

公告本

412551

89. 1. 24

日

修正

申請日期：87. 1. 24

案號：87119424

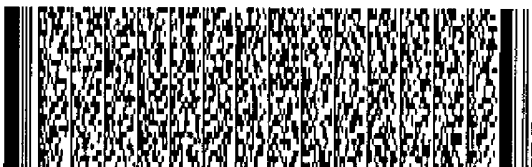
類別：

(以上各欄由本局填註)

412551

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	由內醞胺來進行具有或不具有進一步之單體與慣用之添加劑和填料之聚醞胺的製備
	英文	PREPARATION OF POLYAMIDES FROM ONE LACTAM WITH OR WITHOUT FURTHER MONOMERS AND CUSTOMARY ADDITIVES AND FILLERS
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 艾芬斯 魯德威格 2. 蓋特 皮柏 3. 漢斯-海瑞德 杭格 4. 瑞納 尼柏格
	姓名 (英文)	1. ALFONS LUDWIG 2. GUNTER PIPPER 3. HANS-HARALD HUNGER 4. RAINER NEUBERG
	國籍	1. 德國 2. 德國 3. 德國 4. 德國
	住、居所	1. 德國哈克斯特市威塔街28號 2. 德國貝德 德克翰市蘇蘭根索勒路10號 3. 德國伊勒斯泰德市羅賓恩街8號 4. 德國丹斯泰德-蘇洛翰市迪克翰街9號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 德商巴地斯顏料化工廠
	姓名 (名稱) (英文)	1. BASF AKTIENGESELLSCHAFT
	國籍	1. 德國
	住、居所 (事務所)	1. 德國來恩河勞域沙芬市
	代表人 姓名 (中文)	1. 安德瑞斯·拜伯拜奇 2. 維拉·史塔克
	代表人 姓名 (英文)	1. ANDREAS BIEBERBACH 2. VERA STARK



公告本

412551

89. 1. 24

日

修正

申請日期:

87. 11. 24

案號: 87119424

類別:

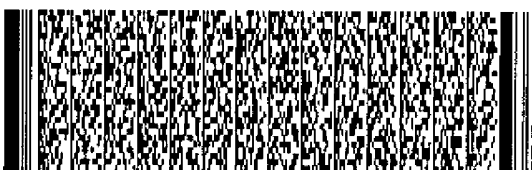
C08G69/04

(以上各欄由本局填註)

412551

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	由內醞胺來進行具有或不具有進一步之單體與慣用之添加劑和填料之聚醞胺的製備
	英文	PREPARATION OF POLYAMIDES FROM ONE LACTAM WITH OR WITHOUT FURTHER MONOMERS AND CUSTOMARY ADDITIVES AND FILLERS
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 艾芬斯 魯德威格 2. 蓋特 皮柏 3. 漢斯-海瑞德 杭格 4. 瑞納 尼柏格
	姓名 (英文)	1. ALFONS LUDWIG 2. GUNTER PIPPER 3. HANS-HARALD HUNGER 4. RAINER NEUBERG
	國籍	1. 德國 2. 德國 3. 德國 4. 德國
	住、居所	1. 德國哈克斯特市威塔街28號 2. 德國貝德 德克翰市蘇蘭根索勒路10號 3. 德國伊勒斯泰德市羅賓恩街8號 4. 德國丹斯泰德-蘇洛翰市迪克翰街9號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 德商巴地斯顏料化工廠
	姓名 (名稱) (英文)	1. BASF AKTIENGESELLSCHAFT
	國籍	1. 德國
	住、居所 (事務所)	1. 德國來恩河勞域沙芬市
	代表人 姓名 (中文)	1. 安德瑞斯·拜伯拜奇 2. 維拉·史塔克
	代表人 姓名 (英文)	1. ANDREAS BIEBERBACH 2. VERA STARK



申請日期：

案號：

類別：

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人	姓 名 (中文)	5. 湯瑪士 梭爾 6. 艾索 威姆士
	姓 名 (英文)	5. THOMAS SAUER 6. AXEL WILMS
	國 籍	5. 德國 6. 德國
	住、居所	5. 德國德斯坦市瑞卡頓路22號 6. 德國威森翰市瑞弗森街25號
三、 申請人	姓 名 (名稱) (中文)	
	姓 名 (名稱) (英文)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代表人 姓 名 (中文)	
	代表人 姓 名 (英文)	



412551

本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

德國 DE

1997/11/25 19752181.9

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

本發明係關於一種在聚醯胺生成條件下由一至少一種內醯胺與水之混合物來製備聚醯胺的方法，其中於聚合反應期間至少完成了一次絕熱膨脹作用。

利用己內醯胺之聚合反應廣泛加以製備的聚醯胺，具有一視溫度而定，從8到15%之己內醯胺單體與己內醯胺寡聚物的平衡含量，這些成份在聚合產物之進一步加工處理中引發了令人不滿的效應，且因而經常藉由在製丸後以水、含己內醯胺之水或醇萃取，或以惰性氣體處理或真空處理等方式將其移除。

利用水所進行之萃取作用典型上產生一含有約2到15%重量分率之己內醯胺單體與己內醯胺寡聚物的沖洗水萃取液，為了經濟和環保的理由對其進行加工處理以回收己內醯胺單體和寡聚物以供再循環至聚合反應中。

據此，例如DD-A-213 936號、DE-A-43 21 683號德國專利案及US-A-4 049 638號美國專利案記載了聚己內醯胺的製備方法，它容許在己內醯胺之聚合反應中使用具有一高達15%之含水量者；EP-A-745 631號歐洲專利案發表了經由添加少量二元或多元羧酸所進行之水性萃取溶液的再利用，因為不然的話萃取液將聚合得較己內醯胺為慢。

由於萃取液進一步含有少許比例之藉由聚合反應而維持不變的環狀寡聚物，故已提出各種不同之用來裂解這些寡聚物或將它們轉化成線形寡聚物的方法，典型上係以磷酸或利用高溫來裂解這些寡聚物，譬如，US-A-5 077 381號美國專利案記載了一種用來在從220到290℃之溫度下，且

五、發明說明 (2)

較好是在超大氣壓力下裂解該寡聚物的方法。利用醋酸和正磷酸來裂解寡聚物的應用記載於，例如，DD-A-213 936 號德國專利案中。

於再循環至聚合反應中之前，首先必須逐漸形成，亦即，典型上為將其濃縮成典型上濃度為約10%重量分率的萃取液，該逐漸形成作用普通係採取藉由蒸餾以將水份移除的方式，DE-A-25 01 348 號德國專利案記載了在欠缺大氣中之氧氣的條件下藉由在濃縮前將新鮮己內醯胺添加到沖洗水萃取液中的方式而使其濃縮到高於70%重量分率，EP-A-123 881 號歐洲專利案發表了在濃縮前將己內醯胺添加到萃取液以防止任何寡聚物之沉澱。

濃縮作用典型而言係以兩階段來進行，在第一階段中，利用傳統的蒸發方法將10%濃度之溶液濃縮到約75-80%的己內醯胺和寡聚物，在溶液進一步蒸發到大於98%之後，該溶液馬上被聚合。己內醯胺和己內醯胺寡聚物之水性溶液在高於70-80%之濃度下貯存並不穩定，係因寡聚物特別易於沉澱之故。

然而，當此種濃縮方法被應用到來自於添加顏料之聚醯胺的沖洗水萃取液時，問題便發生了，聚醯胺包含了在製丸前，較好是在製丸期間所添加的去光澤二氧化鈦顏料，這些去光澤二氧化鈦顏料被施加額外之表面處理或塗覆以無機添加劑以增進其紫外光穩定性並賦予其某些性質，諸如分散性和顆粒尺寸等。在聚醯胺碎片的萃取作用中，以己內醯胺和己內醯胺寡聚物對這些無機輔助劑作部份萃

五、發明說明 (3)

取，而後在沖洗水萃取液濃縮期間將其分離出來，尤其是在熱交換器之表面上，這稍微縮短了蒸發設備的工作壽命且額外產生了阻塞熱交換器的可能性。當濃縮液被再循環回到己內醯胺聚合反應時，由於濃縮液同樣仍含有這些無機物，故在水於聚合反應階段中進行蒸發期間，產生了熱交換器表面塗裝的類似問題。

EP 306 872號歐洲專利案提出利用含有少於0.1%重量分率之100℃水性溶質的顏料做為這些問題的解決方案，然而，此種顏料選擇上的局限並不是件好事。

本發明之一目的係在提供一種逐漸形成並進一步加工處理聚醯胺，特別是添加顏料之聚醯胺的沖洗水萃取液，以利用一簡單方法且不具前述問題的方式，來製造一可被再循環到聚合反應中之濃縮萃取液的改良方法。

我們已驚訝地發現，當沖洗水萃取液被濃縮到可萃取物含量不高於85%重量分率且該溶液與新鮮內醯胺以一從1:1到1:8的比例混合時，此一目的可被達成，而後所生成之混合物含有從0.5到13%重量分率的水份，當水在聚合反應期間藉由絕熱膨脹被移除時，它可被再循環到聚合反應中而不會產生前述之問題。

本發明據此提供一種由至少一種內醯胺，特別是己內醯胺，來製備具有或不具有進一步之單體與慣用之添加劑和填料之聚醯胺的方法，它包含：

a) 將來自於聚醯胺萃取之沖洗水萃取液濃縮到可萃取物含量不高於85%重量分率；

b) 藉由添加新鮮之內醯胺將所生成之濃縮液的水份含量調整到從0.5到13%重量分率；

c) 在聚醯胺形成條件下令所生成之混合物進行一聚合反應；以及

d) 在聚合反應期間完成至少一次絕熱膨脹作用以減低水份含量。

本發明之方法明顯地較先前技藝更為有力、更為簡單且更為經濟，利用來自於添加顏料聚醯胺之萃取作用的沖洗水萃取液，避免了來自於萃取液之無機物的沉澱作用以及這些無機物之塗層的生成，特別是在熱交換器的表面上，已進一步發現所使用之混合物的組合物加速了聚合反應。

來自於聚醯胺之萃取作用的萃取水通常均具有一4到15%重量分率之帶有無機物或不帶無機物的有機物含量，為了再循環至聚合反應中，這些萃取水首先必須被濃縮，此種濃縮作用係在一單或多階段之具有一短暫滯留時間的蒸發裝置，例如一Robert蒸發器、垂膜蒸發器、薄膜蒸發器或再循環蒸發器中以一傳統方式進行，蒸發作用將持續到可萃取物含量不高於85%重量分率的程度，因為此一濃度依然低到足以維持無溶質之沉澱現象可被觀察到。較好是，蒸發作用持續到可萃取物含量從60到85%重量分率，特別是從70到85%重量分率的程度，蒸發溫度通常介於從103到115℃之範圍內，較好是介於從107到112℃（在大氣壓力下）之範圍內，蒸發作用通常係連續進行。

於濃縮前將新鮮內醯胺添加到沖洗水萃取液中為尤佳，

五、發明說明 (5)

特別是若聚醯胺之萃取作用係不以含己內醯胺之水進行時，這具有濃縮萃取液即使在濃縮期間也能被穩定化而防止寡聚物之沉澱作用的優點，所添加之己內醯胺對可萃取物含量之重量比係選定在介於從0.1到1.5之範圍內，較好是介於從0.5到1之範圍內。

經濃縮後所得之濃縮萃取液一般具有一介於從107到112℃之範圍內的溫度，且接著被與內醯胺單體混合以進行聚合反應，使用足量之內醯胺以使所生成之混合物具有一從0.5到13%重量分率，較好是從0.5到10%重量分率，更好是從1到4%重量分率，而特好是從1.9到3.5%重量分率的水份含量；為建立此一水份含量，濃縮萃取液一般係以一從1:1到1:12，較好是從1:1到1:10，更好是從1:1到1:8之重量比與內醯胺混合。高內醯胺含量（一般介於從79到95%重量分率之範圍內）提高了存在於混合物中之寡聚物的溶解度，故使得無沉澱現象可被觀察到，因此混合物為穩定且在進一步加工之前可被貯存至少數小時而不會觀察到設備中有任何的阻塞現象。

然後令該混合物進行一通常為連續且基本上係依據DE-A-43 21 683號德國專利案中所載之方法進行的聚合反應，該聚合反應較好是在混合物生成一單一液相之條件，亦即，在高溫及超大氣壓力之條件下進行。一般而言，所採用之溫度將介於從230到310℃之範圍內，較好是介於從240到290℃之範圍內；而壓力則介於從5到40巴之範圍內，較好是介於從12到20巴之範圍內。

五、發明說明 (6)

存在於混合物中的水份在該聚合反應條件下催化了聚合反應，然而，為獲致高分子量之聚醯胺，必須大量減少水份含量，這藉由使聚合反應混合物進行絕熱膨脹，較好是膨脹到一介於從0.1毫巴到1.8巴範圍內之壓力，更好是膨脹到一介於從1毫巴到1.3巴範圍內之壓力，特好是膨脹到大氣壓力的方式來完成。由於該絕熱釋放作用或，說得更精確一些，係水份的蒸發作用，使得沒有任何寡聚物或添加劑可分離到設備上；相反的，它們在聚合物母質中維持溶解或懸浮，以確保無障礙之聚合反應進展。

在一初步具體實施例中，被聚合之混合物被帶到一介於從230到310°C範圍內之溫度且帶到一介於從5到40巴範圍內之壓力，以起始該聚合反應，一旦已達到所要之溫度與所要之壓力，則至少會進行一次絕熱膨脹作用（如下文將特別敘述者），令該膨脹作用後所得之產物依據已知方法在至少一反應區中進行一大氣壓力或減壓之後聚合反應。

然而，較好是，該膨脹作用後所得之產物在一第一反應區中，在一介於從230到310°C範圍內之溫度與一介於從5到40巴範圍內之壓力下進行進一步之聚合，然後再進行另一次絕熱膨脹且最後在一第二反應區中如上所述地進行後聚合反應。該第一反應區中的進一步聚合反應一般係在一如下文中將特別敘述的反應容器中進行。

在一進一步之具體實施例中，被聚合之混合物藉由例如使該混合物連續流經一熱交換器中數分鐘的方式而被帶到一從230到310°C之溫度且帶到一從5到40巴之壓力，該產

五、發明說明 (7)

物接著在一第一反應區中藉由維持壓力與溫度條件的方式進行初始聚合。該聚合反應一般係在一具有內部組件的反應容器，例如一具有混合元件的管式反應器中作用，這些可為結構式混合元件（例如，Sulzer 填料）或諸如隨機甜料之類的非結構式混合元件（例如，Raschig 環、球或 Pall 環等）。此一反應區為反應混合物之一放熱聚合反應之位址，且基於前述理由採用適當之壓力及溫度條件以確保反應系統形成一單一相，所釋放之反應熱使反應混合物之溫度在經過該區域期間提高了從約 10 到 50 °C，滯留時間一般係介於從 0.5 到 3 小時之範圍內，較好是介於從 1 到 2 小時之範圍內，以使得轉化率不低於 85%，較好是高於 87%。

壓縮之反應混合物接著在一分離區中進行絕熱膨脹，在此一分離區中之壓力一般係介於從 0.1 毫巴到 1.5 巴之範圍內，較好是介於從 10 到 1300 毫巴之範圍內，經由反應熱或先前貯存於聚合物之熔融物中之烩的利用，膨脹作用導致一仍舊存在於聚合物中之水份的閃化蒸發，反應混合物冷卻到介於從 220 到 300 °C 之範圍內，較好是介於從 230 到 270 °C 之範圍內的溫度。與一在一熱交換器表面上之傳統水份蒸發作用相反，如前文已提及者，對於沉澱到熱交換器表面上以及其它裝置之表面上的沉澱作用而言，它是不可能在一閃化蒸發作用的過程中從聚合物母質來發生。由於有機或無機沉澱物所造成的結垢可被避免，此外，在該製程中所釋放之熱量直接被利用於水份的蒸發作用，產生一進一步之能源與成本的節約。更且，一反應混合物之冷卻正

五、發明說明 (8)

是我們所要的，因為一較低溫度將會使聚合凝結作用之平衡轉移到較高分子量產物的那一側。在膨脹過程中所釋放之水蒸氣含有諸如己內醯胺單體與己內醯胺寡聚物之類的揮發成份，塔式蒸餾可被用來從該系統中移除水蒸氣並將有機物再循環到製程中。

當己內醯胺被用來做為單體時，在分離區後所得之聚己內醯胺具有一介於從3000到18,000克／莫耳之範圍內，較好是介於從6000到12,000克／莫耳之範圍內的分子量，熔融物之黏度係介於從1到200巴斯卡·秒（在270℃下）之範圍內。在分離區之出口處，聚合物之熔融物不是立刻被傳送到一在該處分子量會進一步增加的後反應區，便是以一傳統方式直接被弄成片段形狀。

當經濃縮之經內醯胺稀釋之萃取液中的水份濃度高於8%時，兩階段以上的閃化蒸發作用尤為有利，兩階段以上之閃化蒸發作用防止了在絕熱蒸發期間任何降到低於聚合物之熔融溫度以下的反應混合物之溫度降低。

濃縮萃取液與具有一高於8%水份含量之內醯胺的混合物如上所述被加熱且流經該第一反應區，在該處反應被進一步加熱，壓力較好是再次選定能使反應混合物以一單一液相之形式存在者。

然後壓縮反應混合物絕熱膨脹進入一第一分離區中，在該處壓力介於從6到15巴之範圍內，較好是介於從8到12巴之範圍內，聚合物中一部份的水藉由利用反應熱及預先貯存之烔而進行閃化蒸發。反應混合物冷卻到從約220到300

五、發明說明 (9)

°C 之溫度，較好是介於從 230 到 270 °C 之範圍內的溫度，在第一分離區中的滯留時間一般係選定在介於從 10 到 60 分鐘的範圍內，較好是介於從 20 到 30 分鐘的範圍內。而後壓縮混合物流經一熱交換器並加熱數分鐘以到達一介於從 230 到 310 °C 之範圍內，較好是介於從 240 到 290 °C 之範圍內的溫度；而壓力較好是再次設定在能使反應混合物以一單一液相之形式存在之壓力，該壓力一般係介於從 6 到 20 巴之範圍內，較好是介於從 12 到 18 巴之範圍內。然後反應混合物在一第二分離區中再次進行絕熱膨脹，在該第二分離區中之壓力被設定在從 10 到 1300 毫巴之範圍內。接著此一反應混合物之再加熱操作之後的是，如有必要時，重複一閃化蒸發作用，在各個不同分離區中被蒸發之水量與伴隨之溫度降低可以一採用特別壓力的特定方法來加以控制。

例如，己內醯胺、庚內醯胺、癸內醯胺與十二內醯胺以及其混合物等內醯胺均可被使用，以己內醯胺為較佳。

進一步可能的單體單元為，例如，二羧酸類，諸如具有從 6 到 12 個碳原子，特別是從 6 到 10 個碳原子的烷基二羧酸，己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸或癸二酸、以及對酞酸和異酞酸等；二胺類，諸如 C_4-C_{12} 之烷基二胺類，特別是具有從 4 到 8 個碳原子者，諸如六己二胺、四甲二胺或八甲二胺、還有間-二甲苯二胺、雙(4-胺基苯基)甲烷、雙(4-胺基苯基)-2,2-丙烷或雙(4-胺基環己基)甲烷；以及二羧酸類與二胺類的混合物，以一等比例混合者較佳，諸如己二酸六甲二胺、對酞酸六甲二胺或己二酸

五、發明說明 (10)

四甲二胺，以己二酸六甲二胺和對酞酸六甲二胺，以佔總單體重量介於從0到60%，較好是從10到50%重量分率之量進行混合者為較佳。工業上特殊之重要性已為由己內醯胺、六甲二胺還有己二酸、異酞酸和／對酞酸所聚合之聚己內醯胺和聚醯胺所取得。

在一較佳具體實施例中，使用了己內醯胺和己二酸六甲二胺("66鹽")，該66鹽係以一水溶液之形式被使用，己內醯胺對66鹽之莫耳比習慣上係選定在介於從99.95：0.05到80：20的範圍內，較好是介於從95：5到85：15的範圍內。

可能之慣用添加劑與填料有顏料，諸如二氧化鈦、二氧化矽或滑石；鏈規則劑，諸如脂肪族或芳香族羧酸與二羧酸類，諸如丙酸或對酞酸；穩定劑，諸如鹵化亞銅(I)和鹵化鹼金屬；去核化劑，諸如矽酸鎂或氮化硼；催化劑，諸如磷酸；還有用量介於佔單體總重量從0到5%重量分率，較好是從0.05到1%重量分率的抗氧化劑。添加劑一般係在製丸之前以及在聚合反應之前、之中或之後，較好是之後被添加。

根據本發明所得之聚合物而後可以一傳統方式進行進一步之加工處理，例如，以一利用將其擠出成熔融物之外形，令其流經一水浴以將其冷卻並將其製丸以形成條丸的傳統方法而使其成為片段形狀，然後該條丸被加以傳統之萃取且接著或同時轉化成為高分子量的聚內醯胺，萃取作用可利用，例如，水或水性己內醯胺溶液來進行。另一種

五、發明說明 (11)

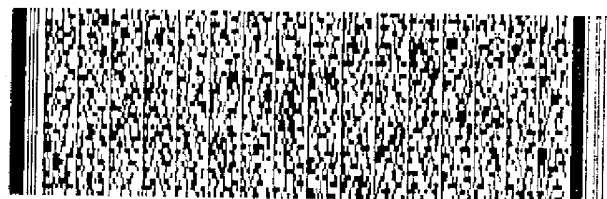
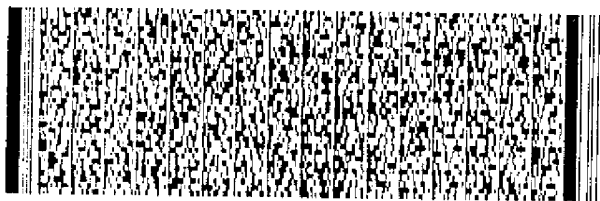
可行之方法為氣相萃取作用，參見EP-A-284 968號歐洲專利案。所要之最終產物的黏度一般係介於從120到350毫升／克之範圍內，它可利用一傳統方法來加以設定。

圖說簡述：

圖1圖示一本發明之方法的具體實施例，其特徵為單一階段之閃化蒸發作用；

圖2圖示圖1之具體實施例，其特徵為兩階段：閃化蒸發作用。

圖1利用本發明之一具體實施例的兩個實例來進行圖示。一已被濃縮到一70到85%含量的萃取液流經1進入一加熱混合容器4中，而後該萃取液在加熱混合容器4中，以一1：6之比例與純己內醯胺2與選擇性添加之鏈規則劑以及其它添加劑3，藉由利用一泵浦5所進行的混合物再循環作用進行混合。而後泵浦5'將混合物飼入熱交換器6中並進入反應區7中，而與此同時產生了所要之從5到40巴的壓力，而後熱交換器6將其加熱到從220到300℃的溫度，反應混合物在第一反應區7中被聚合，此處壓力被調整到使溶液在所採用之溫度下可以一單一液相之形式存在。由於放熱之聚合反應之故，儘管反應混合物仍維持在一單一液相，但反應混合物之溫度在第一反應區7之終點前仍升高了從約20到50℃，從2到7%的水份含量催化了聚合反應，故使得在約1小時後達到一大於87%的轉化率。然後令所產生之預聚合物藉由一閥8，進行一閃化蒸發作用以釋出絕大部份之水份，在此一絕熱膨脹之過程中，每釋出1%的水



五、發明說明 (12)

份預聚合物會冷卻約6到7°C，如有必要時，在經由一鎖閘9添加進一步之己內醯胺與其它適當單體以及各種添加劑後，而後聚合反應通常會在約大氣壓力以及一小於0.4%之水份含量下於後凝結區10中持續進行。在8處所釋出之水蒸氣於塔11中從伴隨之揮發有機物中分離出來且在12處被移除，該有機物在13處被返送回製程中，然後從後凝結區10中所排出的聚醯胺可以一傳統方法作進一步之處理。

圖2圖示本發明用來再循環具有一提高之水份含量的沖洗水萃取濃縮液之方法的一個具體實施例，採用一兩階段閃化蒸發作用來取代圖1中所示之一階段者，如上所述，濃縮萃取液1在一加熱容器4中與己內醯胺2以及選擇性添加劑3混合，容器4中之水份含量大於8%，這可能是由於，例如，濃縮得較少或加強沖洗水萃取液再循環作用之故。而後接著容器4中的混合作用，熱交換器6中的加熱作用以及第一反應區7中的聚合反應之後，在一第一分離區10'中於8處進行一膨脹到一從6到15巴之壓力的絕熱膨脹作用。而後一泵浦5"與一熱交換器6'再一次重新建立從230到310°C之溫度與從6到20巴之壓力的條件，藉由持續進行在9處添加或不添加進一步之單體和/或添加劑的聚合反應，而於8'處進行一膨脹到從10到1300毫巴之壓力的進一步絕熱膨脹作用以進入一後凝結區10中，所釋放之水蒸氣在一塔11中從其有機物中被釋出，該有機物於13處被返送回製程中，而另一方面水蒸氣在12處被移除，然後從後凝結區10中所排出的聚醯胺可以一傳統方法作進一步之處理。

五、發明說明 (13)

下列實例舉例說明了本發明之方法，除非另有敘述，否則量及百分率均以重量計。

實例1：

利用22.5公斤／小時之逆流熱水對22.5公斤／小時之以添加0.3%之做為白色顏料之預處理二氧化鈦所製造的未萃取耐龍6條丸進行萃取，所生成之10%濃度的水性萃取液不僅包含約7.5%的己內醯胺單體以及約2.5%的寡聚物，還有大約從1到8 ppm之痕量的無機化合物（矽、錳、磷以及鋁化合物），它們是從二氧化鈦之預處理中所產生。然後在一單一階段蒸發器中於108℃之溫度下將該熱萃取液濃縮到一78%的有機物以及無機物含量，如圖1中所示，熱溶液1以一3.2公斤／小時的產量被泵送進入一加熱混合容器4中，並在其中與20公斤／小時的新鮮內醯胺2混合，藉由溶液的泵送再循環作用來達成混合的效果，再循環速率為2-3立方公尺／小時。混合容器4進展到一介於從90到95℃之範圍內的溫度與一3.0%的水份濃度，再循環作用與尤其是高度之內醯胺過量對於獲致一穩定之單相溶液與避免有機沉澱物之形成均有貢獻。藉由一泵5'以一23.2公斤／小時的產量，將反應溶液飼入一具有一6平方公尺之熱傳面積與270℃之入口溫度之經加熱的熱交換器6中，並在2分鐘的期間內將其加熱到260℃，將泵5'的壓力側調整到一17巴之壓力以確保反應系統的單相性質。然後將加熱後之反應混合物泵經一內徑為120毫米而長度為2500毫米的加熱圓柱形管7，該管填充以5毫米之帶有橫門的Raschig環

五、發明說明 (14)

且具有一 270°C 的夾套溫度，在管中之滯留時間為1.1小時，在管之下游端的產物溫度為 275°C 。在一約17巴之壓力下的反應混合物藉由一控制閥8於管之下游端被持續減壓到大氣壓力，並流入一經加熱之圓柱形分離容器10中。反應混合物在製程中分離成兩相，而存在於其中之水藉由利用聚合物之熔融物的烓來蒸發，因此聚合物之熔融物的溫度減少了 15°C 到 260°C ，在減壓過程中所釋出之蒸氣被流經一具有6片理論板的填充精餾塔11。水蒸氣12從系統之頂部被移除，反之己內醯胺單體和寡聚物做為底部產物13被移除並返送回分離器10中，頂部水蒸氣12含有少於0.1%的己內醯胺。在攪拌分離容器10中，做為一白色顏料濃縮物之預處理二氧化鈦經由一鎖閘9被添加到耐龍6中並在其中均勻混合，接著一10小時之在也做為後反應區之用的分離容器10中之滯留時間後，藉由一熔融物泵將聚合物從後反應器之底部，經由一模型持續泵送到一熔融物形狀的水浴中，聚合物在該水浴中固化並製丸。

由此所製備之聚合物具有一115毫升／克的黏度數（在 25°C 之溫度下，以一在96%重量分率濃度硫酸中之0.5%重量分率濃度之溶液所測得）以及一11%的低分子量含量，二氧化鈦含量為0.3%，接下來利用逆流熱水對聚合物進行萃取並加以乾燥及回火直到達到一130毫升／克之黏度數為止。

以上述方法將在萃取階段中所產生的稀釋萃取水濃縮並返送回聚合反應階段。

五、發明說明 (15)

實例2：

利用22.5公斤／小時之逆流熱水對22.5公斤／小時之以添加0.3%之做為白色顏料之預處理二氧化鈦所製造的未萃取耐龍6條丸進行萃取，所生成之10%濃度的水性萃取液不僅包含約7.5%的己內醯胺單體以及約2.5%的寡聚物，還有從二氧化鈦之預處理中所產生之痕量的無機化合物（矽、錳、磷以及鋁化合物），利用1.2公斤／小時之新鮮內醯胺將該熱萃取液稀釋以使其穩定化以防止寡聚物之沉澱作用，然後在一單一階段蒸發器中於109℃之溫度下，將其濃縮到一84%的有機物以及無機物含量。熱溶液1以一4.4公斤／小時的產量被泵送進入一加熱混合容器4中，並在其中與一進一步之18.8公斤／小時的新鮮內醯胺2混合，藉由溶液的泵送再循環作用來達成混合的效果，再循環速率為2-3立方公尺／小時。混合容器4進展到一介於從90到95℃之範圍內的溫度與一3.0%的水份濃度，再循環作用與尤其是高度之內醯胺過量對於獲致一穩定之單相溶液與避免有機沉澱物之形成均有貢獻。藉由一泵5'以一23.2公斤／小時的產量，將反應溶液飼入一具有一6平方公尺之熱傳面積與270℃之入口溫度之經加熱的熱交換器6中，並在2分鐘的期間內將其加熱到260℃，將泵5'的壓力側調整到一17巴之壓力以確保反應系統的單相性質。然後將加熱後之反應混合物泵經一內徑為120毫米而長度為2500毫米的加熱圓柱形管7，該管填充以5毫米之帶有橫門的Raschig環且具有一270℃的夾套溫度，在管7中之滯留時間為1.1

五、發明說明 (16)

小時，在管之下游端的產物溫度為 275°C 。在一約17巴之壓力下的反應混合物藉由一控制閥8於管之下游端被持續減壓到大氣壓力，並流入一經加熱之圓柱形分離容器10中。反應混合物在製程中分離成兩相，而存在於其中之水藉由利用聚合物之熔融物的烴來蒸發，因此聚合物之熔融物的溫度減少了 14°C 到 261°C ，在減壓過程中所釋出之蒸氣被流經一具有6片理論板的填充精餾塔11。水蒸氣12從系統之頂部被移除，反之己內醯胺單體和寡聚物做為底部產物13被移除並返送回分離器10中，頂部水蒸氣12含有少於0.1%的己內醯胺。在攪拌分離容器10中，做為一白色顏料濃縮物之預處理二氧化鈦經由一鎖閘9被添加到耐龍6中並在其中均勻混合，接著一10小時之在也做為後反應區之用的分離容器10中之滯留時間後，藉由一熔融物泵將聚合物從後反應器之底部，經由一模型持續泵送到一熔融物形狀的水浴中，聚合物在該水浴中固化並製丸。

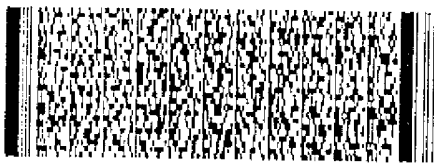
由此所製備之聚合物具有一117毫升／克的黏度數（在 25°C 之溫度下，以一在96%重量分率濃度硫酸中之0.5%重量分率濃度之溶液所測得）以及一10.8%的低分子量含量，二氧化鈦含量為0.3%，接下來利用逆流熱水對聚合物進行萃取並加以乾燥及回火直到達到一127毫升／克之黏度數為止。

以上述方法將在萃取階段中所產生的稀釋萃取水濃縮並返送回聚合反應階段。

以閉迴路對實例1)和2)中所述之方法持續操作一12週之

五、發明說明 (17)

期間，該閉迴路相當於一大約50次濃縮萃取液再循環到聚合反應中的平均數，在整個期間內，於製程中未觀察到任何有機物或無機物發生沉澱，尤其是在熱交換器表面上。

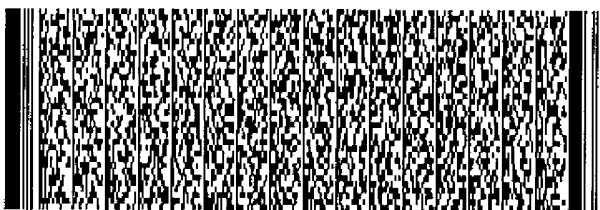


四、中文發明摘要 (發明之名稱：由內醯胺來進行具有或不具有進一步之單體與慣用之添加劑和填料之聚醯胺的製備)

本發明為一種藉由將來自於萃取聚醯胺之沖洗水萃取液濃縮到一可萃取物含量小於85%重量分率，並添加新鮮內醯胺使水含量降低到從0.5到13%重量分率，並於聚合反應期間至少完成一次絕熱膨脹作用的方式來製備聚醯胺的方法。

英文發明摘要 (發明之名稱：PREPARATION OF POLYAMIDES FROM ONE LACTAM WITH OR WITHOUT FURTHER MONOMERS AND CUSTOMARY ADDITIVES AND FILLERS)

The disclosure is a process for preparing polyamides by concentrating the wash water extract from the extraction of polyamide to an extractables content of not more than 85% by weight, adding fresh lactam down to a water content of from 0.5 to 13% by weight, and effecting at least one adiabatic expansion during the polymerization.



六、申請專利範圍

1. 一種由一種己內醯胺來製備具有或不具有進一步之單體與慣用之添加劑和填料之聚醯胺的方法，它包含：

a) 將來自於聚醯胺萃取之沖洗水萃取液濃縮到可萃取物含量為60%至85%間之重量分率；

b) 藉由添加新鮮之己內醯胺將所生成之濃縮液的水份含量調整到從0.5到13%重量分率；

c) 在聚醯胺形成條件下令所生成之混合物進行一聚合反應；以及

d) 在聚合反應期間完成至少一次絕熱膨脹作用以減低水份含量。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該沖洗水萃取液被濃縮到一可萃取物含量從70到85%重量分率。

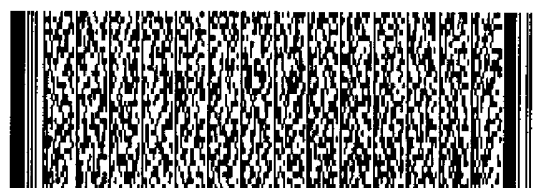
3. 根據申請專利範圍第1項或第2項之方法，其中該沖洗水萃取液係來自於添加顏料之聚醯胺的萃取作用。

4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中一部份於步驟b)中所添加的新鮮己內醯胺係在該濃縮作用前被添加。

5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該水份含量在步驟b)中被調整到從0.5到10%重量分率。

6. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該混合物在步驟c)中被帶到一介於從230到310℃範圍內之溫度且帶到一介於從5到40巴範圍內之壓力，然後完成至少一次的絕熱膨脹作用，且在該絕熱膨脹作用後所得之產物在至少一反應區中進行後聚合。

7. 根據申請專利範圍第6項之方法，其中於該膨脹作用後所得之產物在一第一反應區中，在一介於從230到310℃



六、申請專利範圍

1. 一種由一種己內醯胺來製備具有或不具有進一步之單體與慣用之添加劑和填料之聚醯胺的方法，它包含：

a) 將來自於聚醯胺萃取之沖洗水萃取液濃縮到可萃取物含量為60%至85%間之重量分率；

b) 藉由添加新鮮之己內醯胺將所生成之濃縮液的水份含量調整到從0.5到13%重量分率；

c) 在聚醯胺形成條件下令所生成之混合物進行一聚合反應；以及

d) 在聚合反應期間完成至少一次絕熱膨脹作用以減低水份含量。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該沖洗水萃取液被濃縮到一可萃取物含量從70到85%重量分率。

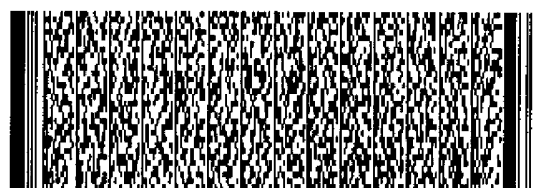
3. 根據申請專利範圍第1項或第2項之方法，其中該沖洗水萃取液係來自於添加顏料之聚醯胺的萃取作用。

4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中一部份於步驟b)中所添加的新鮮己內醯胺係在該濃縮作用前被添加。

5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該水份含量在步驟b)中被調整到從0.5到10%重量分率。

6. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該混合物在步驟c)中被帶到一介於從230到310℃範圍內之溫度且帶到一介於從5到40巴範圍內之壓力，然後完成至少一次的絕熱膨脹作用，且在該絕熱膨脹作用後所得之產物在至少一反應區中進行後聚合。

7. 根據申請專利範圍第6項之方法，其中於該膨脹作用後所得之產物在一第一反應區中，在一介於從230到310℃



六、申請專利範圍

範圍內之溫度與一介於從5到40巴範圍內之壓力下進行進一步之聚合反應；而後再令其進行另一次絕熱膨脹作用且最終於一第二反應區中進行後聚合反應。

8. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中從步驟b)所得之混合物在一第一反應區中，在一介於從230到310℃範圍內之溫度與一介於從5到40巴範圍內之壓力下進行聚合反應；而後再於一進一步之反應區中進行絕熱膨脹及後聚合反應。

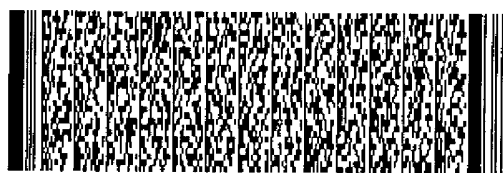
9. 根據申請專利範圍第6項到第8項中任何一項之方法，其中該絕熱膨脹作用進行到一介於從0.1毫巴到1.5巴之範圍內的壓力。

10. 根據申請專利範圍第8項之方法，其中從步驟b)所得之混合物在一第一反應區中，在一介於從230到310℃範圍內之溫度與一介於從5到40巴範圍內之壓力下進行聚合反應，然後絕熱膨脹作用進行到一介於從6到15巴之範圍內的壓力；而膨脹後之產物再次被帶到一介於從230到310℃範圍內之溫度與一介於從5到40巴範圍內之壓力，而後令其進行一膨脹到一介於從0.1毫巴到1.5巴範圍內之壓力的進一步絕熱膨脹作用並進行最終之後聚合反應。

11. 根據申請專利範圍第6、7、8或10項之方法，其中該後聚合反應係在一較先前之聚合反應低了從5到20℃的溫度下進行。

12. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中該水份含量被調整到從0.8%到7%重量分率。

13. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中該水份含量被



六、申請專利範圍

調整到從2%到4%重量分率。

14. 根據申請專利範圍第11項之方法，其中該後聚合反應係在從260到270℃的溫度下進行。



圖式

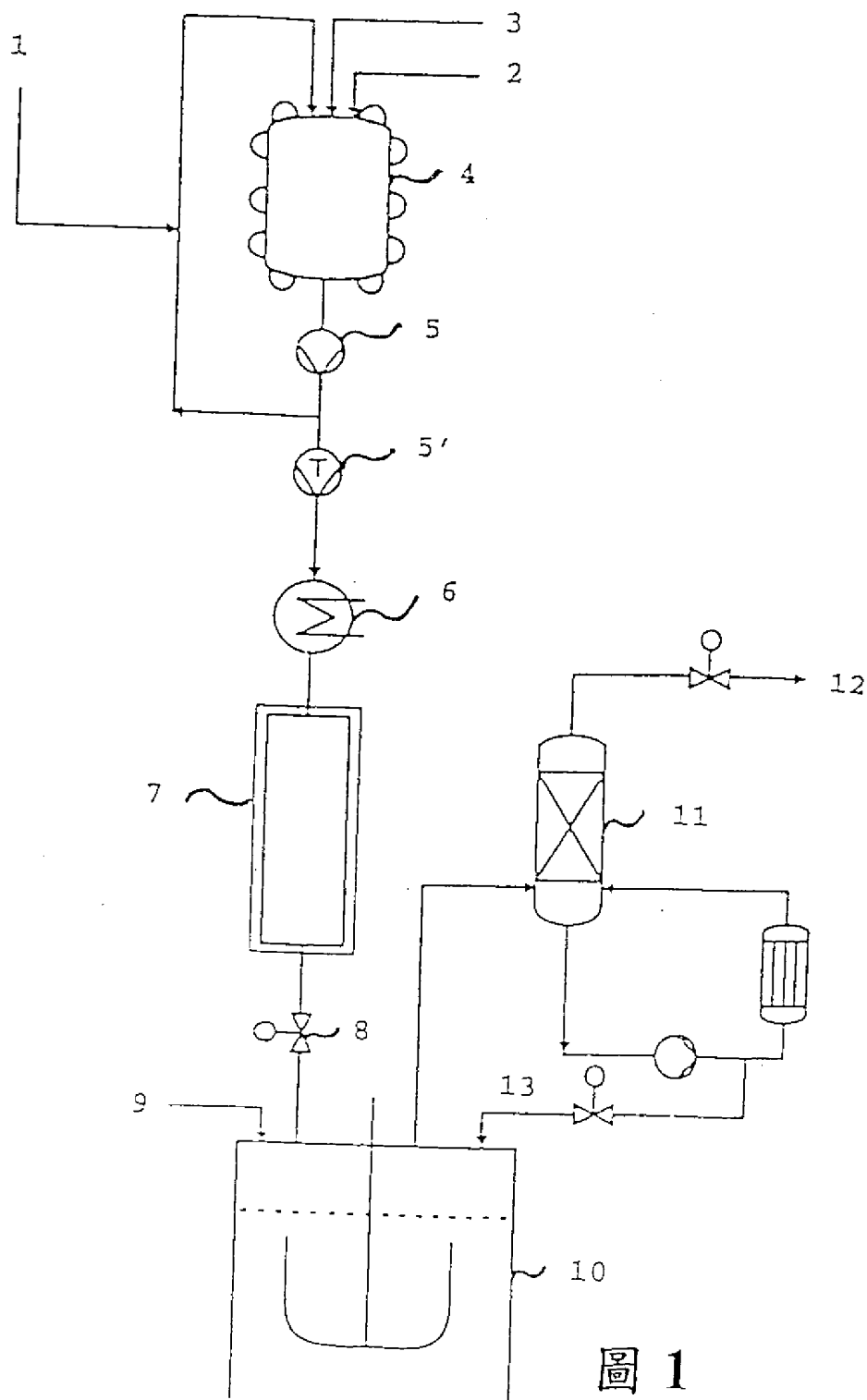


圖 1

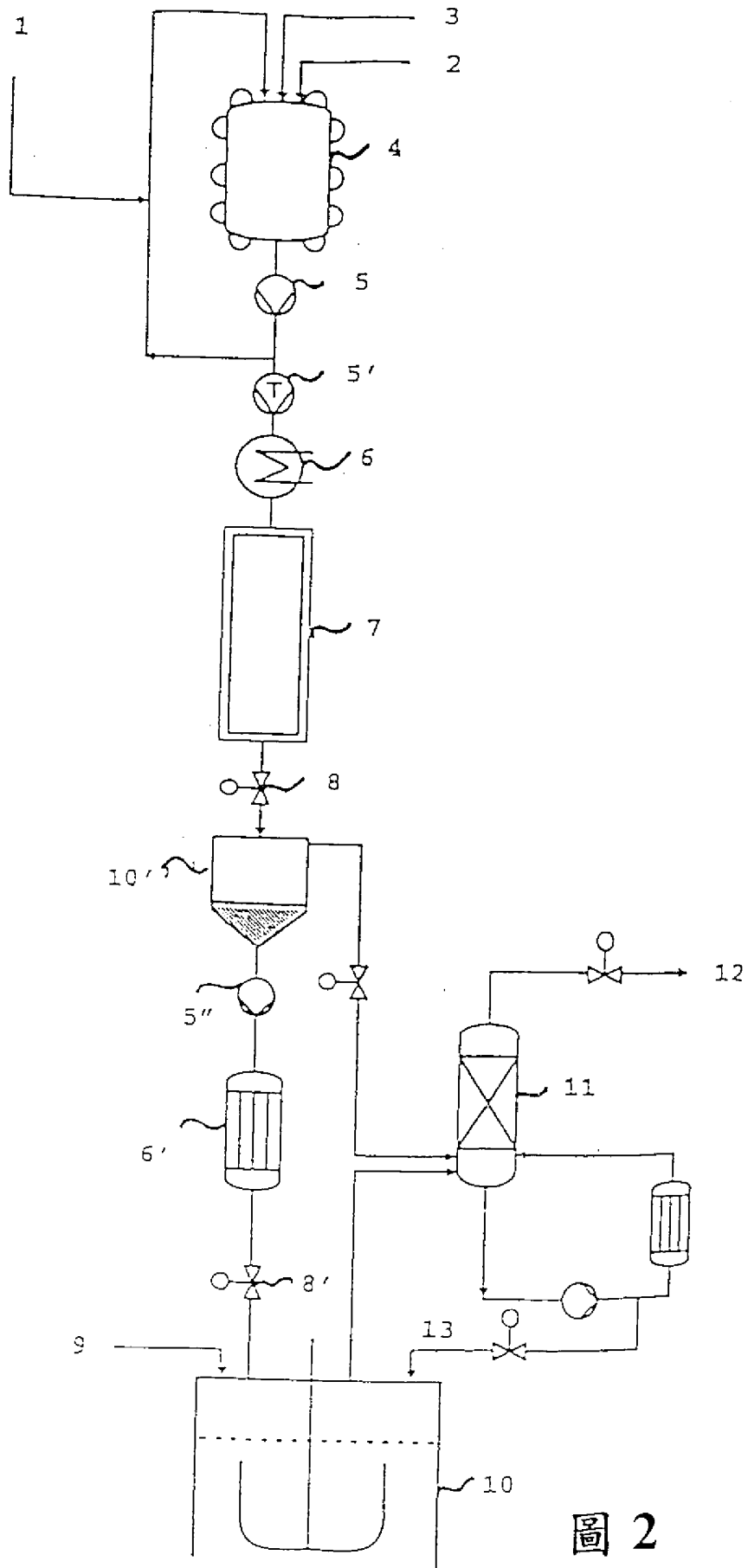


圖 2