公告本

第 83108020 號專利申請案中文說明書修正頁
民國 86 年 9 月 呈

362990

申請日期	83 年 8 月 31 日
案號	83108020
類別	C08G 2/00, B01J 19/00, B29B 7/30, 7/84

修正 86.9.6
本 年 月
A4
C4
補充

362990

（以上各欄由本局填註）

發明 新型 專利說明書

一、發明新型名稱	中文	連續製備聚縮醛類之裝置及其應用
	英文	Device for the continuous preparation of polyacetals and its use
二、發明創作人	姓名	(1) 麥可・賀夫莫凱 Hoffmockel, Michael (2) 卡爾－弗瑞里奇・謬克 Muck, Karl-Friedrich (3) 海姆特・史萊夫 Schlaf, Helmut
	國籍	(1) 德國 (2) 德國 (3) 德國
	住、居所	(1) 德國尼登賀森菲德伯里克十一號 Feldbergblick 11, Niedernhausen, Germany (2) 德國維斯巴登Ｄ六五二０七奇尼特路七號 Schnitterweg 7, D-65207 Wiesbaden, Germany (3) 德國（陶努斯）克爾汗Ｄ－６５７７９宋金貝區路２０號 Zum Gimbacher Hof 20, D-65779 Kelkheim (Taunus), Germany
三、申請人	姓名（名稱）	(1) 赫斯特化工廠 Hoechst Aktiengesellschaft
	國籍	(1) 德國
	住、居所（事務所）	(1) 德國緬因河畔法蘭克福 D-65926 Frankfurt am Main, Federal Republic of Germany
	代表人姓名	(1) 漢斯・卓諾 Zauner, Hans 喬傑・路茲 Lutz, Jurgen

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝 訂 線

（由本局填寫）

承辦人代碼：	A6 B6
大　　類：	
ＩＰＣ分類：	

本案已向：

國（地區）　申請專利，申請日期：　　案號：　　，□有　□無主張優先權

德國　1993 年 8 月 13 日　P 43 27 246.0　☑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）

本發明是有關於在均相下連續製備聚縮醛類並使其主要末端基安定的裝置及其應用。

已知有許多方法可在具有陽離子作用的引發劑存在下由甲醛或甲醛的環形寡聚物－尤其是三噁烷，來製備氧基伸甲基均聚物和氧甲基共聚物。單體的工業規模連續聚合化可參見像美國3 027 352，美國3 803 094，DE 1 161 421，DE 495 228，DE 1 720 358和DE 30 18 898中的敘述。所敘述的聚合化反應槽有，除此之外，捏和機，擠壓機，磨機和皮帶機（belt）。這些方法的一個共同特點就是會由氣體或液體單體，經過相轉移而形成部份結晶的固體聚合物－它是在聚合化過程中發生。這會引起將聚合化和結晶化時所釋出的熱移走的問題，因此造成轉換率的損失。

專利EP－B 0 080 656說明一種在溫度超過135℃及均一液相中，三噁烷的連續整體聚合方法。該方法的製程可避免在聚合化中有相轉移的發生。除了上述的裝置外，還提及使用具有或沒有靜態混合器的連續管（flow tube）來作聚合化反應槽。另外還提及去活化反應槽，它是以空間上可有效地排除去活化劑滲入聚合反應槽中的方式來和聚合化反應槽隔開。這是利用內建元件－比如瓶頸和／或背拖（backing-up）元件來達到的。

本發明的目標是要設計一種反應槽，其中聚縮醛類均聚物和共聚物的製備都可以簡化的方式來進行。該目標業

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
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（2）

已藉著某種型式的反應槽來達到，其中個別的處理帶－即使單體和引發劑混合，聚合化反應，去活化反應和不安定鏈末端或末端基團接合的主要水解降解都是連續的。

因此本發明是有關於一種在均相中以配備有靜態混合元件的連續管形式來連續製備聚縮醛類的裝置，其中靜態元件是a）以連續方式排列，b）根據個別處理步驟來在長度和直徑上加以變化和c）不爲內建的背拖元件或瓶頸所隔開。

本發明的反應槽較宜由個別的部份建立起來，如此反應槽組合可達到高度的可彎曲性。另一個優點則是反應槽不含有機械上可移動的零件，因此特別不容易故障。依序組合的反應槽沿其整個長度安裝有靜態混合元件。可應用的靜態混合器有 SULZER（ Winterthur ，瑞典）出品的SMX或SMR混合器，Kenics 混合器（ Chemineer C-levepad 有限公司，West Meadows, 英國）或其他靜態混合元件。個別反應槽區域的內徑和長度要視所需求的物料通過量，在此處所要進行的處理步驟和在該區域生產之產品的黏度等而定。利用這種反應槽的排列方式，則反應材料有可能得到窄的滯留時間分布，而這對高產品品質而言是必須也是重要的。

本發明反應槽是由4個反應帶構成：混合帶－低黏度成份，單體和引發劑是在此混合；聚合化帶－聚合化在此發生；去活化加成混合帶－低黏度去活化劑是在此加至高黏度聚合物熔融物；以及去活化暨安定用帶－去活化和安

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
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（3）

定作用是在此進行並完成的。在縮醛類共聚物的情形是利用不安定鏈末端的水解降解，或是在聚縮醛均聚物的情形則是利用末端基團接合才可達到安定作用。聚合化帶的末端是以去活化劑的加入位置來決定。較佳的狀況是，如果該帶的剪力有些微增加，則去活化劑可有迅速的加成混合。這可藉著使反應槽直徑減少來達成，尺寸減少（metering-in）是在窄化一開始就發生或是以另一種設計的靜態混合元件。

爲建立個別處理帶所需維持的滯留時間，有必要調整別混合元件的長度和直徑以符合所正討論的處理步驟。

在起始帶中，靜態混合元件和反應槽直徑爲要在無聚合化發生下維持最大滯留時間在０．１至１０秒，較宜在０．５至５秒，以及特別是０．５至２秒。時間要足夠長以確保起始物有充份的混合。

在聚合化帶中，要將靜態混合元件和反應槽直徑設計成聚合化滯留時間爲０．１至１０分鐘，較宜爲０．３至５分鐘，以及尤其是０．５至２分鐘。在這些條件下，可達到６０至８０％的轉換率。

後續去活化和安定化帶的滯留時間爲０．２至１５分鐘，較宜爲１至１０分鐘，以及尤其是２至５分鐘。

吾人了解安定作用爲當在聚縮醛類共聚物時是指不安定鏈末端的水解降解，和當在聚縮醛類均聚物時是指末端基團的接合。

反應槽的壓力－通常≧１５巴，是由反應槽出口的節

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

85. 8. 6 修正 補充

五、發明說明（ 4 ）

流閥控制，產物也是經由此流出至大氣壓下，在此它會自發性的固化起來。

由反應槽出來的聚合物必須沒有殘餘的單體，降解產物－比如甲醛，和胺類及水。如吾人所知的，這會對快速器室（ flash chamber ）有作用，以致需要後續的除氣擠壓。如果適當的話，在聚縮醛類的情形可在除氣擠壓機中進行另外的安定化步驟。

附圖顯示本發明反應槽的圖形。

附圖之簡要說明：

圖 1 爲本發明裝置之說明圖。

實施例

在經加熱過的貯存槽（ 80℃ ）中製備含有三噁烷和噁茂烷的單體混合物。利用馬達將單體混合物計量供料進聚合化反應槽頭（配備有靜電混合元件的管形反應槽）。將引發劑溶液注射進在反應槽頭的單體流中。在預混合帶中，該兩種混合物會彼此緊密地混合在一起。聚合化是在其後的反應槽帶中進行。然後將去活化劑／覆蓋劑溶液注射進聚合物熔融物中，並均一地以靜態混合元件來將之納入。去活化劑／末端基覆蓋是在反應槽的第三帶內發生，它被設計成滯留時間帶。利用位在反應槽出口的節流閥來調節反應槽的壓力。使用該節流閥來使產物反壓縮至大氣壓，並自發性地固化。當這個作用發生時，大部份的殘餘

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

85. 8. 6 修正補充
年 月 日

五、發明說明（ 5 ）

單體已揮發了。

附表1中之實施例的去活化劑帶溫度通常爲155℃。

實施例1C和2C是作對照用。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

85. 9. 3 修正
年 月 日

五、發明說明（ 6 ）

附表1

實施例	單體 (%w/w)	引發劑 (mg/kg)	在聚合化帶的滯留時間 (分鐘)	去活化劑 (%w/w)	在去活化劑帶滯留時間 (分鐘)	不安定末端基團最終濃度(%w/w)
1	三噁烷／噁茂烷97/3	TMS[1] 0.2	2	TEA[3]/單體[4] 1.0/20	10	2.5
2	〃 〃	〃	2	TEA/H_2O/單體 0.1 2 20	2	0.8
3	〃 〃	〃	2	〃 〃 〃	5	0.4
4	〃 〃	〃	2	〃 〃 -	5	1.5
5	〃 〃	HPT[2] 1	2	TEA/H_2O/單體 0.1 2 20	5	0.25
1C	〃 〃	TMS 0.2	15	TEA/單體 1.0 20	10	3.5
6	三噁烷 100	TMS 0.2	2	TEA/AA[5]/單體 1 3 20	10	2.5
2C	〃	〃	2	AA/單體 3 20	10	12

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（7）

1）三氟甲烷磺酸，2）己磷酸鎢酸，3）三乙胺，4）三噁烷和甲醛，5）醋酸酐

附表2顯示在去活化劑帶中溫度和水含量的效應。從這裡可以很清楚地看出，在缺水及在去活化劑帶有較高的溫度下，原始聚合物中存在的不安定末端基的降解會有明顯的增加。

附表2

實施例	去活化劑	去活化劑帶的溫度（℃）	在去活化帶滯留時間（分鐘）	不安定末端基團最終濃度（%）
7	0.3%	155		3.9
8	三乙胺	165	7.5	2.1
9		175		0.7
10		185		1.1
11	4%水	155	7.5	1.0
12	0.3%	165		0.8
13	三乙胺	175		0.6
14		185		0.8

爲測定不安定末端基，使來自管狀反應槽的聚縮醛類在170℃之鹼性甲醇－水溶液中處理，以使不安定鏈末

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

85. 8. 6 修正補充
年 月 日

五、發明說明（ 8 ）

端進行降解。

鹼性甲醇－水溶性是由４００ｍℓ去礦物質水，６００ｍℓ甲醇和３．４ｍℓ氨水溶液（２５％）來製備。爲供分析，稱重２０至１０００ｍｇ的聚縮醛樣品至１５０ｍℓ迷你高壓釜中，然後加入４０ｍℓ的鹼性甲醇－水溶液。使樣品在１７０℃處理１小時。然後使溶液冷卻並加以過濾。在處理過程中噴灑出來的甲醛會存在於溶液中，並以二甲基吡啶方法量測（ T. Nash, Biochem. J.，第５５卷，４１６（１９５３））。該方法與起始樣品重有關，並且是不安定鏈末端的量測。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

四、中文發明摘要（發明之名稱：　　）

連續製備聚縮醛類之裝置及其應用

因此本發明是有關於一種在均相中以配備有靜態混合元件之連續管形式來連續製備聚縮醛類的裝置，其中靜態元件是a）以連續方式排列b）不爲內建的背拖元件或瓶頸所隔開。

英文發明摘要（發明之名稱：　　）

Device for continuous preparation of polyacetals and its use

The invention thus relates to a device for the continuous preparation of polyacetals in a homogeneous phase in the form of a flow tube equipped with static mixing elements, in which the static mixing elements a) are arranged in series, b) vary in length and diameter according to the individual process step and c) are not separated by built-in backing-up elements or bottlenecks.

（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

公告本 332990 A8 B8 C8 D8 87年9月10日 修正補充

六、申請專利範圍

附件一：第83108020號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國87年9月修正

1．一種用於製備聚縮醛類且形式爲內部配備有靜態混合元件之連續管的裝置，其包含一個混合帶（zone）、一個聚合化帶，一個去活化劑混合帶以及一個去活化或安定帶，其中該等靜態混合元件是a）以連續方式排列於不同帶中，且b）不爲內建的背拖元件或瓶頸所隔開。

2．如申請專利範圍第1項的裝置，其中靜態混合元件和起始帶直徑須爲可維持0．1至10秒之滯留時間的大小。

3．如申請專利範圍第1項的裝置，其中靜態混合元件和聚合化帶直徑須爲可維持0．1至10秒之滯留時間的大小。

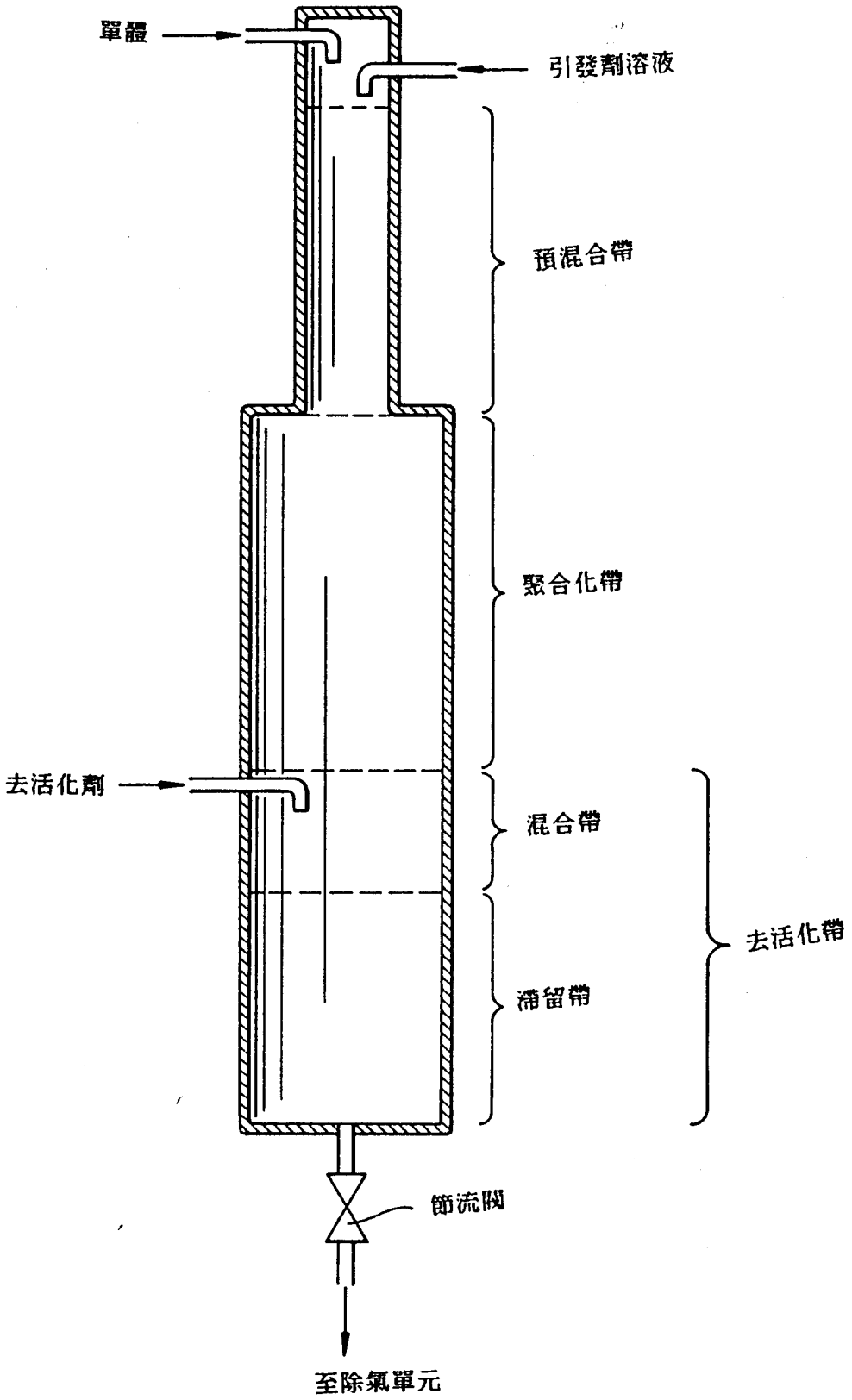
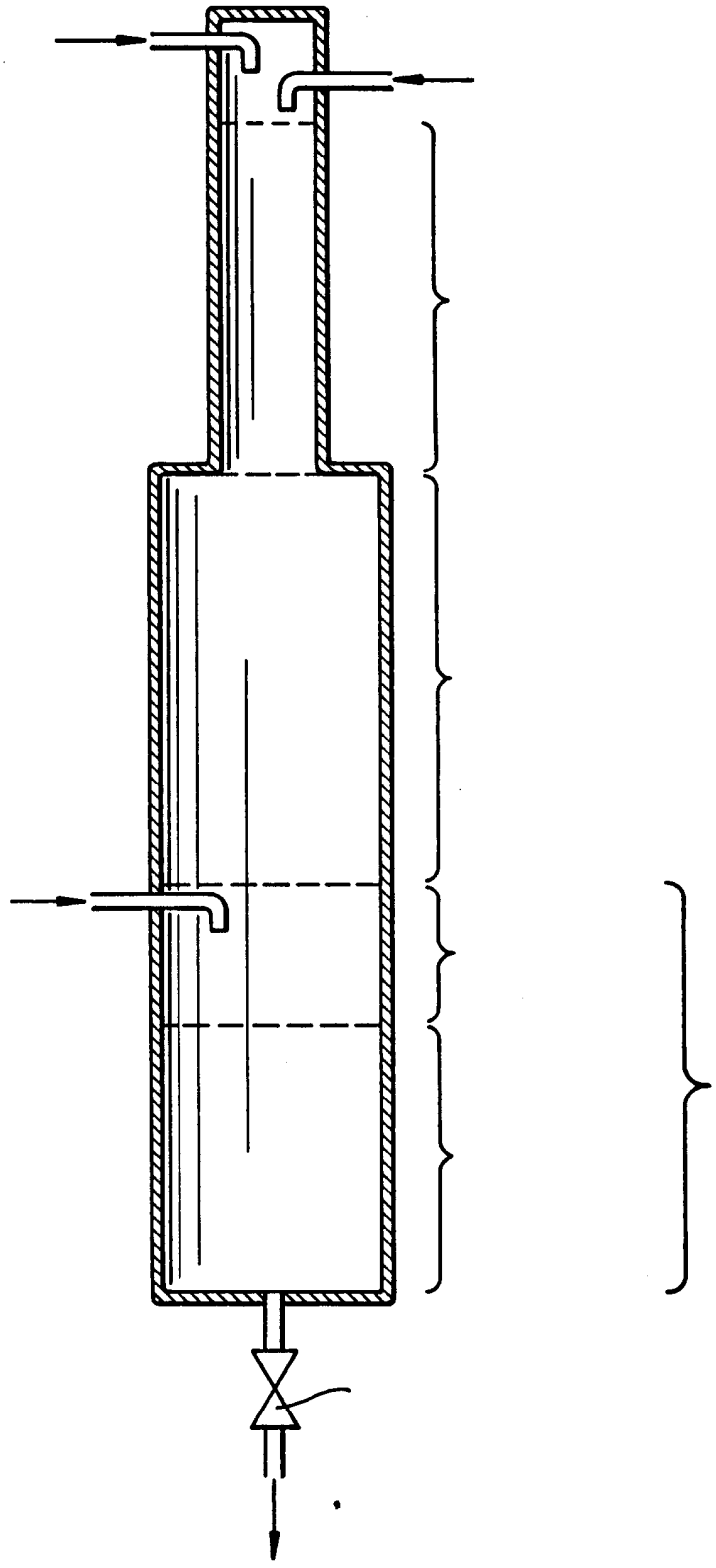
4．如申請專利範圍第1項的裝置，其中去活化及安定用帶的滯留時間爲0．2至15分鐘。

5．如申請專利範圍第1項的裝置，其中有一個除氣單元被連結至該裝置上。

6．如申請專利範圍第1項的裝置，其係用於在均相中連續製備聚縮醛類。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

第1圖



第1圖