胺的滴入結束後，邊攪拌邊以 0.4MPa(Abs)保持在該溫度 15 分鐘之後，以 0.01MPa/分鐘的速度費時 30 分鐘降壓至常壓，再減壓至 80kPa(Abs)爲止，以 80kPa(Abs)攪拌保持 10 分鐘。從二胺的滴入開始至結束後之保持 0.4MPa(Abs)，係攪拌使得攪拌福祿數 $Fr=0.019(45\text{rpm})$ ，從二胺的滴入開始至降壓及減壓爲止的期間，而且其以後均調節攪拌使得攪拌葉片的水平槳葉片與液面不接觸。使攪拌葉片在形成葉板將反應液往下推的下降流之方向旋轉。反應槽氣相部的氣體溫度係從二胺的滴入開始至聚縮合反應結束爲止的期間，使用在反應槽的頂板之外側所設置的加熱器保持 200℃ 以上。以 80kPa(Abs)攪拌保持 10 分鐘，停止攪拌，藉由使用氮氣加壓反應裝置作爲聚縮合反應結束，而且將聚合

物從裝置底部抽出。確認 3 批次連續進行合成後之反應槽內及連接反應槽與分凝器之配管的狀況時，判斷無堆積物。結果顯示在表 1。

【0041】

<實施例 5>

除了使用 1214g 之 90 莫耳%對亞二甲苯二胺(純度 99.85wt%)與 10 莫耳%間亞二甲苯二胺(純度 99.95wt%)的混合二胺代替對亞二甲苯二胺作為二胺成分以外，係使用與實施例 1 同樣的條件進行反應。確認 5 批次連續進行合成後之反應槽內及連接反應槽與分凝器之配管的狀況時，判斷無堆積物。結果顯示在表 1。

【0042】

<比較例 1>

使用與實施例 1 所使用的反應裝置相同之 6 升不鏽鋼製的批式反應裝置，如以下方式合成聚醯胺。

添加 1810g 癸二酸(純度 99.70wt%)，充分地進行氮氣取代之後，加壓至 0.4MPa(Abs)為止，邊攪拌邊將癸二酸加熱至 190℃為止。溫度到達後，將 1215g 對亞二甲苯二胺(純度 99.85wt%)費時 110 分鐘滴入。調整加熱溫度使得二胺的滴入結束時的反應液溫度成為 300℃，將反應壓力調整為 0.4MPa(Abs)定壓，且將分凝器出口側蒸氣溫度控制為 144~147℃，使餾出的蒸氣通過全凝器而凝縮且排放至系統外。二胺的滴入結束後，邊攪拌邊以 0.4MPa(Abs)於該溫度保持 15 分鐘之後，以 0.01MPa/分鐘的速度費時 30 分鐘降壓至常壓，再減壓至 80kPa(Abs)為止，以 80kPa(Abs)攪拌保持 10 分鐘。使攪拌葉片在形成葉板將反應液往下推的下降流之方向旋轉。二胺的滴入開始至結束後之保持 0.4MPa(Abs)，係攪拌使得攪拌福祿數 $Fr=0.181(200\text{rpm})$ ，以後，係調節攪拌使得攪拌葉片與旋轉軸的連接構件亦即水平柱狀體係一直比液面更上方。反應槽氣相部氣體溫度，係在從二胺的滴入開始至聚縮合反應結束為止的期間，使用在反應槽的頂板之外側所設置的加熱器保持 200℃以上。以 80kPa(Abs)攪拌保持 10 分鐘之後，停止攪拌，藉由使用氮氣加壓反應裝置作為聚縮合反應結束，而且將聚合物從裝置底部抽出。確認進行合成後之反應槽內及連接反應槽與分凝器之配管的狀況時，確認有由二胺及二羧酸所構成之耐綸鹽、寡聚物的黏附所致之

堆積物。結果顯示在表 1。

【0043】

<比較例 2>

使用與實施例 1 所使用的反應裝置相同之 6 升不鏽鋼製的批式反應裝置，如以下方式合成聚醯胺。

添加 1810g 癸二酸(純度 99.70wt%)，充分地進行氮氣取代之後，以 0.1MPa(Abs)保持且邊攪拌邊將癸二酸加熱至 190℃。溫度到達後，將 1215g 對亞二甲苯二胺(純度 99.85wt%)費時 110 分鐘滴入。調整加熱溫度使得二胺的滴入結束時的反應液溫度成為 300℃，將反應壓力調整為 0.1MPa(Abs)，且將分凝器出口側蒸氣溫度控制為 101~105℃，餾出的蒸氣係通過全凝器使其凝縮且排放至系統外。二胺的滴入結束後，邊攪拌邊以 0.1MPa(Abs)於該溫度保持 15 分鐘之後，且減壓至 80kPa(Abs)為止，以 80kPa(Abs)攪拌保持。使攪拌葉片在形成葉板將反應液往下推的下降流之方向旋轉。攪拌使得從二胺的滴入開始至減壓開始為止係攪拌福祿數 $Fr=0.045(100\text{rpm})$ ，以後係調節攪拌使得攪拌葉片與旋轉軸的連接構件亦即水平柱狀體係一直比液面更上方。反應槽氣相部氣體溫度，係在從二胺的滴入開始至聚縮合反應結束為止的期間，使用在反應槽的頂板之外側所設置的加熱器保持 200℃ 以上。以 80kPa(Abs)攪拌保持 10 分鐘之後，停止攪拌，藉由使用氮氣加壓反應裝置作為聚縮合反應結束，而且將聚合物從裝置底部抽出。確認進行合成後之反應槽內及連接反應槽與分凝器之配管的狀況時，確認有由二胺及三羧酸所構成之耐綸鹽、寡聚物的黏附所致之堆積物。結果顯示在表 1。

【0044】

<比較例 3>

使用與實施例 1 所使用的反應裝置相同之 6 升不鏽鋼製的批式反應裝置，如以下合成聚醯胺。

添加 1810g 癸二酸(純度 99.70wt%)，充分地進行氮氣取代之後，以 1.1MPa(Abs)保持，邊攪拌邊將癸二酸加熱至 190℃ 為止。溫度到達後，將 1215g 對亞二甲苯二胺(純度 99.85wt%)費時 110 分鐘滴入。調整加熱溫度使得二胺的滴入結束時的反應液溫度成為 300℃，將反應壓力調整為

1.1MPa(Abs)定壓，將分凝器出口側蒸氣溫度控制為 179~182℃，餾出的蒸氣係通過全凝器使其凝縮且排放至系統外。二胺的滴入結束後，邊攪拌邊以 1.1MPa(Abs)於該溫度保持 15 分鐘之後，以 0.02MPa/分鐘的速度且以 50 分鐘降壓至常壓，且減壓至 80kPa(Abs)為止，以 80kPa(Abs)攪拌保持 10 分鐘。使攪拌葉片在形成葉板將反應液往下推的下降流之方向旋轉。二胺的滴入開始至結束後之保持 0.4MPa(Abs)保持，係攪拌使得福祿數 $Fr=0.045(100\text{rpm})$ ，以後係調節攪拌使得攪拌葉片與旋轉軸的連接構件亦即水平柱狀體係一直比液面更上方。反應槽氣相部氣體溫度，係在從二胺的滴入開始至聚縮合反應結束為止的期間，使用在反應槽的頂板之外側所設置的加熱器保持 200℃ 以上。以 80kPa(Abs) 攪拌保持 10 分鐘之後，停止攪拌，藉由使用氮氣加壓反應裝置作為聚縮合反應結束，而且將聚合物從裝置底部抽出。確認進行合成後之反應槽內及連接反應槽與分凝器之配管的狀況時，確認由二胺及二羧酸所構成之鹽、寡聚物的黏附所致之堆積物。結果顯示在表 1。

【0045】

<比較例 4>

使用與在實施例 2 所使用的反應裝置相同之 50 升不鏽鋼製的批式反應裝置，如以下方式合成聚醯胺。

添加 15.133kg 癸二酸(純度 99.70wt%)，充分地進行氮氣取代之後，加壓至 0.4MPa(Abs)為止，邊攪拌邊將癸二酸加熱至 190℃ 為止。溫度到達後，將 10.125kg 對亞二甲苯二胺(純度 99.85wt%)費時 110 分鐘滴入。調整加熱溫度使得二胺的滴入結束時的反應液溫度成為 300℃，將反應壓力調整為 0.4MPa(Abs)定壓，且將分凝器出口側蒸氣溫度控制為 144~147℃，使餾出的蒸氣通過全凝器而凝縮且排放至系統外。二胺的滴入結束後，邊攪拌邊以 0.4MPa(Abs)於該溫度保持 15 分鐘之後，以 0.01MPa/分鐘的速度費時 30 分鐘降壓至常壓，再減壓至 80kPa(Abs)為止，以 80kPa(Abs)攪拌保持 10 分鐘。二胺的滴入開始至結束後之保持 0.4MPa(Abs)，係以攪拌福祿數 $Fr=0.094(100\text{rpm})$ 攪拌，以後係調節攪拌使得攪拌葉片與旋轉軸的連接構件亦即水平柱狀體係一直比液面更上方。使攪拌葉片在形成葉板將反應液往下推的下降流之方向旋轉。反應槽氣相部氣體溫度係二胺的滴入開始後至

聚縮合反應結束為止的期間，保持在 150℃ 以上且小於 200℃。80kPa(Abs) 攪拌保持 10 分鐘之後，停止攪拌，藉由使用氮氣加壓反應裝置作為聚縮合反應結束，而且將聚合物從裝置底部抽出。確認 3 批次連續進行合成後之反應槽內及連接反應槽與分凝器之配管的狀況時、確認有由二胺及二羧酸所構成之耐綸鹽、寡聚物的黏附所致之堆積物。結果顯示在表 1。

【0046】

<比較例 5>

使用與在實施例 4 所使用的反應裝置相同之 50 升不鏽鋼製的批式反應裝置，如以下方式合成聚醯胺。

添加 15.133kg 癸二酸(純度 99.70wt%)，充分地進行氮氣取代之後，加壓至 0.4MPa(Abs)為止，邊攪拌邊將癸二酸加熱至 190℃ 為止。溫度到達後，將 10.125kg 對亞二甲苯二胺(純度 99.85wt%)費時 110 分鐘滴入。調整加熱使得二胺的滴入結束時之反應液溫度成為 300℃，將反應壓力調整為 0.4MPa(Abs)定壓且將分凝器出口側蒸氣溫度控制為 144~147℃，使餾出的蒸氣通過冷卻機而凝縮且排放至系統外。二胺的滴入結束後，邊攪拌邊以 0.4MPa(Abs)於該溫度保持 15 分鐘之後，以 0.01MPa/分鐘的速度費時 30 分鐘降壓至常壓為止且減壓至 80kPa(Abs)為止，以 80kPa(Abs) 攪拌保持 10 分鐘。二胺的滴入開始至結束後之保持 0.4MPa(Abs)，係攪拌使得福祿數 $Fr=0.088(100rpm)$ 。從二胺的滴入開始至減壓開始後之保持 80kPa(Abs)保持為止，攪拌葉片的水平槳葉片係一直接觸液面附近。使攪拌葉片在形成葉板將反應液往下推的下降流之方向旋轉。反應槽氣相部氣體溫度，係在從二胺的滴入開始至聚縮合反應結束為止的期間，使用在反應槽的頂板之外側所設置的加熱器保持 200℃ 以上。目視在反應槽氣相部及連接反應槽與分凝器之配管之耐綸鹽及寡聚物的黏附狀況之結果，黏附物係隨批次增加而增加且 3 批次合成後，反應槽氣相部被黏附物的塊狀物覆蓋，而且在連接反應槽與分凝器之配管亦能夠觀察到大量的黏附物。結果顯示在表 1。

【0047】

使用在實施例 3 及比較例 5 所得到的樹脂，依照 JIS K7111 製作試片(有凹口)，來實施沙丕(Charpy)衝擊試驗。實施例 3 所得到的樹脂係(批量內(lot)測定標準偏差/批量內測定平均值 $\times 100$)=10%，相對於此，比較例 5 所得到

的樹脂係(批量內測定標準偏差/批量內測定平均值 $\times 100$)=32%，為相同批量內的測定值之偏差為較大之結果。這是因為在反應槽內所形成的黏附物混入反應液內且分散在試片內，成為結構的缺陷，致使相同批量內的測定值之偏差變大。

【0048】

[表 1]

	實施例						比較例				
	1	2	3	4	5*2		1	2	3	4	5
裝置規模 [L]	6	50	500	50	6		6	6	6	50	50
反應壓力 [MPa(Abs)]	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4		0.4	0.1	1.1	0.4	0.4
氣相溫度(最低/最高)*1	208/263	206/240	205/238	210/260	204/262		206/261	204/263	224/264	150/197	219/252
攪拌速度數(Fr)	0.045	0.094	0.033	0.019	0.045		0.181	0.045	0.045	0.094	0.088
攪拌葉片的形狀	圖 1	圖 1	圖 1	圖 2	圖 1		圖 1	圖 1	圖 1	圖 1	圖 2
攪拌葉片水平結構物的接液	無	無	無	無	無		無	無	無	無	有
有無堆積物	無	無	無	無	無		有	有	有	有	有

*1：從二胺的滴入開始至聚縮合反應結束為止的期間之反應槽內之氣相部溫度的最低溫度(°C)及最高溫度(°C)

*2：使用 90 莫耳%對亞二甲苯二胺與 10 莫耳%間亞二甲苯二胺的混合二胺作為二胺成分

【產業上之利用可能性】

【0049】

依照本發明，能夠抑制聚合物、耐綸鹽、寡聚物在反應槽氣相部及連接反應槽與分凝器之配管等的黏附，且能夠削減定期性洗淨而提升生產效率。又，因為穩定的製粒操作係成為可能，同時能夠得到未熔融物的混入少之穩定且品質良好的聚醯胺，所以能夠有效地使用於在溶劑不存在下使含有 70 莫耳%以上的對亞二甲苯二胺之二胺成分與含有 70 莫耳%以上之碳數 6~18 的脂肪族二羧酸之二羧酸成分直接熔融聚合之聚醯胺的批式製造方法。

【符號說明】

【0050】

- 1 攪拌驅動部
- 2 旋轉軸
- 3 攪拌密封部
- 4 水平柱狀體
- 5 液面
- 6 垂直柱狀體
- 7 反應槽本體
- 8 螺旋帶狀葉板
- 9 上板頂板
- 10 部分冷凝器分凝器
- 11 全冷凝器全凝器
- 12 錨狀葉板
- 13 槳狀葉板
- 14 氮氣導入管

公告本**發明摘要**

※ 申請案號：102107022

※ 申請日：

102. 2. 27

※IPC 分類：

C08G61/58 (2005.01)

B01J11/00 (2005.01)

【發明名稱】(中文/英文)

聚醯胺之製造方法/METHOD OF PRODUCING POLYAMIDE

【中文】

本發明係提供一種聚醯胺之製造方法，其係於具備攪拌葉片之批式反應裝置內，使含有 70 莫耳%以上之對亞二甲苯二胺的二胺成分與含有 70 莫耳%以上之碳數 6~18 之脂肪族二羧酸的二羧酸成分於溶劑不存在下直接熔融聚合；包含(1)於 0.2~0.5MPa(Abs)之壓力條件下使二胺成分與二羧酸成分反應，(2)將反應中之反應槽內之氣相部溫度保持在 200°C 以上，且(3)從二胺成分之添加開始至添加結束後且降壓開始前的期間，將反應槽內攪拌使得以特定式表示之攪拌福祿數(Froude number)成為 0.0002~0.15，並且(4)使用不具水平方向之結構體、或具有攪拌時反應液與氣相部之界面不接觸之水平方向之結構體的攪拌葉片；該聚醯胺之製造方法可抑制在反應槽氣相部及蒸氣管的黏附物，且在所得到的製品中起因於該黏附物之未熔融物的混入少。

【英文】

The present invention provides a polyamide production method performed inside a batch reactor fitted with a stirring blade in which a diamine component containing at least 70 mol% of para-xylylenediamine and a dicarboxylic acid component containing at least 70 mol% of an aliphatic dicarboxylic acid with a carbon number of 6 to 18 are subjected to a direct melt polymerization in the absence of a solvent, wherein (1) a reaction is initiated between the diamine component and the dicarboxylic acid component under pressure conditions of 0.2 to 0.5 MPa (Abs), (2) the gas phase temperature inside the reaction vessel is maintained at 200°C or higher during the reaction, (3) stirring of the reaction

vessel contents is performed from the start of the addition of the diamine component until a point following completion of the addition but before the pressure starts to drop, so as to achieve a Froude number represented by a specific formula of 0.0002 to 0.15, and (4) a stirring blade is used which either lacks a horizontal structure, or has a horizontal structure that does not contact the interface between the reaction liquid and the gas phase. The production method suppresses the accretion of deposits to the gas phase portion of the reaction vessel and the vapor piping, enabling production of a polyamide in which contamination by unmelted substances caused by these deposits is minimized in the final product.

圖式

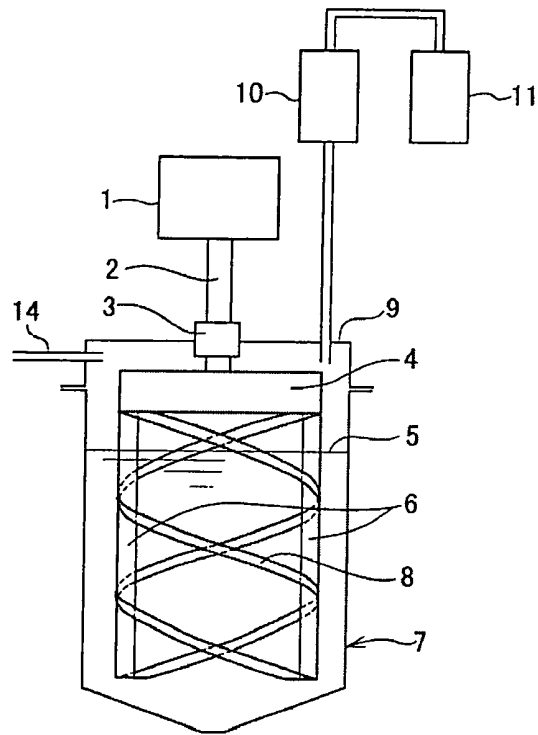


圖 1

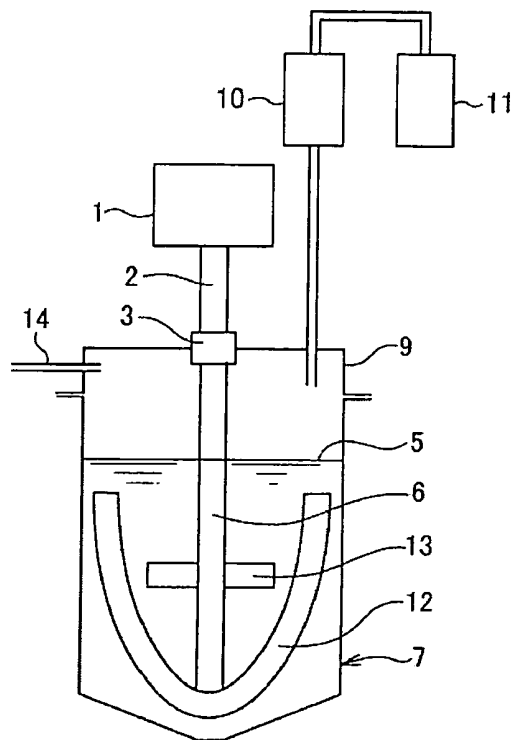


圖 2

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無。

申請專利範圍

1. 一種聚醯胺之製造方法，其係於具備攪拌葉片之批式反應裝置內，使含有 70 莫耳%以上之對亞二甲苯二胺的二胺成分與含有 70 莫耳%以上之碳數 6~18 之脂肪族二羧酸的二羧酸成分於溶劑不存在下直接熔融聚合；

其特徵為：

(1)於 0.2~0.5MPa(Abs)之壓力條件下使二胺成分與二羧酸成分反應，

(2)將反應中之反應槽內之氣相部溫度保持在 200℃ 以上，且

(3)從二胺成分之添加開始至添加結束後且降壓開始前的期間，將反應槽內攪拌使得 $Fr=(N/60)^2 \times d/g$ (N：攪拌速度[rpm]、d：攪拌葉片之直徑[m]、g：重力加速度[m/s²])表示之攪拌福祿數(Froude number)成為 0.0002~0.15，並且

(4)使用不具水平方向之結構體、或具有攪拌時反應液與氣相部之界面不接觸之水平方向之結構體的攪拌葉片。

2. 如申請專利範圍第 1 項之聚醯胺之製造方法，其中，二胺成分包含對亞二甲苯二胺與間亞二甲苯二胺。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之聚醯胺之製造方法，其中，該碳數 6~18 之脂肪族二羧酸為癸二酸。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之聚醯胺之製造方法，其中，該攪拌葉片係具有捲繞成螺旋狀之帶狀葉板的螺旋帶葉片。