

發明專利說明書 200302241

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 92101131 ※IPC分類：

※申請日期： 92年01月20日 C08G 69/00

壹、發明名稱：

(中文) 用以增高聚醯胺分子量之固態後縮合方法

(英文) Solid-state post-condensation process for
increasing the molecular weight of a polyamide

貳、發明人(共 2 人)

發明人 1

姓 名：(中文) 羅伯特·克朗貝克

(英文) Crombach, Robert Conrad Barbara

住居所地址：(中文) 荷蘭柯克拉德安奇拉街十七號

(英文) Angelastraat 17, 6462 CE Kerkrade, the
Netherlands

參、申請人(共 1 人)

申請人 1

姓名或名稱：(中文) D S M股份有限公司

(英文) DSM N.V.

住居所地址：(中文) 荷蘭堤席稜六四一一·黑特歐佛倫一號

(或營業所) (英文) Het Overloon 1, 6411 TE Heerlen, the
Netherlands

國 籍：(中文) 荷蘭 (英文) NETHERLANDS

代 表 人：(中文) 1. 喬漢尼斯·莫奇

(英文) 1. Mooij, Johannes Jacobus

說明書發明人續頁

發明人 2

姓 名：(中文) 魯迪・盧肯斯

(英文) Rulkens, Rudy

住居所地址：(中文) 荷蘭卡迪爾齊爾科克路一七三號

(英文) Kerkstraat 173, 6267 EJ Cadier en Keer,
the Netherlands

捌、聲明事項

■主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1.歐洲 ; 2002/01/25 ; 02075325.7

(1)

玖、發明說明**【發明所屬之技術領域】**

本發明係關於經由固態後縮合法，藉由使固態聚醯胺於提高溫度暴於惰性氣體環境中而提高聚醯胺分子量的方法。

【先前技術】

使固態聚醯胺於提高溫度暴於惰性氣體環境中而進行的聚醯胺固態後縮合反應(SSPC)是一種習知之用以提高聚醯胺分子量的方法。SSPC通常用於聚醯胺預聚物且常用於工業製造高分子量聚醯胺。聚醯胺的SSPC常於提高溫度、真空或惰性環境(大多是氮氣環境)中進行。惰性氣體環境是指基本上無氧的氣體環境。SSPC法可於水蒸汽含量由0%(無水氣體)至100%(超熱水蒸汽)的惰性氣體中進行。壓力和溫度是其他程序變數。高溫和低水蒸汽含量有助於提高固態後縮合反應的反應速率。

由 M.Kulkarni 和 S.K.Gupta, Journal of Applied Polymer Science, (1994), Vol.53, 85-103 已經知道這樣的SSPC法。此文獻中，研究聚醯胺-6-型聚醯胺的SSPC反應速率。第95和96頁及附圖指出：水濃度高會損及縮合動力，停留時間超過6小時，此效應才會顯著。欲提高反應速率，必須降低環繞聚醯胺的水蒸汽相水濃度。降低至某程度此方有效。如第95頁所述，進一步將水含量值降至低於此含量，不會有進一步改善。

(2)

本發明之目的是要提出一種藉由使固態聚醯胺暴於惰性氣體環境中而提高聚醯胺分子量的固態後縮合法，此方法使得後縮合反應的反應速率進一步提高，相較於於相同溫度的已知方法，此有助於縮短產製時間，得到分子量提高的聚醯胺，或以相同產製時間得到分子量更高的聚醯胺。

達成此目的固態後縮合法之步驟包含(a)聚醯胺處於露點 $T_{\text{dew-1}}$ 的氣體環境中，及之後(b)聚醯胺處於露點 $T_{\text{dew-2}}$ 的氣體環境中，此處的 $T_{\text{dew-1}}$ 高於 $T_{\text{dew-2}}$ 。

根據本發明之包含該兩個步驟(a)和(b)的固態後縮合法的效果在於可於縮短產製時間內得到分子量提高的聚醯胺。

由 EP-A-0732351 知道包含兩個後縮合步驟之用於聚醯胺的 SSPC 法。根據 EP-A-0732351 之方法包含第一個步驟，其中，聚醯胺預聚物受熱至第一個溫度並維持於此溫度達預定時間，及第二個步驟，其中，預聚物進一步受熱至第二個溫度並維持於此溫度。此文獻僅針對聚醯胺-6.6 及防止低聚物揮發。此文獻中指出，水氣含量高的惰性氣體環境有利降低聚合物褪色情況，但定出惰性氣體環境的露點溫度必須介於 0°C 和 30°C 之間。未曾提及改變 2 步驟中的氣體環境露點溫度，或是提及根據本發明之具有所欲優點的方式。

US-A-3821171 亦描述一種 2-步驟 SSPC。此文獻描述一種 SSPC 法，其於第一個步驟中於惰性氣體環境中加熱

(3)

聚醯胺-6.6 預聚物顆粒至低於 205℃，第二個步驟中加熱至高於 205℃，較佳情況中，惰性氣體環境基本上沒有水氣。提及惰性氣體環境越熱和越乾燥，聚合物分子量的提高就越迅速。US-A-3821171 未曾提及具有根據本發明之所欲優點的方式。

【發明內容】

根據本發明之提高聚醯胺分子量的方法，使固態聚醯胺暴露於惰性氣體環境中，經由固態後縮合反應提高聚醯胺分子量，其步驟包含(a)聚醯胺所處於露點 $T_{\text{dew-1}}$ 的氣體環境中，(b)聚醯胺處於露點 $T_{\text{dew-2}}$ 的氣體環境中，此處的 $T_{\text{dew-1}}$ 高於 $T_{\text{dew-2}}$ 。

固態是指聚醯胺溫度低於其熔解溫度。聚醯胺熔解溫度是指以差示掃描卡計(DSC)於開口容器中以 10℃ / 分鐘加熱速率測得的熔解峰的峰溫。對分解而非熔解的聚醯胺而言，加熱時，此處的熔解溫度是指以 DSC 或熱重分析(TGA)於開口容器中以 10℃ / 分鐘加熱速率測得之聚醯胺開始分解的溫度。

此處的惰性氣體環境是指基本上無氧的氣體環境。這樣的氣體環境可包含，如：氮、氬、二氧化碳、水蒸汽或它們的混合物。氣體環境所用壓力基本上由 0.01 巴至 10 巴，此視方法和設備類型而定。

氣體環境的露點是指氣體環境冷卻之後，氣體環境中的水蒸汽開始凝結的溫度。適用以控制氣體環境露點的方

(4)

法有，如：使無水氣體與 100%水蒸汽以相當於所須露點溫度的比例混合；使含有過量水蒸汽的氣體環境冷卻至等於所須露點溫度的溫度，例如：通過滌氣器以凝結和移除過量水；及使氣體通或吸收劑(如：分子篩)或通過乾燥器(如：五氧化磷之類)而使氣體乾燥。

聚醯胺的後縮合反應期間內，聚醯胺分子量一般會提高。分子量之提高可，例如，藉由測定聚醯胺於適用以溶解聚醯胺之溶劑中之溶液的黏度方式追蹤。通常於甲酸或 96%硫酸中測定聚醯胺黏度。黏度可以，如：黏度值(VN)，表示。依 ISO 307，以於 90 重量%甲酸中之濃度為 0.005 克 / 升的聚醯胺測定黏度。聚醯胺不溶解於甲酸中時，於 96 重量%硫酸中測定黏度值(International Organization for Standardization (國際標準機構). "Plastics-Polyamides-Determination of viscosity Number (塑料－聚醯胺黏度值測定)" ISO 307,2nd ed.1984-05-15)。

後縮合反應所須時間可為預定時間或可以由得到具某種黏度的聚醯胺決定。

本發明之方法可於適用於聚醯胺之固態後縮合反應的任何反應器中進行。適當反應器如：Nylon Plastic Handbook (Kohan, Hanser Verlag Publishers, Munich, 1995, 28-29) 和其中所列參考文獻及 "Kunststof Handbuck, Band3/4, Polyamiden" (Vieweg/Muller, Carl Hanser Verlag, Munchen,1998,651-652)和其中所列參考文獻中所提及者。適當反應器例，如：固定床反應器、移動床反應器、迴轉

(5)

滾筒、顛動乾燥機、流化床反應器等。同樣地，適用於聚醯胺之固態後縮合反應的任何加工類型可選用以進行本發明之方法。此處可為批次和連續操作。本發明之方法連續操作時，必須使用單一流通反應器或一個以上的流通反應器之組合。

使用單一流通反應器時，反應器以包含一個聚醯胺於步驟(a)暴露於露點 $T_{\text{dew-1}}$ 的氣體環境中的區域及另一個聚醯胺於步驟(b)暴露於露點 $T_{\text{dew-2}}$ 的氣體環境中的區域為佳。這些區域不須分隔。具有兩個前述區域的這樣的流通反應器可包含至少一個氣體入口和一個氣體出口供步驟(a)的氣體環境使用，藉此補充步驟(a)的區域，和至少一個氣體入口供步驟(b)的氣體環境使用，藉此補充步驟(b)的其他區域。

使用不只一個流通反應器之組合時，較佳情況中，流動通過反應器的各流體用以使聚醯胺於步驟(a)暴露於露點 $T_{\text{dew-1}}$ 的氣體環境中及用以使聚醯胺於步驟(b)暴露於露點 $T_{\text{dew-2}}$ 的氣體環境中。

不同類型的反應器組合亦可用於本發明之 SSPC 法。本發明的一個較佳實施例中，方法的至少一個步驟(聚醯胺暴露於氣體環境的步驟(a)和 / 或步驟(b))於顛動乾燥機中進行。此實施例的優點在於丸粒經由壁加熱且不須大的氣流。本發明的另一實施例中，方法的至少一個步驟中，聚醯胺暴露於氣體環境係於移動床反應器進行。此實施例的優點在於可連續操作。

(6)

根據本發明之方法中，聚醯胺可以是可藉 SSPC 提高分子量的任何聚醯胺。此聚醯胺可以是低分子量聚醯胺(如：聚醯胺預聚物)和高分子量聚醯胺。此聚醯胺也可以是已進行過一些後縮合法但須要進一步後縮合反應以進一步提高分子量的聚醯胺。聚醯胺預聚物是自適用以製造聚醯胺的單體在一般稱為預聚法的方法中得到的產物。已知的預聚法包含熔融聚合反應和溶液聚合反應，此如 EP 0 254 367 所揭示者。高分子量聚醯胺是指分子量適用於一或多個選定應用的聚醯胺聚合物。進一步提高分子量可能使得聚醯胺也適用於其他應用。高分子量聚醯胺(特別是 PA-6、PA-6.6、PA-4.6、PA-11、PA-12)和它們的共聚物(包括它們的半芳族共聚物)在許多應用範圍具廣泛用途，其包括纖維、膜和工程塑膠。

本發明之方法中的聚醯胺是聚醯胺預聚物。其優點在於預聚法和 SSPC 法所用條件可分別被最適化，使得各方法的變通性最大。

根據本發明之 SSPC 法可用於任何類型的聚醯胺，其可為任何芳族聚醯胺、半芳族聚醯胺或它們的共聚物。脂族聚醯胺是製自(環)脂族二胺和 / 或脂族二羧酸、脂族 α , ω -胺基酸、環狀內醯胺或這些單體之混合物的聚醯胺。半芳族聚醯胺是製自芳族二酸與脂族二胺之組合或芳族二胺與脂族二羧酸之組合或它們的混合物製得的聚醯胺。此處的聚醯胺共聚物是指聚醯胺三聚物、四聚物和以上。聚醯胺共聚物是一種聚醯胺，其可製自至少 2 種二胺單體與

(7)

至少一種二羧酸之混合物和 / 或至少二種二羧酸與至少一種二胺之混合物和 / 或至少二種脂族 α, ω -胺基酸之混合物和 / 或環狀內醯胺二羧酸單體和 / 或至少一種二胺、一種二羧酸和至少一種脂族 α, ω -胺基酸或環狀內醯胺之混合物。

適當的脂族二胺是，如：直鏈、支鏈和環狀 C2-C15 二胺。適當脂族二胺的例子是 1,4-丁二胺、1,6-己二胺、2-甲基-1,5-戊二胺(MPMA)、1,9-壬二胺、1,11-十一烷基二胺及 1,12-十二烷基二胺、間-二甲苯二胺(MXD)、1,3-二胺基甲基環己烷(h-MXD)、對-二甲苯二胺(PXD)、1,4-二胺基甲基環己烷(h-PXD)和 1,4-胺基環己烷(hXD)。

適當的脂族二羧酸是，如：直鏈、支鏈和環狀 C4-C15 二羧酸。適當脂族二羧酸的例子有，如，己二酸、十二酸和對-環己二羧酸(CHDA)。

適當的脂族 α, ω -胺基酸包括 C4-C12 α, ω -胺基酸。適當 α, ω -的例子有，如：胺基己酸、胺基十一酸、4-胺基甲酸苯甲酸(AMB)。

適當環狀內醯胺有，如，己內醯胺、辛內醯胺和十二內醯胺。

適當芳族二羧酸包括鄰苯二甲酸、異苯二甲酸(I)、對苯二甲酸(T)和萘二羧酸(N)。

適當聚醯胺的例子有，如，PA-4.6、PA-6.6、PA-hXD.6、PA-PXD.6、PA-h-PXD.6、PA-MXD.6、PA-4.N、PA-6.T、PA-9.T、PA-12.T、PA-MXD.T、PA-h-MXD.T、PA-

(8)

MPMA.T、PA-6、PA-hXD.12、PA-MXD.12 和 PA-PXD.12。適當共聚醯胺的例子有，如，PA-4.6/6、PA-4.6/6.6、PA-4.6/4.12、PA-4.6/4.16、PA-4.65/4.T、PA-4.6/4.CHDA、PA-6.6/6.T、PA-6/6.T、PA-11/6.T、PA-12/6.T、PA-4.T/6.T、PA-6.T/6.I、PA-6.T/6.CHDA、PA-6/AMB。適當三聚醯胺的例子有，如，PA-4.6/6.T、PA-4.6/4.T/4.I、PA-6.6/6.T/6.I 和 PA-T/6.6/6。

本發明之方法可以有利地用於聚醯胺，其於 SSPC 條件下的褪色敏感度有限。SSPC 法的後縮合時間縮短情況可經最適化且聚醯胺不易褪色。適當聚醯胺的例子是聚醯胺-6 和聚醯胺-12。

此方法可以有利地用於熔點低的聚醯胺。已發現 SSPC 可於較低溫度進行並於相同時間達到相同的分子量提高效果，且聚醯胺顆粒發黏的風險降低。熔點低的聚醯胺例有 PA-6、PA-12、PA-11 及它們的共聚醯胺。這些聚醯胺通常熔點低於約 250°C，以低於 230°C 為佳。較佳情況中，此聚醯胺是 PA-6，這是因為根據本發明之 SSPC 法可減少因聚醯胺的去聚合反應(當 SSPC 法於較低溫度進行時，此效應會增強)而形成的己內醯胺單體量之故。

另一特點中，本發明特別係關於於露點低的 SSPC 條件下會黃化的聚醯胺。這樣的聚醯胺例有聚醯胺-4.6、聚醯胺-6.6、半芳族聚醯胺和這些聚醯胺的共聚物。更特別地，本發明係關於熔點高的聚醯胺，即，熔點高於 260°C，特別是高於 280°C 者。這樣的聚醯胺例有聚醯胺-4.6 及

(9)

其共聚物、聚醯胺-6.6 和半芳族聚醯胺之共聚物，包括 PA-4.6/4.16、PA-4.6/4.T、PA-4.6/4.CHDA、PA-6.6/6.T、PA-6.6.T、PA-11/6.T、PA-12/6.T、PA-4.T/6.T、PA-6.T/6.I 和 PA-6.T/6.CHDA。

相較於已知之於短產製時間得到高分子量聚醯胺的 SSPC 法及相較於在相同溫度進行的已知方法，與前述聚醯胺有關之根據本發明之方法的優點在於能夠在更短的產製時間和有限褪色情況內，得到這樣高分子量聚醯胺。

聚醯胺的褪色度測定如，測定黃化指數(YI)。一種測定黃化指數的方法述於"Yellowness-index of plastics (塑料的黃化指數)" ASTM D 1925 1977。

本發明特別係關於一種聚醯胺選自聚醯胺-4.6 和其共聚物的方法。更特別地，本發明係關於以 1,4-二胺基丁烷、己二酸和選用的 0 至 50%其他單體(特別是具超過 20%其他單體)為基礎的聚醯胺。聚醯胺-4.6 熔點約 290℃，對於在 SSPC 條件下之黃化非常敏感。聚醯胺-4.6 與對苯二甲酸的共聚物熔點通常較高，甚至會於 SSPC 條件下黃化。本發明之方法(其中聚醯胺以 1,4-二胺基丁烷、己二酸和選用的 0 至 50%其他單體為基礎)的優點在於：相較於已知之用於相同聚醯胺的方法，可於實質上較短の後聚合反應時間內得到高分子量聚醯胺聚合物，且聚合物的褪色情況限制於可被接受的低範圍。在特別的環境下，甚至於能夠得到基本上白色的聚醯胺且同時實質上縮短後聚合反應時間。基本上白色的聚醯胺被視為黃化指數等於或低於

(10)

10 的聚醯胺。

根據本發明之包含該兩個步驟(a)和(b)的此固態後縮合法的效能在於可於較短的產製時間得到分子量提高的聚醯胺。根據本發明之方法增進此效能，其中， T_{dew-1} 比 T_{dew-2} 高至少 10°C ，以比 T_{dew-2} 高至少 20°C 為佳，比 T_{dew-2} 高至少 30°C 更佳， T_{dew-1} 比 T_{dew-2} 高至少 50°C 又更佳，此更能縮短產製時間。

本發明之方法中，步驟(b)中的氣體環境以露點至多 20°C 為佳。此優點在於黏度提高速率進一步增進及後縮合時間可縮短。較佳情況中， T_{dew-2} 不高於 0°C ，這是因為露點這樣低的氣體環境更有助於後縮合速率。更佳情況中，步驟(b)中的氣體環境由無水氮構成。此氣體環境包含低於 10% 氮以外且露點至多 0°C 的惰性氣體環境。步驟(b)中的這樣的氣體環境的優點在於聚醯胺黏度的提高速率進一步提高，及後縮合反應所須時間較短。另一有利的方式是使步驟(b)的氣體環境循環使用以節省氮和能量花費。最佳情況中，步驟(b)中的氣體環境的 T_{dew-2} 是 0°C 至 -30°C 。其優點在於得到最適合的後縮合速率及限制聚醯胺褪色且可以分子篩調整露點溫度。

本發明的另一較佳實施例中， T_{dew-1} 至少 30°C 。其優點在於可得到黃化程度(若有的話)降低的高分子量聚醯胺。更佳情況中， T_{dew-1} 至少 50°C ，此得到分子量提高且黃化程度(若有的話)降低的聚醯胺。更佳情況中， T_{dew-1} 至少 70°C 。這樣的氣體環境的優點在於聚醯胺在步驟(a)中不

(11)

會有任何褪色情況。這樣的氣體環境的熱容高，藉此有助於聚醯胺藉由氣流之非常有效的加熱，以氮為基礎時，氮消耗低。例如，可以使用乾熱水蒸汽。比 $T_{\text{dew-1}}$ 受限於步驟 a 中所用氣體環境壓力和溫度。

本發明之方法於提高溫度實施，此溫度低於聚醯胺熔點。此方法中，步驟(a)和步驟(b)中的氣體環境溫度介於低於聚醯胺聚合物熔點的 20°C 和 100°C 之間，其優點在於聚合物顆粒不會發黏，聚醯胺沒有明顯分解情況，後縮合反應仍以可被接受的速率進行。

本發明的更佳實施例是一種方法，其中，步驟(a)的氣體環境溫度是 $T_{\text{gas-1}}$ ，步驟(b)的氣體環境溫度是 $T_{\text{gas-2}}$ ，氣體環境溫度 $T_{\text{gas-1}}$ 比 $T_{\text{gas-2}}$ 高出至少 10°C 。其優點在於在步驟(b)中的褪色(若有的話)程度降低。另一優點在於步驟(a)中的氣體環境可用以加熱聚醯胺並可降低能量花費。

根據本發明之方法中，可區分為 3 種典型黏度：聚醯胺施以本發明之 SSPC 法之前的黏度，將此黏度稱為初黏度並以黏度值 VN_0 表示；步驟(a)終點時的聚醯胺黏度，將此黏度稱為中間黏度並以黏度值 VN_{int} 表示；SSPC 法的步驟(b)終點時的聚醯胺黏度，將此黏度稱為終黏度，並以黏度值 VN_{end} 表示。

本發明之方法中的聚醯胺以初黏度值 VN_0 至多 100 毫升 / 克為佳，此使得 SSPC 法所須時間降低幅度較大。更佳情況中， VN_0 至多 50 毫升 / 克，甚至於至多 25 毫升 / 克，這是因為此使得 SSPC 法時間更為縮短。

(12)

聚醯胺於步驟(a)終了時的中間黏度值 VN_{int} 和聚醯胺聚合物於步驟(b)終了時的終黏度值 VN_{end} 使得 VN_{int} 至多 90% VN_{end} 時，得以有利地進行本發明之方法，此處的黏度值係根據 ISO307 方法測定。這樣的方法的優點在於達到所欲終黏度的總後縮合時間所須更為降低。更佳情況中， VN_{int} 至多 80% VN_{end} ， VN_{int} 至多 70% VN_{end} 又更佳，此使得後縮合時間更為降低。 VN_{int} 以至少 30% VN_{end} 為佳，至少 50% VN_{end} 更佳。

本發明之方法的較佳實施方式中，聚醯胺經過步驟(a)至中間黏度(黏度值 VN_{int})至少 70 毫升/克(根據 ISO307 方法測定)之後進行步驟(b)。已發現到，聚醯胺對於黃化敏感時，一旦所得聚醯胺的 VN_{int} 至少 70 毫升/克，聚醯胺對顏色變化較不敏感。 VN_{int} 至少 100 毫升/克更佳，至少 130 毫升/克又更佳。其優點在於聚醯胺對於進一步顏色變化較不敏感。 VN_{int} 以至多 180 毫升/克為佳，至多 150 毫升/克更佳。

本發明之方法可用於純聚醯胺。其亦可用於聚醯胺摻合物和聚醯胺，其包含至少一種添加劑選自填料、強化劑、阻燃劑、著色劑和安定劑。此處，聚醯胺先與添加劑混合，之後進行本發明之 SSPC 法。一個優點在於可於聚醯胺黏度仍低時混合，其使得混合可於較溫和條件下進行(相較於聚醯胺於 SSPC 法之後與添加劑之混合)，且聚合物比較不會分解。另一優點在於包含至少一種添加劑的聚醯胺混合物可含較高添加劑量。此添加劑以填料或強化劑為

(13)

佳。另一優點在於磨蝕敏感性添加劑比較不會分解。本發明因此係關於添加劑為磨蝕敏感性添加劑的方法。磨蝕敏感性添加劑的一個例子是玻璃纖維。

參考下列實例進一步說明本發明。

【實施方式】

方法

黃化指數

約 25 克聚醯胺樣品冷凍研磨成平均顆粒尺寸小於 2 毫米的顆粒並引至具扁平透明底部的圓筒形玻璃容器(直徑 4 公分)中。根據 "Yellowness-index of plastics (塑料的黃化指數)", ASTM D 1925 1977 測定黃化指數。將玻璃底部置於 Minolta Chroma CR-210 色度計前方以測定 L、a 和 b 值。黃化指數 (YI) 計算如下： $YI=100*(0.72*a+1.79*b)$ 。

黏度值

聚醯胺樣品冷凍研磨成平均顆粒尺寸小於 2 毫米的顆粒。研磨之後，聚醯胺於 105℃ 真空中乾燥 16 小時。根據 ISO307，以 0.5 克經研磨的聚醯胺於 100 毫升含水甲酸 (90.0 質量 / 質量%，密度 D20/4 1,2040 克 / 毫升) 於 25℃ 測得黏度值。

初黏度低的聚醯胺(如：VN₀ 低於 50 毫升 / 克者)須於較低溫度(如：45℃)於真空中乾燥 3 小時，以免過早後縮合。

(14)

熔 解 溫 度

自至少約 20 克之經冷凍研磨的聚醯胺樣品取得約 3-5 毫克聚醯胺樣品。根據 ASTM D3417-97/D3418-97 測定熔解溫度，此處，第一個加熱曲線的 DSC 加熱速率是 10℃ / 分鐘。測定期間內，DSC 樣品應處於一般環境下，即，在測量期間內，使其蒸發揮發性組份，如：後縮合反應形成的水。

實 驗 I：聚醯胺預聚物 I 之製備

根據專利案 EP 0 254 367 實例 1 製得聚醯胺 -4.6 預聚物和其壓縮粉末粒。預聚物特性與所指出實例中所述者相同。預聚物的黏度值 VN 約 11 毫升 / 克，峰熔解溫度約 290℃，黃化指數是 2.4。水含量是 6 重量 %。

於 230℃ 的 SSPC 法

比較實驗 A

實例 I 的聚醯胺 -4.6 預聚物粉末粒於 20℃ 引至 40 公分長的管反應器中，使得丸粒填滿管達 25 公分。此管反應器配備熱偶(位於管中央)。丸粒暴於露點 72℃ 的氮氣環境中。總氣流維持於 34.6 千莫耳 / (平方米 · 小時)，壓力是 1 巴。氣體環境和反應器壁溫度維持於 230℃，使得平衡丸粒溫度是 230℃。自反應器中的丸粒溫度比氣體環境和反應器溫度低 30℃ 時開始測定 SSPC 時間。於規則的時

(15)

間間隔，將 10 克密實的丸粒移至 1 升玻璃容器中，藉此自反應器頂端取出樣品，使容器內和環繞樣品的環境維持惰性。方法終了之後，玻璃容器灌入室溫氮氣流。藉此，確保聚醯胺於 5 分鐘內卻至低於 50℃。SSPC 期間內於規則時間間隔取出樣品，測定樣品的黏度值和黃化指數。測定 20 小時 SSPC 之後的 VN 和 YI 及 VN=160 毫升 / 克所須時間及此時的 YI。其結果示於附表 I。

比較實驗 B：無水氮氣

類似於比較例 A，實驗 I 的聚醯胺 -4.6 預聚物之密實的粉末丸粒引至管反應器中至類似充填高度。丸粒暴於氮氣流，露點 -60℃，氣體環境溫度是 230℃。流率維持於 34.6 千莫耳 / (平方米 · 小時)。測定規則時間間隔取的的樣品之黏度值和黃化指數。測定 20 小時 SSPC 之後的 VN 和 YI 及 VN=160 毫升 / 克所須時間及此時的 YI。其結果示於附表 I。

比較實驗 C：熱水蒸汽

類似於比較例 A，實驗 I 的聚醯胺 -4.6 預聚物之密實的粉末丸粒引至管反應器中至類似充填高度。丸粒暴於水蒸氣流，氣體環境溫度是 230℃。流率維持於 28.4 千莫耳 / (平方米 · 小時)。測定規則時間間隔取的的樣品之黏度值和黃化指數。測定 20 小時 SSPC 之後的 VN 和 YI 及 VN=160 毫升 / 克所須時間及此時的 YI。其結果示於附表

(16)

I。

實例 I

實驗 I 的聚醯胺 -4.6 預聚物如同比較實驗 A 地引至管反應器中並暴於露點 72°C 的氮氣環境 10 小時，氣體環境溫度是 230°C ，藉此使氣體環境以 34.6 千莫耳 / (平方米 · 小時) 覆住密實粉末。10 小時之後，環繞聚醯胺的氣體環境中引入露點 -60°C 氮氣並使氣體溫度和氣體流率維持相同。

於規則時間間隔測定黏度值和黃化指數。測定 20 小時 SSPC 之後的 VN 和 YI 及 $\text{VN}=160$ 毫升 / 克所須時間及此時的 YI。其結果示於附表 I。

實例 II

實驗 I 的聚醯胺 -4.6 預聚物如同比較實驗 A 地引至管反應器中並暴於 230°C 的水蒸汽氣體環境 10 小時，藉此使氣體環境以 28.4 千莫耳 / (平方米 · 小時) 覆住粉末。10 小時之後，環繞聚醯胺的氣體環境中引入露點 -60°C 氮氣環境中，氣體溫度是 230°C ，流率是 34.6 千莫耳 / (平方米 · 小時)。於規則時間間隔測定黏度值和黃化指數。測定 20 小時 SSPC 之後的 VN 和 YI 及 $\text{VN}=160$ 毫升 / 克所須時間及此時的 YI。其結果示於附表 I。

(17)

附表 I：230℃ SSPC 法結果

SSPC 結果	比較實 驗 A	比較實 驗 B	比較實 驗 C	實例 I	實例 II
氣體環境					
$T_{\text{dew-1}} (^{\circ}\text{C})$	72℃	-60℃	100℃	72℃	100℃
形成 $T_{\text{dew-2}}$ 的時間 (小時)	不適用	不適用	不適用	10	10
$T_{\text{dew-2}}$	不適用	不適用	不適用	-60℃	-60℃
20 小時 SSPC 之後的 結果					
VN(毫升 / 克)	153	153	145	170	170
YI	2	44	2	10	10
達到 VN=160 毫升 / 克所須時間(小時)	22	22	26	16	16
此時的 YI	2	44	2	7	6

243℃ SSPC 法

實驗 III 和比較實驗 D 和 E 中，重複實例 I 和比較實驗 A 和 B 的 SSPC 法，但 SSPC 法溫度改為 243℃。氣體環境和反應器壁溫度維持於 243℃。此方法期間內，於規則時間間隔測定黏度值。測定 15 小時 SSPC 之後的 VN 和

(18)

YI 及 VN=185 毫升 / 克所須時間及此時的 YI。其結果示於附表 II。

附表 II：243℃ SSPC 法結果

SSPC 結果	比較實驗 D	比較實驗 E	實例 III
氣體環境			
$T_{\text{dew-1}} (^{\circ}\text{C})$	72℃	-60℃	72℃
形成 $T_{\text{dew-2}}$ 的時間 (小時)	不適用	不適用	10
$T_{\text{dew-2}}$	不適用	不適用	-60℃
15 小時 SSPC 之後的結果			
VN(毫升 / 克)	185	201	209
YI	3	41	6
達到 VN=185 毫升 / 克所須時間 (小時)	15	13	12
此時的 YI	3	40	4

217℃ SSPC 法

實驗 IV 和比較實驗 F 和 G 中，重複實例 I 和比較實驗 A 和 B 的 SSPC 法，但 SSPC 法溫度改為 217℃。氣體環境和反應器壁溫度維持於 217℃。此方法期間內，於規

(19)

則時間間隔測定黏度值。測定 24 小時 SSPC 之後的 VN 和 YI 及 VN=133 毫升 / 克所須時間及此時的 YI。其結果示於附表 III。

附表 III：217°C SSPC 法結果

SSPC 結果	比較實驗 F	比較實驗 G	實例 IV
氣體環境			
T _{dew-1} (°C)	72°C	-60°C	72°C
形成 T _{dew-2} 的時間 (小時)	不適用	不適用	10
T _{dew-2}	不適用	不適用	-60°C
24 小時 SSPC 之後的結果			
VN(毫升 / 克)	119	121	139
YI	2.5	35	11
達到 VN=133 毫升 / 克 所須時間 (小時)	31	32	24
此時的 YI	2.6	37	9

附表 I-III 的結果顯示，隨著 SSPC 法實施溫度的提高，得到高分子量聚醯胺聚合物所須時間較短。結果亦顯示：SSPC 法於單一氣體環境中進行(如：比較實驗 A-G 的情

(20)

況，SSPC 法以單一步驟進行)，氣體環境的露點對於以單一步驟 SSPC 法於某些溫度某段 SSPC 時間之後所得聚合物的黏度的影響很小。但對於這些聚合物的黃化影響極大。

實例 I-II 相較於比較實驗 A-C，類似地，實例 III 相較於比較實驗 D-E，及實例 IV 相較於比較實驗 F-G，顯示：相較於相同溫度進行的 1 步驟 SSPC 法，2 步驟法(步驟 1 的露點高於步驟 2 的露點)以相同 SSPC 時間得到黏度較高的聚合物或者以較短的 SSPC 時間達到相同黏度程度。此外，根據本發明之 2 步驟法黃化程度有限。實例 I 和 II、III 和 IV 分別相較於相對應的比較實驗 B、E 和 G(僅使用露點為 -60°C 的一種氣體環境)，顯示根據本發明之 2 步驟法得到黃化指數低得多的聚合物，即使後縮合反應進行至黏度實質上高於單步驟所得者時亦然。

肆、中文發明摘要

發明之名稱：用以增高聚醯胺分子量之固態後縮合方法

本發明係關於一種經由固態後縮合法，藉由使固態聚醯胺於提高溫度暴露於惰性氣體環境中而提高聚醯胺分子量的方法，其步驟包含(a)聚醯胺處於露點 $T_{\text{dew-1}}$ 的氣體環境中，和之後(b)聚醯胺處於露點 $T_{\text{dew-2}}$ 的氣體環境中，此處的 $T_{\text{dew-1}}$ 高於 $T_{\text{dew-2}}$ 。此效果在於可以較短產製時間得到高分子量聚醯胺。

伍、英文發明摘要

發明之名稱：Solid-state post-condensation process for increasing the molecular weight of a polyamide

The invention relates to a process for increasing the molecular weight of a polyamide via solid-state post-condensation by exposing the polyamide in the solid-state at elevated temperature to an inert gas atmosphere, that comprises a step (a) wherein the gas atmosphere to which the polyamide is exposed has a dew temperature $T_{\text{dew-1}}$, followed by a step (b) wherein the gas atmosphere to which the polyamide is exposed has a dew temperature $T_{\text{dew-2}}$, whereby $T_{\text{dew-1}}$ is higher than $T_{\text{dew-2}}$. The effect is that a high molecular weight polyamide can be obtained in a shorter production time.

(1)

拾、申請專利範圍

1.一種增高聚醯胺分子量的方法，係經由固態後縮合法，藉由使固態聚醯胺預聚物於提高之溫度中暴於惰性氣體環境中而達到，其特徵在於此方法包含步驟(a)聚醯胺處於露點 $T_{\text{dew-1}}$ 的氣體環境中，和之後的步驟(b)聚醯胺處於露點 $T_{\text{dew-2}}$ 的氣體環境中，此處的 $T_{\text{dew-1}}$ 高於 $T_{\text{dew-2}}$ 。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中聚醯胺是聚醯胺-6 或聚醯胺-12。

3.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中聚醯胺熔解溫度為至少 260°C 。

4.如申請專利範圍第 3 項之方法，其中聚醯胺選自聚醯胺-4.6、其共聚物、聚醯胺-6.6 和其共聚物。

5.如申請專利範圍第 1 至 4 項中任何一項之方法，其中 $T_{\text{dew-1}}$ 比 $T_{\text{dew-2}}$ 高至少 10°C 。

6.如申請專利範圍第 1 至 4 項中任何一項之方法，其中 $T_{\text{dew-2}}$ 為至多 20°C 。

7.如申請專利範圍第 1 至 4 項中任何一項之方法，其中 $T_{\text{dew-2}}$ 為至多 30°C 。

8.如申請專利範圍第 1 至 4 項中任何一項之方法，其中步驟(a)和步驟(b)的氣體環境溫度比聚醯胺聚合物熔點低 20°C 至 100°C 。

9.如申請專利範圍第 1 至 4 項中任何一項之方法，其中步驟(a)的氣體環境溫度是 $T_{\text{gas-1}}$ ，步驟(b)的氣體環境溫度是 $T_{\text{gas-2}}$ ， $T_{\text{gas-1}}$ 比 $T_{\text{gas-2}}$ 高至少 10°C 。

(2)

10.如申請專利範圍第 1 至 4 項中任何一項之方法，其中聚醯胺的初黏度值 VN_0 至多 100 毫升 / 克。

11.如申請專利範圍第 1 至 4 項中任何一項之方法，其中步驟(a)終了時的聚醯胺中間黏度值 VN_{int} 和聚醯胺聚合物於步驟(b)終了時的終黏度值 VN_{end} 使得 VN_{int} 為至多 90% VN_{end} ，此處的黏度值係根據 ISO307 測定。

12.如申請專利範圍第 1 至 4 項中任何一項之方法，其中聚醯胺經過步驟(a)至中間黏度(黏度值 VN_{int})為至少 70 毫升 / 克(根據 ISO307 測定)之後進行步驟(b)。

13.如申請專利範圍第 1 至 4 項中任何一項之方法，其中聚醯胺包含至少一種添加劑選自填料、強化劑、阻燃劑、著色劑和安定劑。

- 陸、（一）、本案指定代表圖為：第____圖
（二）、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：