

公告本

406098

公告本

A4
C4

申請日期	84. 11. 16.
案號	84112147
類別	C08G 69/28

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

406098

一、發明 名稱	中文	聚醯胺之連續聚合方法
	英文	CONTINUOUS POLYMERIZATION PROCESS FOR POLYAMIDES
二、發明 人	姓名	1.安·馬利歐·布瑞里 2.詹姆斯·約瑟夫·良 3.爾尼斯特·肯茲·安德魯·馬奇多
	國籍	1.2.均美國 3.加拿大
三、申請人	住、居所	1.美國賓州西卻斯特市艾德華巷707號 2.美國德來懷州威明頓市西第18街2321號 3.加拿大安大略省金斯頓市諾迪路842號
	姓名 (名稱)	美商杜邦股份有限公司
	國籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國德來懷州威明頓市馬卡第街1007號
	代表人 姓名	馬瑞安·迪·麥克奈海

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

40609E

A6
B6

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

本案已向：

美國(地區) 申請專利，申請日期：1994.11.23 案號：344,804，有 無主張優先權

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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

背景

本發明係關於一種製備聚醯胺之連續方法、可在其中進行該方法之設備、及可用於該聚合方法之製程控制方法。

技術背景

部份商業化之重要聚醯胺類，本文中稱其為二單體系聚醯胺類，必須源自兩種單體，具有一對羧酸反應官能基(二酸)之單體及具有一對胺基反應官能基(二胺)之另一種單體，這類聚醯胺可併入一種以上之二酸及一種以上之二胺，並能併入通常不超過10%之少量第三種起始物質，該物質中具有一個羧酸官能基及一個胺基官能基或一個形成此種化合物之官能性前驅體，在製備二單體系聚醯胺類之最普遍方法中，是將化學計量比例之起始二酸與二胺成份混合成含大量水之溶液，通常可多至等於二酸與二胺成份之總重量，隨後再用蒸發法將水移除，此步驟需要消耗大量能量，水之蒸發通常係在升壓下進行，以便達到足夠高之沸點而防止固體之形成，蒸發後必須有減壓步驟，並因此需要額外之熱以防止產物固化，已知加熱會造成產物之褪色及化學降解作用。

嘗試在不使用水或其他溶劑下製造二單體系聚醯胺類通常都沒有成功，如果一種成份為固體，很難將固體成份精確地比例，如果兩種成份都係以液體(熔融態)供應，由於為了保持成份熔融態而供應高溫之結果，使得這些液體產生降解作用。

美國專利4,131,712試圖克服這些困難，此專利中揭示一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

衣

訂

40609E

五、發明說明(2)

種製備高分子量聚醯胺之方法，其中在非化學計量比例下分別製備富含二酸之成份與富含二胺之成份，然後在足夠高溫以防止固化及結合與否之二酸與二胺總量比例盡量接近化學計量下，使液態富含二酸之成份與富含二胺之成份接觸，此方法之主要用途係在製造尼龍66。

將二胺或富含二胺之供料直接添加至反應性聚合混合物之美國專利4,131,712所遭遇之困難為二胺在反應溫度下，有實質上之蒸發作用，尤其是在方法之最後階段，其中二酸與二胺接近化學計量程度且溫度達最高點，因此需要防止二胺洩出並將其留置在反應混合物中之設備，以便防止產量損失並保持化學計量平衡。

美國專利4,433,146與4,438,257揭示使用一種部份冷凝器，以便凝結散發自反應混合物之二胺蒸氣並回復至反應混合物之二胺中，但是如果此步驟在逐段添加二胺之商業量產下使用時，必須增長時間以便循環二胺。

美國專利5,155,184揭示一種在製造聚合物之過程中控制產物成份之方法，其中用近紅外光譜法測定成份並使用製程電腦，該揭示係關於製備聚烯烴類，其中沒有揭示用在聚醯胺聚合物。

發明概述

本發明提供一種連續方法供製備聚醯胺類，其係一或多種二胺類與一或多種二酸類結合之產物，例如尼龍66，此連續方法優於習知方法之處係只需要較低之能量消耗、降低設備之固定成本、降低環境排放及此優點之相關成本、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

40609E

五、發明說明(3)

並改進產物之品質，在本方法中，將熔融液體加工液流之二酸或混有二胺之二酸進料至多階段反應器之第一階段，並將額外的二胺進料至反應器之一或多個其他階段，在垂直型反應器中，第一階段位於頂端，這些額外的階段位於反應器第一階段下方之位置。

更具體地說，本發明提供一種製備二單體系聚醯胺之連續方法，該方法實質上不會有蒸氣態之二胺釋出並包括下列步驟：

- a) 將含有熔融二酸或含有二羧酸與二胺之熔融富含酸之混合物加工液流，供應至可方便地在基本上為大氣壓力下操作之多階段反應器之第一反應階段；
- b) 使該加工液流流經第一反應階段及至少一個以上之其他反應階段；
- c) 除了在第一反應階段外，至少在一個以上之其他反應階段將額外的二胺成份以蒸氣或富含二胺之液體添加至該加工液流中；及
- d) 經由適當之控制系統，視情況需要控制所得二單體系聚醯胺中酸與胺反應官能基(末端基)之平衡。

本發明包括上述之製程，其中並有一選用之控制方法，可經由使用適當之塔安定性控制系統而保持塔之安定性。

該反應係在配備有內部構件之反應設備中進行，使逆向流動之二胺或富含二胺之蒸氣可與熔融酸或富含酸之原料流有效地接觸，只要在第一階段及任何其他階段之溫度夠高而可避免在反應設備中形成固體之條件下，可快速及有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明(4)

效地從逆向流動之蒸氣中進行二胺之滌氣，若多階段反應器為垂直，頂端階段較宜為第一階段。

本發明可用於製造尼龍66(聚己二醯己二胺)，其中起始物質為熔融己二酸或己二酸與己二胺之熔融富含己二酸之混合物，富含酸之混合物為約75至85重量%己二酸及約15-25重量%己二胺，較宜為約81重量%己二酸及約19重量%己二胺，較佳具體實施例係在垂直多階段反應器中進行本方法，其中含有第一階段及一或多個額外的階段，通常為6至8個階段，將蒸氣或富含己二胺之液體形式己二胺添加至第一階段及至少一個其他反應階段，用適當控制系統監視並控制所得聚醯胺中酸與胺反應官能基(末端基)之平衡。

在階段d)中，較宜用近紅外光活化回饋控制系統完成該控制，使用時可引發注射適當少量己二胺蒸氣進入或靠近反應系統之底部階段，以致實質上達到酸-胺末端基之平衡。

該反應係在配備有內部構件例如但不限於此之多孔板、旋管及攪拌器之反應設備中進行，使逆向流動之二胺或富含二胺之蒸氣(例如己二胺或富含己二胺之蒸氣)可與熔融富含酸之原料流有效地接觸，達到快速及有效地從逆向流動之蒸氣中進行二胺之滌氣，其中在第一階段及任何其他階段之溫度必須夠高，以避免在反應設備中形成固體。

本發明也關於一種製備含己二酸與己二胺之重量比例為75-85:15-25，較宜為81:19之實質上無水混合物之連續

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明 (5)

方法，包括之步驟如下：

- (a) 將熱安定性液體加熱至約80°C，
- (b) 添加固態之己二酸，
- (c) 在約80°C下攪拌，通常為200 RPM，直到獲得溶液狀為止(通常約2小時)，
- (d) 添加己二胺，使己二酸：己二胺之重量比例達到所需之值，
- (e) 在攪拌及容許任何存在的水可蒸發下，將混合物加熱至約120至約135°C，形成己二酸：己二胺之重量比例為75-85：15-25，較宜為81：19之實質上無水的熔融富含酸之混合物，及
- (f) 在洩出熔融富含酸之進料時，同時將比例為75-85：15-25，較宜為81：19之己二酸與己二胺供料至熔融富含酸之混合物中。

此種富含酸之進料的製造方法，除了己二酸/己二胺外，還可適用於其他二酸-二胺之組合。

本發明也提供可在其中進行本發明方法之加工設備，其中含配備有例如多孔板、旋管及攪拌器內部構件之垂直多階段反應器，使得逆向流動之蒸氣可與液流有效地接觸。

本發明進一步提供一種可控制本發明方法之製程控制方法，該方法包括用近紅外光活化回饋控制系統決定酸-胺末端基之平衡，必要時可引發注射適當少量之額外己二胺進入或靠近反應系統之底部或最後階段，以致實質上達到酸-胺末端基之平衡。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

張

訂

五、發明說明(6)

發明之詳細說明

本發明可用於製備多種不同之二單體系聚醯胺類及共聚醯胺類，依二酸類及二胺類之選擇而定。

本文中「二單體系聚醯胺類」係指由二酸與二胺之兩種單體經縮合聚合作用而製備之聚醯胺，例如尼龍66，其係由己二酸(1,6-己二酸)與己二胺所製備之聚醯胺。

該二酸成份可選自脂族、脂環族或芳族二酸類，其條件為必須可在避免過度降解二酸之溫度下，以本身之熔融形式或與其他二酸類之熔融或分散形式或與二胺之富含酸之進料形式使用，此種酸之具體實例包括戊二酸、己二酸、辛二酸、癸二酸、十二烷二酸、1,2-或1,3-環己烷羧酸、1,2-或1,3-苯二醋酸、1,2-或1,3-環己烷二醋酸、間-苯二甲酸、對苯二甲酸、4,4'-氧雙(苯甲酸)、4,4'-二苯甲酮二羧酸、2,6-萘二羧酸、及對-第三丁基間-苯二甲酸，較佳之二羧酸為己二酸。

該二胺成份可選自脂族、脂環族或芳族二胺類，此種二胺之具體實例包括己二胺、2-甲基戊二胺、2-甲基己二胺、3-甲基己二胺、2,5-二甲基己二胺、2,2-二甲基戊二胺、5-甲基壬二胺、十二烷二胺、2,2,4-與2,4,4-三甲基己二胺、2,2,7,7-四甲基辛二胺、間-二甲苯二胺、對-二甲苯二胺、二胺基二環己基甲烷及C₂-C₁₆脂族二胺類其中可經一或多個烷基取代，較佳之二胺為己二胺。

具有一個羧酸官能基及一個胺基官能基或此種化合物之官能性前軀體之選用第三種起始物質，可選自6-胺基己酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明(7)

、己內醯胺、5-胺基戊酸、7-胺基庚酸等。

如果二酸在接近其熔點溫度下沒有遭受過度之降解，可直接作為反應器第一階段之原料流使用，如果二酸係與一或多種二胺類結合以產生富含酸之原料流，其可在連續或逐批下進行，只要能保持反應器第一階段有穩定之原料流。

反應器第一階段之原料流含可流動熔融二酸或可流動熔融富含二酸之混合物其中含有選用之二酸及二胺，在使用本方法製備尼龍66之情形下，本方法之原料流中含可流動熔融己二酸或可流動熔融富含己二酸之混合物其中含有己二酸及己二胺，在製備尼龍66之較佳具體實例中，該可流動富含酸之混合物含熔融混合物其中含約81重量%己二酸與約19重量%己二胺。

進料至反應器第一階段後之一多個階段之二胺或二胺類可用液體或蒸氣之形式供應，如果用液體進料，當其與熱聚合反應混合物接觸時會產生實質上之蒸發作用，預先蒸發二胺進料系統可從反應器移除部份所需之熱，並降低在反應器不同點上二胺蒸氣流量之每次變異量。

敘述於下文之表1顯示多階段反應器之內部組態，除了需增加液體在階段中之駐留時間使有足夠的時間進行化學反應外，標準的蒸餾塔為此目的之合適設備，提供機械攪拌以促進成份在蒸氣與液體間之交換、避免在反應混合物中有導致形成膠體之靜止區域、促進熱交換及產生較大批次均勻性之產物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明(8)

項發現當反應性聚合液體高度富含酸且在相當低溫下，將二胺吸收至該液體最快速且完全，將二胺從蒸氣轉移至液體之速率足夠快速且完全，即使該液體之酸與胺端接近平衡，並在足夠高之溫度下以保持高分子量聚合物之熔融態，所以具有6至8個階段之反應器可生產平衡化之產物並同時將進料至反應器之實質上全部二胺留置在聚合物內。

與習知方法比較時，本發明方法之優點包括因為有效利用醯胺化反應熱及不需蒸發大量水份而應降低能量消耗；降低設備之固定成本；由於在反應器中用富含酸之液流有效地吸收二胺蒸氣而降低環境排放；及由於降低聚醯胺在高溫下之駐留時間及降低最終加工溫度而改進產物之品質，此結果為較低之熱降解指數及降低褪色程度。

在部份情形以及在尼龍66為產物且己二酸為起始二羧酸之較佳情形下，該二酸必須與一或多種二胺類結合成富含酸之原料流，使得進料中之二酸保持化學安定性，此可在連續或批次方式下進行，只要反應器第一階段之原料流能保持穩定，美國專利4,131,712第2欄30-39行提供一種方法，併於本文供參考，一種進行本方法之較佳方式是在約120-135°C及攪拌下，以相同於熔融富含酸供料之洩出速率，連續地混合固體顆粒狀己二酸與液體己二胺或己二胺溶液(商業上係以85-100%純度使用，差額為水)之原料流，在攪拌反應器內之駐留時間為約1至3小時，較長之駐留時間無害於反應產物。

製備用於以連續方式製備尼龍6,6之富含酸供料之步驟

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

衣
訂

406098

五、發明說明(9)

包括(a)將熱安定性液體加熱至約80°C，(b)添加固態之己二酸，(c)在約80°C下攪拌直到獲得溶液狀為止，(d)添加己二胺，直至達到所需81:19之己二酸:己二胺重量比例，(e)在攪拌及容許任何存在的水可蒸發下，將混合物加熱至約120至約135°C，形成己二酸:己二胺之重量比例為81:19之實質上無水的熔融富含酸之混合物，及(f)在洩出熔融富含酸之進料時，同時將比例為75-85:15-25，較宜為81:19之己二酸與己二胺供料至熔融富含酸之混合物中。

熱安定性液體係用於促進熱與質量之轉移，可使用水或安定之熔融二酸例如十二烷二酸，以水較佳。

使用固體結晶態之己二酸，其達到溶液狀之所需時間依粒子大小而有變化，通常是在200 RPM下攪拌歷時2小時。

可以使用己二胺或己二胺溶液其中可含至多約15%水，需要蒸發之水份視情況而有不同(例如在冷天氣下，所運送之二胺含約20%水)，若使用水作為熱安定性液體並使用己二胺溶液時需移除最多的水，若使用安定性之熔融二酸例如十二烷二酸作為熱安定性液體時需移除之水最少。

本發明中實質上無水係指含約2%或更少之水，若使用水以外之熱安定性液體例如十二烷二酸，當開始連續進料81:19比例己二酸與己二胺熔融含酸之混合物時，需要部份時間才能達到安定狀態之操作，即需要部份時間才能將水除外之熱安定性液體從富含酸之進料混合物中稀釋出來。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

406098
五、發明說明 (10)

如果連續操作在方法到達階段(f)後暫時停止，混合物可冷卻後重新加熱而再開始操作，沒有不良效應且不需重複階段(a)至(e)。

在最佳模式下，係用近紅外光譜法連續監視從富含酸混合物裝置容器至反應器第一階段之洩出流，近紅外光分析可預報己二酸之百分比，當物質流經反應器進料管時，可線上連續進行測量，基於此分析可連續地改變己二胺(HMD)之進料率，電腦可依回應而引發HMD注射，使組合物更接近設定值。

生產適於最終商業用途之逐次均勻性產物，必須用適當控制系統監視並控制所得二單體系聚醯胺中羧酸官能基濃度與胺官能基濃度，此向需求對於彼此以兩官能基互相連接並經染色處理而最終形成纖維之產物特別嚴格。

為了達到此項控制，係測量離開反應器最終階段之聚合物中對濃度差異有足夠靈敏度之部份特點，該方法對於酸與胺末端基濃度差異(每百萬克聚合物之克當量末端基量)必須精確至正負0.5單位，任何具有此精確度並能足夠快速得到結果與即時啟動製程控制之分析方法皆適宜，手動滴定法雖然足夠精確，但無法快速提供有效之製程控制，一種較佳監視反應器輸出之方法是經由近紅外光譜法，該紅外光分析對酸與胺末端基之差異有可接受之精確度並能即時得到回應，基於此分析，可改變進入或靠近反應器系統底部階段之己二胺進料，「進入或靠近」係指此供料係進入底部反應器階段、進入底部反應器之上一階段或進入

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (11)

底部反應器階段輸出管，此供料以進入輸送管最佳。

在尼龍6,6加工之情形下，自輸送管之所要產物一般性地稱為中等分子量尼龍，其可依此形式販賣或用此項技藝中已知的方法例如在擠壓機中或經由固相聚合作用進一步加工成較高分子量尼龍。

附圖之說明

圖1為本發明反應器之內部組態。

圖2為本發明之8階段反應器。

<u>符號</u>	<u>意義</u>
1-8	分隔階段
9-15	多孔障壁
16-17	原料流
18	混合槽
19-24	熱源
25	水平多孔障壁
26、27	開口
30	攪拌器

圖1以圖解方式敘述反應器之內部組態，反應器用多孔障壁9-15分隔成階段1-8，階段間之障壁具有分離之通道供蒸氣及液體在階段時間流動。

圖2敘述一種8階段之反應器，原料流16與17進料至混合槽18供製備富含酸之供料，然後將富含酸之混合物進料至階段I中，用熱源19-24將塔加熱，攪拌器位於反應器之底部，己二胺蒸氣從階段2至8進料至富含酸之混合物中，在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

水

五、發明說明 (11a)

底部階段 8 後將尼龍 66 聚合物移除，除了第 1 階段外，各階段與上下階段間係以分別具有開口 26 與 27 供液體與蒸氣流動之水平多孔障壁 25 分隔，在反應器之底部連續移除流到底部階段 8 之液體。

己二胺蒸氣連續供應至底部階段上方之三個階段，此蒸氣以及任何額外之己二胺蒸氣或反應器內形成之氣流，可經由障壁 25 上之許多小孔從各階段流到其上方階段，因此使蒸氣與其上方階段中之液體緊密接觸，從反應器頂端連續移除流經頂端階段之蒸氣，可用熱源 19-24 在各階段供應熱，以避免固體物質之形成。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

水

五、發明說明(12)

實例近紅外光監視：預聚合物法I

在監視塔之洩出流時，其目標首先是測量，然後是控制末端基量之平衡及轉化，在製備尼龍66之較佳具體實施例情形下，末端基量之平衡及轉化係經由決定任何下列兩項而指定：胺末端基濃度([A])、羧酸末端基濃度([C])、末端基差(DE或[C]-[A])及末端基和(SE或[C]+[A])，聚合物相對黏度(RV)可用於取代末端基和，該分析與控制基本上可連續進行。

在製備尼龍66之較佳方法實施例下，係使用UOP/Guided Wave Model 300P近紅外光譜儀得到預聚合物熔融物之近紅外光譜，用位於塔出口處之NIR管將得自UOP/Guided Wave, EL Doradr Hills, CA之一對5.5"×0.25"直徑之藍寶石窗光學透射探針(UOP/Guided Wave)直接插入塔之洩出流中，NIR管含一圈316不銹鋼管其上鑽有垂直孔洞，預聚合物熔融物流經管長之5毫米直徑通道，將GW探針垂直於流動方向插入並用Conax Buffalo Corp., 2300 Walden Avenue, Baffalo, NY 14225製造之Conax[®]配件與Kalrez[®](DuPont)墊圈將其固定，探針間之光學路徑為約5毫米，管之外圍纏繞兩條扁平加熱帶，探針用20公尺長含套層之500微米單一光纖電纜(UOP/Guided Wave)與光譜儀連接。

在3天之測試期間，近紅外光監視系統係設計成每隔5分鐘自動掃描預聚合物熔融物並將光譜儲存(8次掃描之平均)，在大約15分鐘之間隔，用滴定法分析樣品以測定其中酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

本
訂

五、發明說明(13)

與胺之末端基濃度[C]與[A]，參見 John Wiley and Sons 於 1973 年出版之 "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis"，17 冊，293 頁，實驗結果以毫當量末端基/每公斤聚合物表示為酸與胺之末端基量，量測至 0.1 末端基量。

在終結測試時，將最接近時間(5分鐘內)收集之實驗樣品 NIR 光譜從資料組中取出，得到 26 個樣品之校正組，該校正組涵蓋 100 至 400 胺末端基量及 50 至 170 酸末端基量，用 UOP/Guided Wave 光譜儀所供應之 Scanner 300 軟體將校正光譜平滑化及底線校正。

用 1000 至 2100 毫微米之波長範圍顯像部份最小平方(PLS)模式，用 Unscrambler[®] (Camo A/S, Trondheim, Norway) 化學計算套裝軟體並根據販賣者所供應之指示進行 PLS 之顯像，PLS 模式之使用已廣為熟悉，並經揭示在公開之文獻中。

對於胺末端基，雙重因子 PLS 模式可解釋校正組中 98.0% 之 X 變化及 97.2% 之 Y 變化，其預測聚合物組合物之精確度(SEP)為 15.8 胺末端基量且相關係數(R)為 0.987。

此校正組沒有足夠之變量以便能獨立地將末端基量模式化。

在隨後之單元操作過程中，使用此模式預測組合物之數據而進行確認，為了操作者方便起見，用實驗線性方程式將模式預測值從胺末端基量([A])轉化成末端基差(DE)，因為頃發現在短時間內，胺末端基值與末端基差值極為相

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

家

訂

五、發明說明(14)

關，所得的DE預測值與可正確地回應已知製程變化之實驗結果(雖然其有週期性變化之偏移)對照，歷經1小時之重複性(連續預測值之標準偏差)為1.3末端基量，歷經10分鐘為0.95末端基量。

依此方式所得之模式用於控制預聚合物熔融組合物，根據所得的DE值及所需值而改變塔之操作。

近紅外光監視：預聚合物法II

在監視塔之洩出流時，其目標首先是測量，然後是控制末端基量之平衡及轉化，在製備尼龍66之較佳具體實施例情形下，末端基量之平衡及轉化係經由決定任何下列兩項而指定：胺末端基濃度([A])、羧酸末端基濃度([C])、末端基差(DE或[C]-[A])及末端基和(SE或[C]+[A])，聚合物相對黏度(RV)可用於取代末端基和，該分析與控制基本上可連續進行。

在製備尼龍66之較佳方法實施例下，係使用UOP/Guided Wave Model 300P近紅外光譜儀得到預聚合物熔融物之近紅外光譜，將一對5.5"×0.25"直徑之藍寶石窗光學透射探針(UOP/Guided Wave)插入位於塔輸送管處NIR管之藍寶石窗不銹鋼套管中，探針不直接與預聚合物熔融物接觸，用熱線圈加管子，探針間之光學路徑為約5毫米，探針用100公尺長含套層之500微米單一光纖電纜(UOP/Guided Wave)與光譜儀連接。

近紅外光監視系統係設計成每隔15分鐘自動掃描預聚合物熔融物並將光譜儲存(8次掃描之平均)，每隔1小時在輸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

衣

訂

五、發明說明(15)

送管底端之製片器取樣，用滴定法分析樣品以測定其中末端基之差、DE、及胺之末端基濃度[A]，實驗結果以毫當量末端基/每公斤聚合物或「末端基量」表示，量測至0.1末端基量。

歷經4天期間，將最接近時間(5分鐘內)收集之實驗樣品NIR光譜從資料組中取出，得到67個樣品之校正組，該校正組涵蓋-167.0至+81.0末端基之差及33.0至221.4胺末端基量，用UOP/Guided Wave光譜儀所供應之Scanner 300軟體將校正光譜平滑化及底線校正。

用1504至1576毫微米之波長範圍顯像部份最小平方(PLS)模式，用Unscrambler[®] (Came A/S, Trondheim, Norway)化學計算套裝軟體並根據販賣者所供應之指示進行PLS之顯像，PLS模式之使用已廣為熟悉，並經揭示在公開之文獻中。

對於末端基之差，雙重因子PLS模式可解釋校正組中99.1%之X變化及95.2%之Y變化，其預測聚合物組合物之精確度(SEP)為13.3末端基量且相關係數(R)為0.977。

此校正組沒有足夠之變量以便能獨立地將末端基之和模式化。

在不同之兩天期間，使用此模式預測組合物之數據而進行確認，模式預測值與實驗結果，(雖然其有週期性變化之偏移)對照，歷經1小時之重複性(連續預測值之標準偏差)為1.5末端基量，歷經10分鐘為0.50末端基量。

依類似方式所得之模式用於控制預聚合物熔融組合物，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明 (16)

根據所得的DE值及所需值而改變塔之操作。

近紅外光監視：富含酸之供料

在監視富含酸的裝置容器(本文中也可稱為富含酸之供料ARF)之洩出流時，其目標首先是測量，然後是控制該化學組合物(二酸與二胺成份之相對量)，在製備尼龍66之較佳具體實施例情形下，其可方便地表為己二酸之重量%，若富含酸之混合物係以連續方式製備，其分析與控制基本上也可連續進行。

在製備尼龍66之較佳方法實施例下，係使用UOP/Guided Wave Model 300P近紅外光譜儀得到ARF之近紅外光譜，使用得自Swagelok Co., Solon, OH 44139之Swagelok®十字管及得自Conax Buffalo Corp., 2300 Walden Avenue, Buffalo, NY 14225的兩個配備有Viton O-型環墊圈之Conax®配件，將一對5.5"×0.25"直徑之藍寶石窗光學透射探針(UOP/Guided Wave)直接插入富含酸之供料洩出流之0.25"管中，探針間之光學路徑為約5毫米，探針用20公尺長含套層之500微米單一光纖電纜(UOP/Guided Wave)與光譜儀連接。

在2天之測試期間，將ARF組合物從77%己二酸逐次改變成85%己二酸，近紅外光監視系統係設計成每隔5分鐘自掃描ARF並將光譜儲存(8次掃描之平均)，大約半小時之間隔，在ARF出口處(在NIR探針上方數吋處)取樣，用滴定法分析樣品，在25°C上將25克富含酸之供料溶解在325毫升水中，此溶液用己二胺於水中之50重量%溶液滴定至電勢終點為7.600 pH，(計算時假設樣品之濕度為2.0%且

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

家

訂

五、發明說明(17)

二酸及二胺沒有轉化成尼龍66預聚合物)，實驗結果表為己二酸重量%，測量至0.1%。

在終結測試時，將最接近時間(5分鐘內)收集之實驗樣品NIR光譜從資料組中取出，得到57個樣品之校正組，用UOP/Guided Wave光譜儀所供應之Scanner 300軟體將校正光譜平滑化及底線校正。

用1000至1670毫微米之波長範圍顯像部份最小平方(PLS)模式，用Unscrambler[®] (Camo A/S, Trondheim, Norway)化學計算套裝軟體並根據販賣者所供應之指示進行PLS之顯像，PLS模式之使用已廣為熟悉，並經揭示在公開之文獻中。雙重因子PLS模式可解釋校正組中99.6%之X變化及97.3%之Y變化，其預測ARF組合物之精確度(SEP)為0.17%己二酸且相關係數(R)為0.989。

使用此模式對所得的其他光譜經由預測組合物之數據而進行確認，模式預測值與可正確回應已知製程變化之實驗結果對照，其重複性(連續預測值之標準偏差)為0.03%己二酸。

用此模式在隨後的測試過程中經由預測組合物數據而進一步確認，此次模式預測值與可正確回應已知製程變化之實驗結果(雖然有約-0.6%己二酸之偏差)對照，其重複性為0.02%己二酸。

依此方式所得之模式用於控制ARF之組合物，根據所得的己二酸%值及所需值而改變反應物之比例。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

家

訂

五、發明說明 (18)

實例 1

將含 81 重量% 己二酸與 19 重量% 己二胺之熔融富含酸之混合物連續供應至 4 吋直徑垂直反應器之頂部，反應器分隔成 8 個階段，每個階段與上下階段間用水平多孔障壁分隔，控制反應器之溫度使有溫度梯度存在，使頂端階段為 178°C 且底部階段為 276°C ，液體經由配備有延伸至下階段反應混合物表面下方之導管的障壁開口，從各階段流至下一階段，從反應器底部連續將流至底部階段之液體移除。

己二胺蒸氣連續供應至底部階段上方之三個階段，此蒸氣以及任何額外之二胺蒸氣或反應器內形成之氣流，可經由障壁上之許多小孔從各階段流到其上方階段，因此使蒸氣與其上方階段中之液體緊密接觸，從反應器頂端連續移除流經頂端階段之蒸氣，在各階段供應熱，以避免固體物質之形成。

分析從容器底部流出之液體並發現其中羧基量為 69 至 156 克當量每百萬克樣品，胺基量為 38 至 136，且相對黏度為 18 至 28 (在 25°C 下，用含 90% 甲酸與 10% 水為溶劑之 8.4 重量% 溶液進行測量，並與 25°C 下溶劑之黏度比較)，聚合物產物以末端基量為基準之數目平均分子量為 10,500。

分析離開反應器頂端之蒸氣，並發現其中含少於 100% 組份每百萬己二胺重量，此表示二胺之損失為 0.000016 重量組份每組份聚合物，製造尼龍 66 之一般商業化方法其損失量為 0.001 至 0.002 組份二胺每組份生產之聚合物。

五、發明說明(19)

實例2

將含81重量%己二酸與19重量%己二胺之熔融富含酸之混合物以每小時約200磅之速率連續供應至垂直反應器之頂部，該反應器具有15.5吋之內徑並約17呎高，其中分隔成8個階段，每個階段與上下階段間用水平多孔障壁分隔，液體經由配備有延伸至下階段反應器混合物表面下方之導管的障壁開口，從各階段流至下一階段，從反應器底部連續將流至底部階段之液體移除。己二胺蒸氣連續供應至底部階段上方之三個階段，二胺之總流量每小時約89磅，此蒸氣以及任何額外之二胺蒸氣或反應器內形成之氣流，可經由障壁上之許多小孔從各階段流到其上方階段，因此使蒸氣與其上方階段中之液體緊密接觸，從反應器頂端連續移除流經頂端階段之蒸氣，在各階段供應熱，以避免固體物質之形成。離開反應器底部之聚合物質流經一段管子後再取樣，在管子內之平均駐留時間為約6分鐘，使液體有時間進一步反應，分析從管子底部流出之液體並發現其中平均羧基量為111.5(±20)克當量每百萬克樣品，平均胺基量為71(±13)，且平均相對黏度為25.1(±3)；RV係使用標準方程式以羧基及胺基之總和為基準而計算，聚合物產物以末端基量為基準之數目平均分子量為10,960，這些結果係由31小時之連續操作過程而得。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

衣
訂

修正
年 月 日
88.11.-4 補充

四、中文發明摘要 (發明之名稱: 406098 聚醯胺之連續聚合方法)

本發明提供一種製造二單體系聚醯胺之方法，此方法包括下列步驟：

- a) 將含有熔融二酸或含有二羧酸與二胺之熔融富含酸之混合物加工液流，供應至具有第一階段及一或多個額外階段之多階段反應器之第一反應階段；
- b) 使該加工液流流經第一反應階段及至少一個以上之其他反應階段；
- c) 除了在第一反應階段外，至少在一個以上之其他反應階段將額外的二胺成份以蒸氣或富含二胺之液體添加至該加工液流中；
- d) 經由適當之控制系統，控制所得二單體系聚醯胺中酸與胺末端基之平衡；及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

訂
線

英文發明摘要 (發明之名稱:)

CONTINUOUS POLYMERIZATION
PROCESS FOR POLYAMIDES

The invention provides a process for the manufacture of dimonomeric polyamide which process comprises the steps of:

- a) providing to a first reaction stage of a multistage reactor, having a first stage and one or more additional stages a process stream comprising a molten diacid or a molten acid-rich mixture comprising a dicarboxylic acid and a diamine;
- b) flowing said process stream through a series of a first reaction stage and at least one more reaction stage;
- c) adding to said process stream, in at least one of the reaction stages beyond the first reaction stage, an additional diamine component as either a vapor or a diamine rich liquid;

四、中文發明摘要 (發明之名稱: 406098)

e) 保持第一反應階段及任何其他階段之溫度在足夠高溫下，以防止在反應設備中有固體形成，用於該方法之含垂直多階段反應器之設備及製程控制方法，以及一種製備含己二酸及己二胺之重量比為 75-85 : 15-25 之實質上無水混合物之方法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

訂
線

英文發明摘要 (發明之名稱:)

d) controlling the balance of acid and amine ends in the resulting dimonomeric polyamide by an appropriate control system; and

e) maintaining the temperature of the first reaction stage and any further stages at a sufficiently high temperature to keep solid from forming in the reaction apparatus, an apparatus comprising a vertical multistage reactor and a method of process control for the process, and a continuous process for preparing essentially anhydrous mixture comprising adipic acid and hexamethylene diamine in 75-85:15-25 weight ratio.

六、申請專利範圍

公 告 本

1. 一種製造二單體系聚醯胺之方法，此方法包括下列步驟：
 - a) 將含有熔融二酸或含有二羧酸與二胺之熔融富含酸之混合物加工液流，供應至具有第一階段及一或多個額外階段之多階段反應器之第一反應階段；
 - b) 使該加工液流流經第一反應階段及至少一個以上之其他反應階段；
 - c) 除了在第一反應階段外，至少在一個以上之其他反應階段將額外的二胺成份以蒸氣或富含二胺之液體添加至該加工液流中；
 - d) 經由適當之控制系統，控制所得二單體系聚醯胺中酸與胺末端基之平衡；及
 - e) 保持第一反應階段及任何其他階段之溫度在足夠高溫下，以防止在反應設備中有固體形成。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該多階段反應器配備有內部構件，使得任何逆向流動之二胺或富含二胺之蒸氣可與熔融的酸或富含酸之加工液流有效地接觸。
3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中所製造之產物為聚己二醯己二胺(尼龍66)，且其中步驟(a)之加工液流含熔融己二酸或其中含己二酸與己二胺之熔融富含己二酸之混合物，且步驟(c)中添加之額外二胺成份係為以蒸氣或富含己二胺之液體所添加之己二胺。
4. 根據申請專利範圍第2項之方法，其中所製造之產物為聚己二醯己二胺(尼龍66)，且其中步驟(a)之加工液流

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

含熔融己二酸或其中含己二酸與己二胺之熔融富含己二酸之混合物，且步驟(c)中添加之額外二胺成份係為以蒸氣或富含己二胺之液體所添加之己二胺。

5. 根據申請專利範圍第3項之方法，其中該多階段反應器為垂直，且其中步驟(a)之熔融富含酸之混合物含81重量%己二酸及19重量%己二胺。
6. 根據申請專利範圍第4項之方法，其中該多階段反應器為垂直，且其中步驟(a)之熔融富含酸之混合物含81重量%己二酸及19重量%己二胺。
7. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其基本上係在大氣壓力下進行。
8. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中步驟(d)之控制系統為近紅外光活化回饋控制系統，於需要時係注射適當少量之己二胺蒸氣進入或靠近反應系統之底部階段，以致實質上達到酸-胺末端基之平衡。
9. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中該二酸係選自包括脂族、脂環族或芳族二酸類。
10. 根據申請專利範圍第9項之方法，其中該二酸係選自戊二酸、己二酸、辛二酸、癸二酸、十二烷二酸、1,2-或1,3-環己烷二羧酸、1,2-或1,3-苯二醋酸、1,2-或1,3-環己烷二醋酸、間-苯二甲酸、對-苯二甲酸、4,4'-氧雙(苯甲酸)、4,4'-二苯甲酮二羧酸、2,6-萘二羧酸、及對-第三丁基間-苯二甲酸。
11. 根據申請專利範圍第10項之方法，其中該二酸為己二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

- 酸。
12. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中二胺成份係選自包括脂族、脂環族或芳族二胺類。
 13. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中該二胺係選自包括己二胺、2-甲基戊二胺、2-甲基己二胺、3-甲基己二胺、2,5-二甲基己二胺、2,2-二甲基戊二胺、5-甲基壬二胺、十二烷二胺、2,2,4-與2,4,4-三甲基己二胺、2,2,7,7-四甲基辛二胺、間-二甲苯二胺、對-二甲苯二胺、二胺基二環己基甲烷及 C_2-C_{16} 脂族二胺類其中可視需要經一或多個烷基取代。
 14. 根據申請專利範圍第13項之方法，其中該二胺為己二胺(HMD)。
 15. 一種含垂直多階段反應器之設備，其中具有第一階段及至少一個額外階段，並配備有多孔板、旋管及攪拌器之內部構件，使逆向流動之蒸氣能與液流有效接觸。
 16. 一種製程控制之方法，其中含近紅外光活化回饋控制系統，於需要時係注射適當少量之己二胺蒸氣進入或靠近反應系統之底部階段，以致實質上達到酸-胺末端基之平衡。
 17. 一種製備含己二酸與己二胺之重量比例為75-85：15-25之實質上無水混合物之連續方法，其包括以下步驟：
 - (a) 將熱安定性液體加熱至 $80^{\circ}C$ ，
 - (b) 添加固態之己二酸，
 - (c) 在 $80^{\circ}C$ 下攪拌，直到獲得溶液狀為止，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

- (d) 添加己二胺，使達到所需75-85：15-25之己二酸：己二胺重量比例值，
- (e) 在攪拌及容許任何存在的水可蒸發下，將混合物加熱至120至135°C，以形成己二酸：己二胺之重量比例為75-85：15-25之實質上無水的熔融富含酸之混合物，及
- (f) 在與取出熔融富含酸進料之相同速率下，將比例為75-85：15-25之己二酸與己二胺添加至熔融富含酸之混合物中。
18. 根據申請專利範圍第17項之方法，其中在步驟(e)中熔融富含酸混合物之己二酸：己二胺之比例為81：19，且在步驟(f)中己二酸對己二胺進料之比例為81：19。
19. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該熔融富含酸之混合物係以連續方法供應。
20. 根據申請專利範圍第19項之方法，其中該連續方法為根據申請專利範圍第17項之方法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

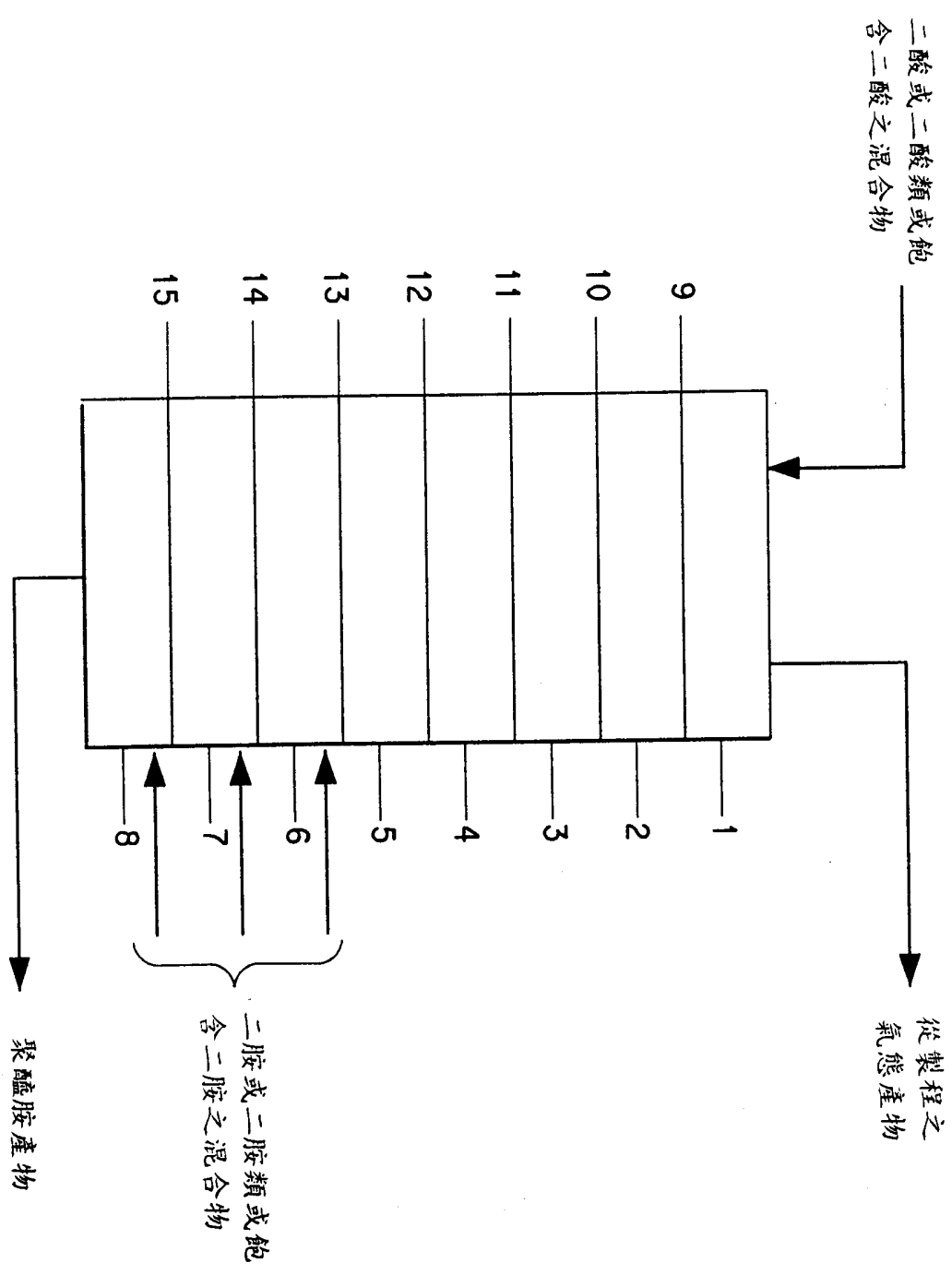


圖 1

406098

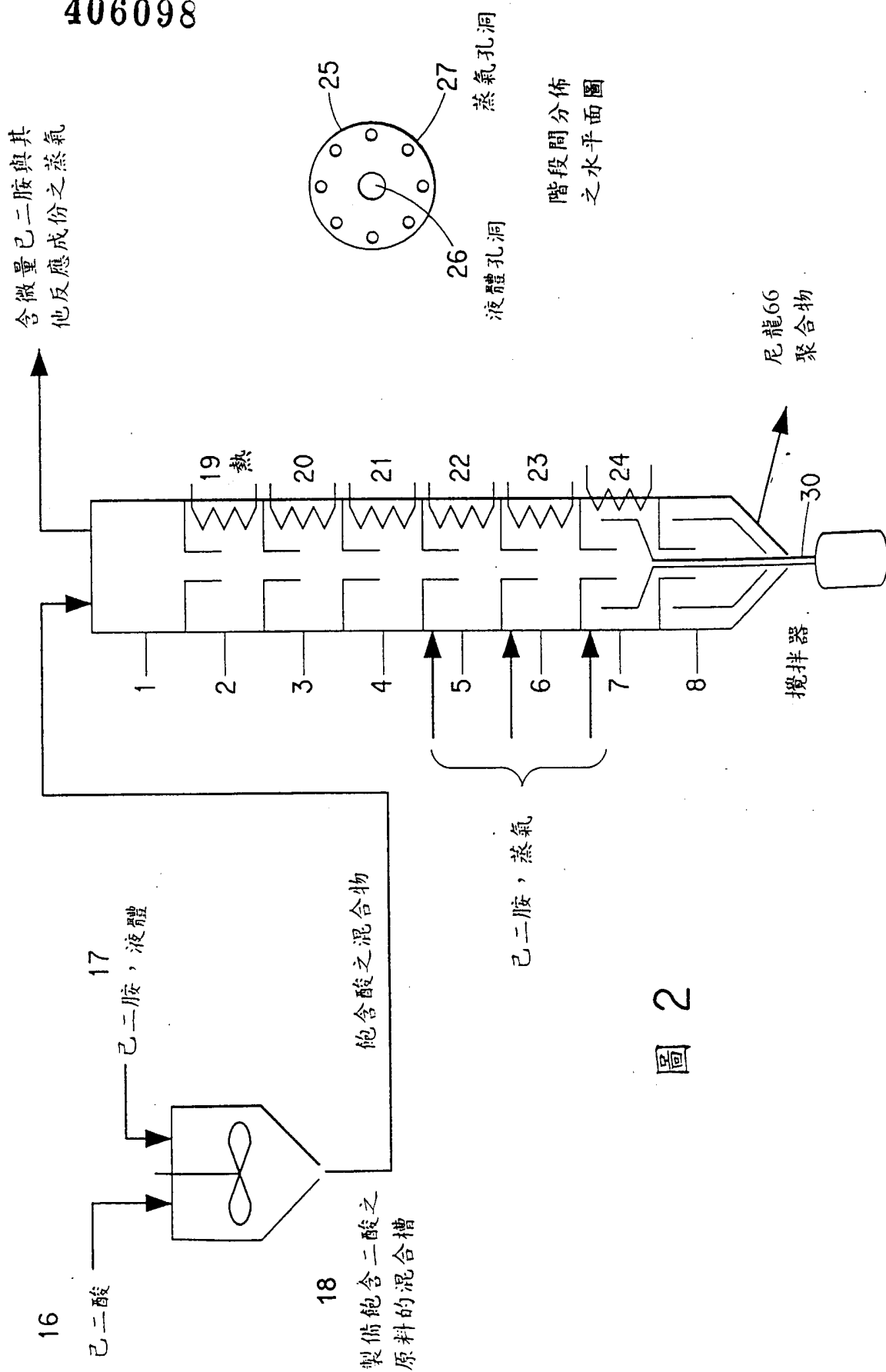


圖 2

五、發明說明(7)

、己內醯胺、5-胺基戊酸、7-胺基庚酸等。

如果二酸在接近其熔點溫度下沒有遭受過度之降解，可直接作為反應器第一階段之原料流使用，如果二酸係與一或多種二胺類結合以產生富含酸之原料流，其可在連續或逐批下進行，只要能保持反應器第一階段有穩定之原料流。

反應器第一階段之原料流含可流動熔融二酸或可流動熔融富含二酸之混合物其中含有選用之二酸及二胺，在使用本方法製備尼龍66之情形下，本方法之原料流中含可流動熔融己二酸或可流動熔融富含己二酸之混合物其中含有己二酸及己二胺，在製備尼龍66之較佳具體實例中，該可流動富含酸之混合物含熔融混合物其中含約81重量%己二酸與約19重量%己二胺。

進料至反應器第一階段後之一多個階段之二胺或二胺類可用液體或蒸氣之形式供應，如果用液體進料，當其與熱聚合反應混合物接觸時會產生實質上之蒸發作用，預先蒸發二胺進料系統可從反應器移除部份所需之熱，並降低在反應器不同點上二胺蒸氣流量之每次變異量。

敘述於下文之表1顯示多階段反應器之內部組態，除了需增加液體在階段中之駐留時間使有足夠的時間進行化學反應外，標準的蒸餾塔為此目的之合適設備，提供機械攪拌以促進成份在蒸氣與液體間之交換、避免在反應混合物中有導致形成膠體之靜止區域、促進熱交換及產生較大批次均勻性之產物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

修正
年 月 日
88.11.-4 補充

四、中文發明摘要 (發明之名稱: 406098 聚醯胺之連續聚合方法)

本發明提供一種製造二單體系聚醯胺之方法，此方法包括下列步驟：

- a) 將含有熔融二酸或含有二羧酸與二胺之熔融富含酸之混合物加工液流，供應至具有第一階段及一或多個額外階段之多階段反應器之第一反應階段；
- b) 使該加工液流流經第一反應階段及至少一個以上之其他反應階段；
- c) 除了在第一反應階段外，至少在一個以上之其他反應階段將額外的二胺成份以蒸氣或富含二胺之液體添加至該加工液流中；
- d) 經由適當之控制系統，控制所得二單體系聚醯胺中酸與胺末端基之平衡；及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

訂
線

英文發明摘要 (發明之名稱：

CONTINUOUS POLYMERIZATION
PROCESS FOR POLYAMIDES

The invention provides a process for the manufacture of dimonomeric polyamide which process comprises the steps of:

- a) providing to a first reaction stage of a multistage reactor, having a first stage and one or more additional stages a process stream comprising a molten diacid or a molten acid-rich mixture comprising a dicarboxylic acid and a diamine;
- b) flowing said process stream through a series of a first reaction stage and at least one more reaction stage;
- c) adding to said process stream, in at least one of the reaction stages beyond the first reaction stage, an additional diamine component as either a vapor or a diamine rich liquid;