I787251

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 **(11)證書號數：TW I787251 B**

(45)公告日： 中華民國 111 (2022) 年 12 月 21 日

(21)申請案號：107112377 (22)申請日： 中華民國 107 (2018) 年 04 月 11 日

(51)Int. Cl.： ***C08G69/28 (2006.01)*** ***G01N21/65 (2006.01)***

B33Y70/00 (2020.01)

(30)優先權：2017/04/13 美國 62/485,058

(71)申請人：英商英威達紡織(英國)有限公司 (英國) INVISTA TEXTILES (U.K.) LTD. (GB)
英國

(72)發明人：柯席瓦 布萊恩 迪尼西 KAUSHIVA, BRYAN DINESH (GB)；孟斯特 林 MONSTER, LEEN (NL)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 1708349A CN 103974997A

審查人員：潘煒琳

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：9 共 38 頁

(54)名稱

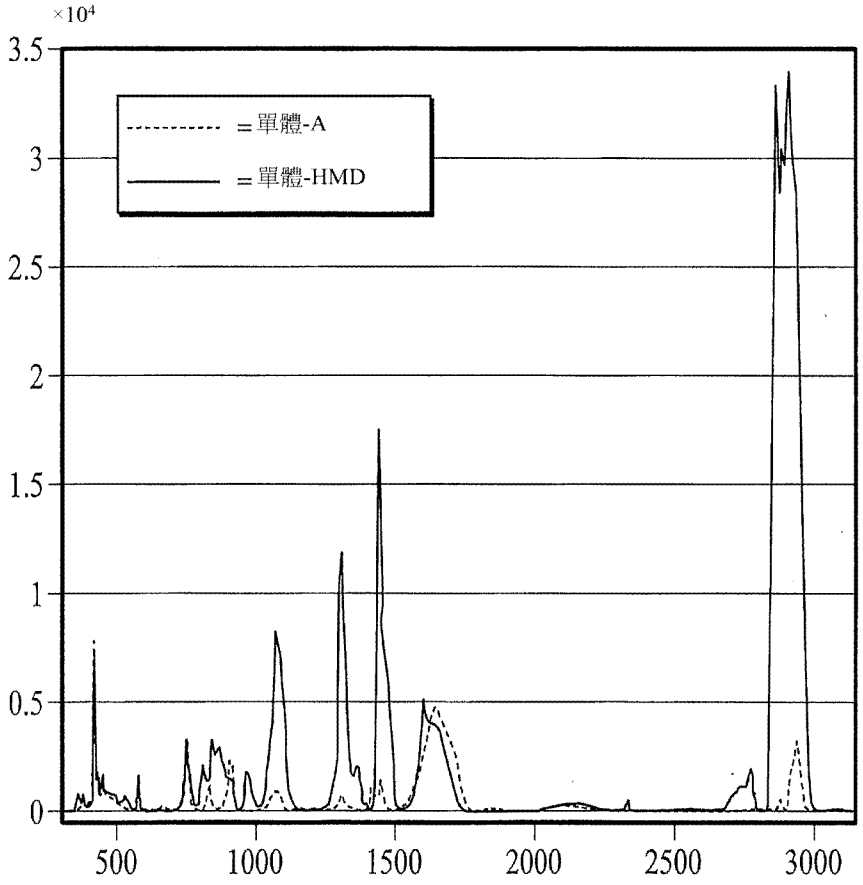
製備用於聚醯胺化製程之前體之單體平衡控制

(57)摘要

本發明揭示一種在用於製備耐綸之縮聚製程之進料中量測及/或控制鹽平衡的方法。該方法採用拉曼光譜法。

Disclosed is a method for measuring and/or controlling salt balance in a feed to a condensation polymerization process for making nylon. The method employs Raman spectroscopy.

指定代表圖：



【圖1】

專利案號：107112377

公告本

I787251

【發明摘要】

【中文發明名稱】

製備用於聚醯胺化製程之前體之單體平衡控制

【英文發明名稱】

MONOMERIC BALANCE CONTROL IN THE PREPARATION OF PRECURSORS FOR POLYAMIDATION PROCESSES

【中文】

本發明揭示一種在用於製備耐綸之縮聚製程之進料中量測及/或控制鹽平衡的方法。該方法採用拉曼光譜法。

【英文】

Disclosed is a method for measuring and/or controlling salt balance in a feed to a condensation polymerization process for making nylon. The method employs Raman spectroscopy.

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

製備用於聚醯胺化製程之前體之單體平衡控制

【英文發明名稱】

MONOMERIC BALANCE CONTROL IN THE PREPARATION OF PRECURSORS FOR POLYAMIDATION PROCESSES

【技術領域】

本發明係關於一種用於製備適用作聚醯胺化之進料的水性鹽溶液之方法。應用拉曼光譜法及化學計量學建模以提供估計，該莫耳平衡之估計適用於對用於向聚醯胺化製程供應適當前體之連續、分批或半分批製程或進料系統表徵及控制。

【先前技術】

聚醯胺之成功生產需要精確控制鹽溶液之起始單體平衡。一般而言，此藉由首先製備大致平衡的起始物質之溶液隨後進行一或多個調節步驟來達成。可以連續、半分批或分批方法流程進行此等製程。

製備含有二胺及二羧酸之水溶液係在將其轉化成有用的聚醯胺中之一個重要且常用的中間步驟。製備此等溶液之工業製程需要控制流程，該等控制流程是買得起的且能夠使程序流保持其所需組成及濃度。有效控制改良聚合物品質且避免不合需要的固體沈澱。

數個方法適於對製備之初始步驟進行大致控制。僅基於第一混合步驟進料速率之控制可用體積、重力或其他習知製程儀器來實現。線上pH儀器亦為可用的。基於pH之系統的最佳結果需要對待用pH儀器分析之支流之稀釋度及溫度進行大量控制。

此前已知的鹽生產一般依賴pH儀器作為控制之基礎。歸因於pH儀器之準確度由用於校準其之緩衝溶液決定，其具有有限精確度。此外，pH儀器受制於偏移及積垢。pH量測之準確度使得需要鹽儲存及摻合來降低鹽平衡變化率以阻止用於聚合物生產之鹽的鹽特性擺動。儲存鹽係昂貴的且限制所使用之鹽的最大濃度。

可藉由收集用於實驗室pH測試之樣品隨後在容器中調節之反覆步驟在半分批或分批操作內達成對單體平衡微調。

US 3,730,685係關於一種自動進行溶液滴定之製程。

US 4,213,884及US 4,251,653係關於一種用於生產濃縮鹽溶液之兩步製程。

US 4,442,260係關於一種用於生產濃縮水性鹽溶液之多步製程，其使用鹽裝料之重量作為關鍵製程控制參數。

US 5,801,278係關於一種直接製備呈基本上固體粒子形式之鹽的方法，其中pH之變化用作製程一致性的指示物。

US 9,561,999係關於一種兩步鹽製程，其使用pH之量測用於控制鹽單體平衡。

一組最近申請之對應的態樣可視為共同說明當前控制系統之相對複雜度：WO 2014/179057、WO 2014/179058、WO 2014/179060、WO 2014/179061、WO 2014/179062、WO 2014/179064、WO 2014/179065及WO 2014/179066。該等參照案係關於各種特徵，其包括：限制粉末狀二羧酸進給速率變化率之重量損失給料器；用於線上pH量測之稀釋及溫度控制的樣品環路；離線pH量測；使用折射計用於量測濃度之樣品環路；密度量測；及使用來自所描述之系統的各種量測以建立預測模型來調

節控制莫耳平衡及濃度。

US 8,772,439係關於生產水性鹽溶液之先前專利之兩步製程。二酸-二胺平衡由pH決定。

US 8,802,810係關於生產脂族、環脂族及芳族二酸之變化組合之水性鹽溶液的多步製程。二酸與二胺之間的莫耳平衡基於pH。

US 9,561,999係關於pH對溫度、組成及濃度之靈敏度。

US 4,233,234係關於一種耐綸水性鹽溶液之連續製備，其中主體流之小部分隨後取出，稀釋至10%濃度且量測pH。pH信號用於控制根據需要注入至主體流中以調節莫耳平衡之微調二胺的量。

US 2,130,947A係關於pH曲線之反曲，其作為確保二胺與二羧酸處於將聚合至高分子量之莫耳比的控制點。

所屬領域中量測鹽平衡之另一技術係近紅外(NIR)光譜法。參見例如US 5,532,487、US 6,169,162、US 6,696,544及US 6,995,233。NIR具有使用堅固的線上探針之優點。然而，校準儀器可具有挑戰性並且必須保持校準。此外，近紅外區對水分含量及溫度變化強烈地敏感。不同於pH系統，NIR系統不需要水分含量及溫度保持固定；然而，若要成功，則NIR處理器必須具有準確的濃度及溫度資料作為PLS模型之輸入。NIR校準設置必須併入彼等變數且必須向後續模型供應可靠且準確的資料。此等靈敏度係苛刻的且降低技術之穩健性。

此等兩種方法之限制在製造場所之設計中可見。為保證下游聚合設備之穩定且恆定運作，通常在鹽製備之後使用大型中間物儲存容器。此藉由對設定點周圍短期波動取平均值幫助解決在儀器中之隨機錯誤。由於儲存容量係昂貴的，將需要提供不需要儲存大量體積材料之控制方法以中和

組成中之短期波動。

最舊的方法係從分批製程中取出樣品用於離線稀釋及溫度調節，隨後進行pH量測及任何需要的分批調節。較新方法使此自動化且典型地在連續鹽製程之情況下進行，其中支流在稀釋及溫度控制下分流，之後為線上pH儀器。為使隨時間之偏移減至最少，實驗室pH量測結果可與線上pH結果對照比較，且線上儀器可相應地調節。此類改進亦已應用於基於NIR之系統。

用於監測及控制聚醯胺化系統之儀器是昂貴且不足的。需要降低成本及複雜度之方法。因此，將需要提供一種用於分析聚醯胺化進料流之相對簡單、較低成本的線上方法，其在普通製程條件範圍內可靠地、一致地且精確地運作。在聚醯胺製造中非常需要此種簡單且可靠之方法。該方法亦需要為買得起的以便以商業規模實施。

另一種分析方法係拉曼光譜法，如Schnell等人的美國專利4,620,284中所揭示。Schnell等人的專利係關於一種使用拉曼以直接鑑別混合物中之組分的方法。並非所有混合物不可容易地藉由拉曼分析。有時在溶液中兩個分子之組合產生並非溶液中任一單獨組分之特徵的新峰。一些溶液可由以下產生光譜特徵：(i)個別組分本身；(ii)在溶液中組分之間的交互作用；及(iii)在溶液中組分之總濃度。並未完全瞭解所列因素在產生光譜特徵中之精確作用。特定言之，處於不同鹽平衡之聚醯胺水性鹽溶液可產生看起來不會提供確定鹽平衡之足夠信息的光譜。

因此，問題係開發一種用於在用於製備聚醯胺之水性鹽溶液中控制二酸與二胺之間的平衡之即時線上量測方法。

【發明內容】

揭示一種使用拉曼光譜法與化學計量學建模之組合之方法，其用於在用於製備聚醯胺，尤其耐綸之縮聚製程之進料中量測及/或控制鹽平衡。

揭示一種製程控制方法，其用於量測且控制聚醯胺前體溶液之二酸-二胺平衡，該方法包含：

a)創建二酸-二胺平衡之拉曼光譜預測模型，其藉由以下進行：

i)獲取一系列聚醯胺前體溶液之拉曼光譜，該等聚醯胺前體溶液具有二酸:二胺之不同已知莫耳比；

ii)對已知莫耳比與所獲取之拉曼光譜之間的關係建模；

b)將(a)(ii)之模型應用於觀測到的聚醯胺前體溶液之拉曼光譜，其中二酸:二胺平衡未知；及

c)確定溶液(b)之二酸:二胺平衡。

所揭示之製程控制方法之一個態樣進一步包含將步驟(c)中確定之二酸:二胺平衡與設定點進行比較。

所揭示之製程控制方法之另一態樣進一步包含回應所確定的二酸:二胺平衡與設定點之比較調節至少一個製程變數。

在所揭示之製程控制方法之一個態樣中，聚醯胺前體溶液包含至少一種二羧酸、至少一種二胺及水。

在所揭示之製程控制方法之另一態樣中，二羧酸包含己二酸。

在所揭示之製程控制方法之一個態樣中，二胺包含己二胺(HMD)。

在所揭示之製程控制方法之另一態樣中，步驟(c)中經調節之製程變數係選自由以下組成之群：二羧酸或富含二羧酸之進料流之流動速率、二胺或富含二胺之進料流之流動速率、滯留時間及添加劑流動速率。

【圖式簡單說明】

圖1係根據實施例實例1己二酸及HMD溶液之拉曼光譜重疊圖之圖像。

圖2係實例1根據表1組成之量測之拉曼光譜的圖像。

圖3係圖2資料且根據實例1之四組分PLS模型可預測性之圖像。對每個樣品記錄一系列連續光譜，使用四組分PLS模型分析每個所獲得之光譜，由此提供估計DE值。

圖4係實驗室分析資料[在X軸上]與平均估計DE值[在Y軸上]之間的檢驗曲線之圖像。四組分PLS模型由根據實例1之十二點資料開發。

圖5係根據實例1資料使用替代建模方法之分析可預測性之圖像。

圖6係根據實例4實施例之前饋控制配置之示意圖。

圖7係根據實例5實施例之反饋控制配置之示意圖。

圖8係根據實例6實施例之反饋控制配置之示意圖。

圖9係根據實例7實施例之製程控制配置之示意圖。

【實施方式】

本發明揭示一種製程控制方法，其用於量測且控制聚醯胺前體溶液之二酸-二胺平衡，該方法包含：

a)創建特徵值之拉曼光譜預測模型，其藉由以下進行：

i) 獲取一系列聚醯胺前體溶液之拉曼光譜，該等聚醯胺前體溶液具有二酸:二胺之不同已知莫耳比；

ii) 對已知莫耳比與所獲取之拉曼光譜之間的關係建模；

b)將(a)(ii)之模型應用於觀測到的聚醯胺前體溶液之拉曼光譜，該聚醯胺前體溶液中二酸:二胺平衡未知；及

c)確定溶液(b)之二酸:二胺平衡。

本發明製程控制方法可包含將步驟(c)中確定之二酸:二胺平衡與設定點進行比較，且可進一步包含回應所確定的二酸:二胺平衡與設定點之比較而調節至少一個製程變數。

聚醯胺前體溶液可包含二羧酸、二胺及水。二羧酸可為己二酸，且二胺可為己二胺。

本發明進一步揭示一種製備耐綸-6,6之製程，其包括將聚醯胺前體溶液饋入分批、半分批或連續聚合器。該製程可藉由調節以下各項中之一或多者來控制：二羧酸或富含二羧酸之進料流之流動速率、二胺或富含二胺之進料流之流動速率、滯留時間及添加劑流動速率。

二胺及二羧酸之鹽的熱聚縮合係藉由聚合(亦稱為聚醯胺化)生產聚醯胺最重要之方法中之一者。二胺及二羧酸組分首先在可有效地形成酸-鹼中和鹽之條件下反應，且鹽隨後經受聚縮合條件以製備聚醯胺。在一些情況下，聚醯胺可經由胺基羧酸、胺基腈或內醯胺之聚合來產生。

聚醯胺化或聚合製程可包括諸如以下之步驟：鹽衝擊步驟，其中使用恰當單體平衡製備聚醯胺(例如耐綸6,6)鹽溶液；蒸發步驟，其中來自鹽溶液中之一些水蒸發；高壓釜製程，其中鹽溶液置於加熱及壓力下以聚醯胺化；及擠出/剪切步驟，其中形成實質上最終聚合原材料。亦可包括一般為熟習此項技術者瞭解之其他步驟。

本發明揭示一種使用拉曼光譜法與化學計量學建模組合之方法，其用於在用於製備耐綸之縮聚製程之進料中量測及/或控制鹽平衡。

化學計量學分析之應用涉及校準。校準模型可經開發且用於預測基於化學系統量測特性之所關注的特性，諸如壓力、流、溫度、紅外、拉

曼、NMR波譜及質譜。實例包括開發與對分析物濃度之多波長光譜反應相關的多變量模型。製程涉及校準資料，其藉由從多個參考樣品收集資料獲得，包括各樣品之分析物濃度及鹽單體平衡及該樣品相對應的光譜。多變量校準技術，諸如部分最小平方回歸或主組分回歸，可用於建構將多變量反應與分析物濃度關聯之數學模型。此種模型可用於預測新(未知)樣品之濃度。

本發明係關於應用化學計量學建模及拉曼光譜之分析作為線上分析及控制鹽組合物之方法。有利地，拉曼光譜具有對溫度或濕度波動相對極低之靈敏度且因此提供更根本上穩定的信號。對溫度及濃度降低之靈敏度引起較不複雜的部署組態。

可在提供與pH量測相比較簡單之部署情境之製程條件下收集拉曼光譜。對濕度及溫度之較低靈敏度提供與使用NIR建模相比較少雜訊及錯誤源。充分穩定性使得能夠使用不含在平衡點與生產之間的大型緩衝儲存之設備組態。

藉由將目前先進技術探針與高品質光譜學儀器及化學計量學建模組合，獲得可提供具有控制單體平衡之適當精確度之快速且準確反饋之系統。速度、精確度及穩健性能夠實現較低成本且可減少或消除經平衡鹽溶液之儲存之經考慮的製程設計。

藉由改變系統組成及收集光譜，繼之以對所收集樣品之分析及對光譜之分析開發用於特定系統之化學計量學模型。隨後藉由分析輸入光譜且獲得溶液結束平衡之估計動態使用所得模型。

各種可商購的數學分析套裝軟體很好地於開發由不同溶液產生的光譜與特定濃度、溫度及溶適合液總濃度之間的關係之數學模型。

用於化學計量學分析及建模之可商購的套裝軟體之非限制性實例可包括：Simca [Sartorius Stedim Biotech；http://umetrics.com/products/simca]、PLS Toolbox或Solo [Eigenvector；http://www.eigenvector.com]、The Unscrambler X [Camo Software；http://www.camo.com/rt/Resources/chemometrics.html]、GRAMS [ThermoFisher；https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/INF-15000]、Horizon [ABB；http://new.abb.com/products/measurement-products/analytical/ ft-ir-and-ft-nir-software/horizon-mb-qa-software]、PLSplus IQ [Adept Scientific；http://www.adeptscience.co.uk/products/lab/gramsai/plsplus-iq-spectroscopy-chemometrics-toolbox.html]及其類似者。此等套裝軟體中之任一者可直接接收光譜反應，諸如在實例1中獲得之拉曼光譜，且提供過濾、標準化、衍生或其他修改以支持建模及基礎特徵之估計值的產生。

可替代地，來自以上化學計量學建模之經處理的資料檔案可經導出用於藉由其他技術分析。此方法之一個實例可以係在一般多變值分析內使用光譜反應之任何特定範圍的峰高度或峰面積，諸如由在實例3中使用MiniTab分析所例示。數個套裝軟體可商購以進行此類分析。

用於拉曼光譜法量測之儀器探針可插入至流管線中、支流中、主要製程容器、轉移或量測容器中或任何其他適當製程點中。可替代地將拉曼探針定位於實驗室取樣點中。探針位置之選擇必須適於所採用之特定製程設計及控制流程。

在如在實例4中所描述且在圖6中示意性地表示的一實施例中，用於拉曼光譜法量測之儀器探針可插入至富含酸之溶液的流管線中。在如在實例5中所描述且在圖7中示意性地表示之另一實施例中，用於拉曼光譜法量測之儀器探針可插入至來自鹽平衡製程容器之輸出流管線中。在如在實例

6中所描述且在圖8中示意性地表示之又一實施例中，用於拉曼光譜法量測之儀器探針可插入於來自酸稀釋製程容器之輸出流管線中。在如在實例7中所描述且在圖9中示意性地表示之一實施例中，用於拉曼光譜法量測之儀器探針可浸沒於鹽溶液供應容器之內含物中。熟習製程控制領域者應瞭解應用可涉及此等中之任一者，單獨地或在連同與製程控制結構整合之其他製程控制儀器及裝置一起的組合中。

適合的鹽溶液包括聚醯胺之水性前體，其可裝入分批或連續聚合器以進行縮合反應來製備耐綸。此類前體之列表為此項技術中所熟知，且可包括適於製造耐綸6,6、耐綸6,12、耐綸6,10、耐綸4,6等及其任何共聚物或摻合物之彼等。包含聚合物添加劑將不背離設想實施例。

根據所需實施例需要，拉曼探針固定在適當製程位置中。照射雷射自光譜儀經由通過探針且進入製程流體之光纖電纜傳輸。探針之透鏡亦收集散射光。隨後過濾散射光使得僅包括拉曼散射光。隨後分割此散射光使得其可處理成散射光強度隨波長而變之光譜。使用諸如熟習此項技術者熟悉之光譜處理軟體利用電腦處理此等資料。根據需要可將多個單獨的光譜共添加至單一複合光譜以達成所需解析度，共添加光譜之數目取決於實施例、組態、儀器及所需解析度。共添加光譜之數目確定取樣速率之週期性。使用部分最小平方[或PLS]化學計量學模型分析此等拉曼光譜以獲得實時鹽單體平衡之連續估計值。隨後此單體平衡估計值可用於藉由精確計量二胺及/或二酸流對鹽之單體平衡自目標至製程之任何偏差進行校正。

雙單體聚醯胺係衍生自二羧酸與二胺縮聚之彼等聚醯胺。舉例而言，通常聚合己二酸與己二胺以形成耐綸6,6。通常由含有超過兩個單體之水溶液或水溶液摻合物製備共聚醯胺。

二羧酸組分宜為至少一種分子式(I)：$HO_2C-R^1-CO_2H$之二羧酸；其中R^1表示二價脂族、環脂族或芳族基團或共價鍵。R^1宜包含2至20個碳原子、較佳2至12個碳原子、更佳2至10個碳原子。R^1可為包含2至12個碳原子、或2至10個碳原子、例如2、4、6或8個碳原子之直鏈或分支鏈、較佳直鏈伸烷基、未經取代之伸苯基或未經取代之伸環己基。視情況，R^1可含有一或多個醚基。較佳地，R^1為包含2至12個碳原子、或2至10個碳原子、例如2、4、6或8個碳原子之伸烷基、更佳直鏈伸烷基。

適合的二酸之實例包括草酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、庚二酸、己烷-1,6-二酸(己二酸)、辛烷-1,8-二酸(辛二酸)、壬二酸、癸烷-1,10-二酸(癸二酸)、十一烷二酸、十二烷-1,12-二酸、馬來酸、戊烯二酸、愈傷酸、黏康酸、1,2-環己烷二羧酸、1,3-環己烷二羧酸、1,4-環己烷二羧酸、1,2-或1,3-亞苯基二乙酸、1,2-或1,3-環己烷二乙酸、苯-1,2-二甲酸(鄰苯二甲酸)、苯-1,3-二甲酸(間苯二甲酸)、苯-1,4-二甲酸(對苯二甲酸)、4,4'-氧基雙(苯甲酸)、4,4-二苯基酮二羧酸、2,6-萘二羧酸、對三級丁基間苯二甲酸及2,5-呋喃二甲酸及其混合物。較佳之二羧酸為己二酸。此等二酸可以粉末形式、熔融形式、以濾餅之形式、以漿料之形式或以水溶液之形式供應。此等二酸可以具有低雜質含量之純淨形式供應或其可以與其他二酸或單體之摻合比率形式供應。

二胺組分宜為至少一種式(II)：$H_2N-R^2-NH_2$之二胺；其中R^2表示二價脂族、環脂族或芳族基團。R^2宜包含2至20個碳原子、較佳4至12個碳原子、更佳4至10個碳原子。R^2可為包含4至12個碳原子、例如4至10個碳原子、例如4、6或8個碳原子之直鏈或分支鏈、較佳直鏈伸烷基、未經取代之伸苯基或未經取代之伸環己基。視情況，R^2可含有一或多個醚基。較

佳地，R^2為包含4至12個碳原子、或4至10個碳原子、例如2、4、6或8個碳原子之伸烷基、更佳直鏈伸烷基。

適合的二胺之實例包括乙醇二胺、三亞甲基二胺、丁二胺(腐胺(putrescine))、戊二胺(屍胺)、己二胺、2-甲基戊二胺、庚二胺、2-甲基己二胺、3-甲基己二胺、2,2-二甲基戊二胺、辛二胺、2,5-二甲基己二胺、壬二胺、2,2,4-及2,4,4-三甲基己二胺、癸二胺、5-甲基壬烷二胺、異佛爾酮二胺、十一亞甲基二胺、十二亞甲基二胺、2,2,7,7-四甲基辛二胺、雙(對胺基環己基)甲烷、雙(胺基甲基)降冰片烷、視情況經一或多種C1至C4烷基取代之C2-C16脂族二胺、脂族聚醚二胺及呋喃二胺諸如2,5-雙(胺基甲基)呋喃、二甲苯二胺及其混合物。己二胺為較佳之二胺。其通常含有一部分水以改良操作態樣但其可以無水形式供應。其亦可以更稀釋之形式供應至製程以提高計量準確度。

除此等二官能性單體以外，有時包括其他單體係適用的。此等單體可包括單官能性羧酸，諸如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、苯甲酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一烷酸、月桂酸、肉豆蔻酸、肉豆蔻油酸、棕櫚酸、棕櫚油酸、十六碳烯酸、硬脂酸、油酸、反油酸、異油酸、亞麻油酸、芥子酸及其類似物。此等單體亦可包括內醯胺，諸如α-乙內醯胺、α-丙內醯胺、β-丙內醯胺、γ-丁內醯胺、δ-戊內醯胺、γ-戊內醯胺、己內醯胺及其類似物。此等單體亦可包括內酯，諸如α-乙內酯、α-丙內酯、β-丙內酯、γ-丁內酯、δ-戊內酯、γ-戊內酯、己內酯及其類似物。此等單體可包括雙官能性醇，諸如單乙二醇、二乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、二丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,2-戊二醇、1,5-戊二醇、乙基己二醇、對薄荷烷-3,8-二醇、2-甲基-2,4-

戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇及其類似物。單體可包括具有一個羧酸官能基及一個胺官能基之彼等單體，諸如6-胺基己酸、5-胺基戊酸、7-胺基庚酸及其類似物。可使用具有較高官能度之分子，諸如甘油、三羥甲基丙烷、三乙醇胺及其類似物。此等單體亦可為適合的羥胺，諸如乙醇胺、二乙醇胺、3-胺基-1-丙醇、1-胺基-2-丙醇、4-胺基-1-丁醇、3-胺基-1-丁醇、2-胺基-1-丁醇、4-胺基-2-丁醇、戊醇胺、己醇胺及其類似物。應瞭解，在不背離本發明之情況下，前體溶液可包括此等單體中之任一者。

適合的聚合物之實例可包括但不限於AABB型聚醯胺(耐綸)樹脂，諸如PA22、PA46、PA66、PA77、PA610、PA612、PA1010、PA1212等。在聚合物行業中，術語「聚醯胺」可與「耐綸」互換使用，兩者對於聚合物科學技術人員具有相同的含義。舉例而言，聚醯胺6 (PA6)亦稱為耐綸6 (N6)。同樣，聚醯胺66 (PA66)亦稱為耐綸66或耐綸-6,6 (N66)。

適合的聚醯胺之實例包括但不限於聚四亞甲基己二醯胺(PA46)、聚六亞甲基己二醯胺(PA66)、聚六亞甲基十二醯胺(PA612)及其任何組合。其他實例可包括但不限於非晶形及半芳族共聚醯胺，諸如聚六亞甲基對苯二甲醯胺(稱為「6T」)、聚六亞甲基間苯二甲醯胺(稱為「6I」)、2-甲基-1,5-五亞甲基對苯二甲醯胺(稱為「MPMD-T」或「DT」)、2-甲基-1,5-五亞甲基間苯二甲醯胺(稱為「MPMD-I」或「DI」)及其組合，諸如「66/6T」、「66/6I」、「6I/6T」、「DT/DI」、「66/DT/DI」等。

應瞭解由二胺及二酸生產聚醯胺之概念亦涵蓋其他適合的共聚單體，諸如胺基酸或內醯胺之概念。胺基酸之實例可包括以下而不限制範疇：6-胺基己酸；7-胺基庚酸；11-胺基十一酸；12-胺基十二酸。內醯胺

之實例可包括以下而不限制本發明之範疇：己內醯胺、庚內醯胺；月桂基內醯胺。用於本發明製程之適合之進料可包括二胺、二酸、胺基酸及內醯胺之混合物，且可包含單官能單體以及多官能單體。

實例

實例1：使用拉曼光譜之PLS模型開發

構造一公升夾套反應器，其具有適於大致在攪拌器高度或在約300 mL填充線處固定1/2"直徑探針之側孔。用適當製程配件將1/2"直徑MarqMetrix Performance球形探針(可自MarqMetrix Inc., Seattle, Washington購得)固定在適當位置。此探針經由5公尺光纜線連接至HyperFlux PRO Plus拉曼光譜學儀器(可自Tornado Spectral Systems, Toronto, Ontario購得)。此HyperFlux PRO採用具有495 mW功率之785 nm雷射。所收集之各光譜檔案係25個收集自750毫秒曝露光譜之共添加。

藉由謹慎地稱重根據表1展示之組分且在攪拌下加熱系統至約75℃來製備初始溶液。所使用之己二胺(HMD)含有20%水(表資料解釋此)。使用高精度分析天平稱量組分，且根據重力資料計算單體含量。在表1中，單體平衡之特徵在於代表端差值之「DE」，其藉由自羧酸基之毫當量減去胺基之毫當量且用溶液中總固體重量對此差值標準化來計算。可以其他方法，諸如利用直接滴定或藉由經校準之pH測試來評估單體平衡。在表1內使用重力方法。

對各組成收集多個光譜。在收集光譜之後，藉由在較多己二酸(AA)或80%己二胺(HMD)中謹慎地稱重使溶液改性，且在各步驟添加水以維持濃度。

表1

	總固體	**AA**	**HMD**	**DE**	**平均**
步驟	[wt %]	[wt %]	[wt %]	[meq/kg]	溫度[℃]
1	57.00	31.7225	25.2775	-16.08	75.4
2	57.00	31.7300	25.2696	-11.86	74.8
3	57.00	31.7331	25.2650	-9.74	74.8
4	57.00	31.7366	25.2605	-7.53	74.8
5	57.00	31.7471	25.2507	-2.07	74.9
6	57.00	31.7887	25.2113	19.83	74.9
7	57.00	31.6817	25.3224	-39.39	75.1
8	57.01	31.6992	25.3066	-30.43	74.9
9	57.01	31.7162	25.2918	-21.87	74.8
10	57.01	31.7322	25.2756	-13.17	74.8
11	57.01	31.7460	25.2640	-6.35	74.8
12	57.01	31.7589	25.2506	0.81	74.8

圖1係己二酸及HMD溶液之拉曼光譜重疊圖之圖像。圖1中，X軸係以cm^{-1}為單位之光譜波長且Y軸係其相對應的量測強度。圖1資料確認存在數個波長範圍，其中光譜不同，例如在波長區域800-900 cm^{-1}、約1400 cm^{-1}、1500 cm^{-1}、約1750 cm^{-1}。

圖2係根據表1組成之量測之拉曼光譜的圖像。與對於單獨單體獲得之圖1光譜相比，很清楚圖2光譜顯示不同特徵。與圖1相比，大部分的峰缺失，一些其他峰出現，且圖2中光譜內相對峰高亦移位。

最常公開之拉曼研究發現在特定波長下之獨特差異，其能夠實現相對強度之簡單模型以對特性表徵。然而，此方法不可能用於圖2資料，因為對於應用相對強度之簡單模型而言，對表2組成量測之拉曼光譜在特定波長下不顯示獨特差異。圖2資料未展現在任何特定波長下之明顯差異。

出乎意料地且令人驚訝地發現在對圖2拉曼光譜資料應用部分最小平方(PLS)分析後，即在PLS模型內出現具有獨特差異之數個波長範圍。

在收集所有光譜之後，使用SimcaP [可自MKS Data Analytics Systems of Malmo, Sweden購得]對其分析。此引起四組分PLS模型之發展，其具有極佳預測性能，如由約0.988之R平方值表示。

下表2係自對圖2資料之拉曼光譜分析獲得之PLS模型結果之概述。

表2

組分0	R2X 百分比	R2X(累積)	特徵值	R2Y	R2Y(累積)	Q2	限制	Q2(累積)
1	0.116	0.116	15.6	0.756	0.756	0.714	0	0.714
2	0.196	0.312	26.2	0.198	0.954	0.795	0	0.941
3	0.134	0.446	17.9	0.0229	0.977	0.465	0	0.969
4	0.03...	0.479	4.55	0.0167	0.993	0.615	0	0.988

圖3係預測圖2資料之DE之PLS模型的圖像。在圖3中，X軸係對表1組成之PLS模型預測DE值且Y軸係其根據重力方法相對應的DE值。對於各DE值，一組多點資料代表以極佳再現性收集且分析之多個拉曼光譜。通過圖3資料點之線[未圖示]之R平方值為約0.988，表明極佳模型可預測性。因此，圖3顯示在用於開發PLS模型之光譜的子組上PLS模型之描述能力。

因此，實例1展現拉曼光譜法量測之實際用途，其用於達成穩健製程控制以在聚醯胺化步驟之前達成恰當單體平衡。

實例2：對實驗室分析組成之PLS模型可預測性

將根據實例1方法之模型方法應用於預測製程樣品，該等製程樣品在操作期間收集且使用實驗室規模pH/滴定分析離線分析。

圖4係使用根據表1之十二點組成資料開發之PLS模型在由實驗室分析確定之DE[在X軸上展示]與預測DE值[在Y軸上展示]之間的檢驗曲線。在圖4中，實線連接平方資料點且點線為其相對應的線性擬合，斜率約為

0.994。根據資料匹配之品質，很清楚實例1模型方法獲得極佳可預測性，且因此可為用於在聚合期間對單體平衡建構穩健製程控制之有用的技術。因此，圖4顯示根據實例1光譜資料開發之PLS模型如何對此實例之製程樣品起作用。

實例3：使用拉曼光譜之替代統計模型開發

使用對於表1組成之實例1光譜資料，以下六個特定範圍在PLS建模內標識為重要且經選擇用於有意義的分析：

範圍1 [R1]：1639-1762 cm^{-1}

範圍2 [R2]：2825-2901 cm^{-1}

範圍3 [R3]：1088-1125 cm^{-1}

範圍4 [R4]：895-914 cm^{-1}

範圍5 [R5]：961-985 cm^{-1}

範圍6 [R6]：825-836 cm^{-1}

對於各範圍，對對應於圖2中六個波長範圍之強度進行積分。隨後在多變值統計分析[MiniTab統計套裝軟體]內使用各範圍之積分。此分析產生用於預測DE值之以下多變值模型：

$$DE = -32845 + 1765\,[R1] - 4.51\,[R2] - 125.9\,[R3] + 1095\,[R4] - 94\,[R5] - 379\,[R6] - 30.2\,[R1]^2 - 16.8\,[R4]^2$$

圖5係使用此實例之替代建模方法之分析可預測性的圖像。在圖5中，在X軸上繪製藉由重量分析確定之表1資料的DE值，且在Y軸上繪製根據以上多變值模型等式之預測DE值。圖5中所示之點線獲得0.941的R平方值且展現以上多變值模型之相當良好的可預測性。對於圖5中各X軸數據點，多點資料集代表資料之再現性。

因此，實例3展示拉曼光譜法量測之實際用途，其用於達成穩健製程控制以在聚醯胺化步驟之前達成恰當單體平衡。

實例4：對進料混合物之前饋製程控制

在此實例中，將實例1之PLS模型預測DE之方法應用於在前饋製程控制流程中確定單體平衡，亦即DE值。圖6係此類前饋控制配置之示意圖。

如圖6中所示，示意性地展示流管線11，其承載含有以重量計約58%總固體之富含酸之進料混合物A[以莫耳計約2.43:1 AA:HMD]、去礦物質水B及額外HMD。進料混合物穿過線內靜態混合裝置12。將拉曼光譜法探針13插入至靜態混合裝置12下游之流管線11中。流動進料混合物之拉曼光譜在拉曼光譜儀裝置14中量測且使用根據實例1之四組分PLS分析藉由電腦15分析。

預測DE之PLS模型提供經分析進料之單體平衡或DE值預測。顯示為圖6中散列線之所得信號以前饋方式整合以通過閥調供應管線16對後續添加之40 wt% HMD水溶液C進行計量(如藉由流量計17)及控制以達成所需單體平衡。具有所需單體平衡[DE值]之進料向前饋送至下游聚合製程。

靜態混合裝置12係視情況選用的。必要時可視情況經由攪拌容器或通過泵實現混合操作。在一些製程設計內可發現組分互混性及內部流紊流足以使得不需要額外混合。

實例5：鹽平衡容器之反饋製程控制

在此實例中，將實例1之PLS模型預測DE之方法應用於在反饋製程控制流程中確定單體平衡，亦即DE值。圖7係此類反饋控制配置之示意圖。

如在圖7中示意性地展示，具有擋板及通風口V的鹽平衡製程容器111用於在饋入下游聚合製程之前達成恰當單體平衡。可藉由如圖7中所示之

電動攪拌器112、外部泵循環迴路113或兩者之組合來達成在鹽平衡容器中之混合。循環迴路113中之熱交換裝置114提供對平衡鹽之容器內含物之必要溫度監測/控制。鹽平衡容器111接收含有約58 wt%總固體之富含酸之進料A[以莫耳計約2.43:1 AA:HMD]、去礦物質[DM]水B及額外HMD。頃發現可在不背離本發明之情況下使用對製程設計者而言適宜的任何二酸:二胺莫耳比，只要HMD流在可控制範圍內即可，且此類考量為此項技術中所熟知。類似地，可在不背離本發明之情況下，適宜地使用富含酸之進料的其他濃度。鹽平衡容器係在保持在頂部空間中之惰性[氮氣N2]層下運作。

如圖7中所示，拉曼光譜法探針115安裝於鹽平衡容器111之輸出管線116中。流動輸出管線混合物之拉曼光譜藉由光譜儀裝置117量測且使用根據實例1或實例2之四組分PLS分析藉由電腦118分析。

預測DE之PLS模型為經分析混合物提供單體平衡之估計值或DE值預測。經顯示為圖7中散列線之所得信號以反饋方式整合至儀錶且對經由入口管線119將40 wt% HMD水溶液C添加至循環迴路113之泵121進行控制。藉此使用圖7中所示之反饋控制流程監測且調節鹽平衡容器內含物之單體平衡[或DE值]。具有所需單體平衡之輸出管線進料混合物被引入下游製程。

儘管未展示，四組分PLS分析信號可以反饋模式用於鹽平衡容器之單體進料控制中之一者或兩者。其亦可以前饋模式組合於如實例4中所描述之微調二胺系統。亦可應用兩者之組合以保持整個製程穩定。可替代地，可使用信號來控制富含酸之進料進入容器的流動速率。

亦發現可藉由併入二次儀器[在圖7中未展示]改良HMD控制迴路之調

節。此等儀器可包括在鹽進料上或在鹽輸出管線上之流量計、在鹽平衡容器上之液位儀器L、閥作用指示器或其他總成內儀器。此類對調節之改進並不表示對在鹽平衡容器內在單體平衡之控制迴路上使用拉曼儀器之此實例的背離。

亦發現鹽平衡容器之流連接的配置對使用拉曼儀器來控制單體平衡之原理而言係非限制性的。舉例而言，在圖7中，在連接至酸溶解容器之前將單一HMD進料與DM水之進料組合。在不背離本發明之情況下，此等可分開地直接連接至容器。在不背離此實例之情況下，亦可施加多於一種HMD進料。舉例而言，可藉由拉曼儀器反饋控制一或多種純或稀釋HMD之微調進料且一或多種粗HMD進料可有所變化以保持微調進料在其控制範圍之最佳部分中。在不背離此實例之情況下，拉曼探針自身亦可佈置於獨立支流、旁路、再循環樣品釜或其他配置中。

亦發現鹽平衡槽內混合系統之設計對使用拉曼儀器來控制單體平衡之原理而言係非限制性的。可使用不同攪拌器設計。可使用不同擋扳設計及配置。可使用噴射混合器來補充或替代機械混合器。可使用不同容器比例[L/D或縱橫比]。多種變化形式為此項技術中所熟知。需要拉曼信號基於鹽平衡容器內含物之代表性樣品，因此良好混合係所需的，但在不背離本發明之情況下，可改變如何達成混合之細節。

實例6：酸溶解容器之反饋製程控制

在此實例中，將實例1之PLS模型預測DE之方法應用於在反饋製程控制流程中確定單體平衡，亦即DE值。圖8係此類反饋控制配置之示意圖。

如在圖8中示意性地展示，具有擋板及通風口V的酸溶解過程容器211用於在饋入下游聚合製程之前達成恰當單體平衡。可藉由電動攪拌器

212、外部泵循環迴路213或如圖8中所示兩者之組合來達成酸溶解容器211中之混合。在循環迴路213中之熱交換裝置214提供對酸溶解容器內含物之必要溫度監測/控制。酸溶解容器211經由螺旋式輸送機215接收固體己二酸[AA]進料且經由管線216接收去礦物質水B及HMD。酸溶解容器211可視情況在保持在頂部空間之惰性氮氣層(諸如氮氣)下運作或對於一些組成其可在環境條件下運作。

如圖8中所示，拉曼光譜法探針217安裝於循環迴路213中。循環進料混合物之拉曼光譜在光譜儀裝置218中量測且使用根據實例1或實例2之四組分PLS分析藉由電腦219分析。

預測DE之PLS模型為經分析混合物提供單體平衡之估計值或DE值預測。顯示為圖8中散列線之所得信號以反饋方式整合至儀錶且控制二胺進給速率[在圖8中展示]，或其可視情況用於改變酸進料機[在圖8中未展示]之螺桿速度，或其可視情況嚴格地用於下游流動控制之資料採集及組成估計。具有所需單體平衡之輸出管線進料混合物放入下游製程。

亦發現可藉由併入二次儀器[在圖8中未展示]改良HMD控制迴路之調節。此等可包括對來自螺旋進料器或鹽輸出管線上之流量計或混合槽上之液位儀器L或總成內其他儀器之AA進料速率取平均值。對調節之此類改進不表示對在酸溶解容器內在單體平衡控制迴路中使用拉曼儀器之此實例的背離。

亦發現酸溶解容器之流連接的配置對使用拉曼儀器用於控制單體平衡之原理而言係非限制性的。舉例而言，在圖8中在連接至酸溶解容器之前單一HMD進料與DM水之進料組合。在不背離此實例之情況下，此等可分開地直接連接至容器。在不背離此實例之情況下，亦可施加多於一種

HMD進料。舉例而言，可藉由拉曼儀器反饋控制一或多種純或稀釋HMD之微調進料且一或多種粗HMD進料可變化以保持微調進料在其控制範圍之最佳部分中。亦可在圍繞容器之其他點進行水與HMD進料之連接以便再循環泵之抽吸，或在熱交換器迴路或另一旁路迴路中或在容器中液位以下進行連接。流配置之此類通常已知之變化形式係為了製程設計者之方便且不表示對此實例之背離。

亦發現酸溶解槽內混合系統之設計對使用拉曼儀器用於控制單體平衡之原理而言係非限制性的。可使用不同攪拌器設計。可使用不同擋扳設計及佈置。可使用噴射混合器。可使用不同容器比例[L/D或縱橫比]。多種變化形式為此項技術中所熟知。需要拉曼信號基於酸溶解容器內含物之代表性樣品，因此良好混合係所需的，但在不背離此實例之情況下，可改變如何達成混合之細節。

實例7：鹽溶液供應容器之線上製程控制

在此實例中，將實例1之PLS模型預測DE之方法應用於確定對向聚合器供應進料之鹽溶液供應容器可作出之二胺調節。圖9係此種製程控制配置之示意圖。

如在圖9中示意性地展示，具有擋板及通風口V的鹽溶液供應容器311用於在饋入下游聚合製程之前對單體平衡進行微調。可藉由如圖9中所示電動攪拌器312來達成鹽溶液供應容器中之混合。來自上游鹽製備製程之鹽溶液進料D饋入鹽溶液供應容器。

如圖9中所示，拉曼光譜法探針313浸沒在鹽溶液供應容器311內部。鹽溶液供應容器內含物之拉曼光譜在光譜儀裝置314中量測且使用根據實例1或實例2之四組分PLS分析藉由電腦315分析。

預測DE之PLS模型為經分析混合物提供即時單體平衡或DE值預測。顯示為圖9中散列線之所得信號經整合以在供應容器[在圖9中展示]中精細調節鹽溶液批料之總二胺裝料，該供應容器保持且控制下游聚合製程所需之最終單體平衡。將供應容器內含物用泵輸送至下游製程。發現使用稀釋HMD而非純HMD作為進料在一些情況下提供控制之改進且其並不表示對此實例之背離。亦發現使用多於一種HMD進料(諸如較大進料用於粗調節且較小進料用於細調節並且其中多個進料可或可不處於相同濃度)提供控制之改進且並不視為對此實例之背離。

用於控制總HMD裝料之儀器選擇亦可變化而不背離此實例。發現若此系統用作以連續或半連續模式對單體平衡微調，其中HMD流動速率經調節(如藉由流量計316)，則圖9之配置係適合的。可替代的，配置可以分批或半分批模式使用，其中使用總HMD裝料。在其中，發現在一些情況下使用天平上之小裝料釜亦為適合之儀器配置。使用鹽裝料之估計值(由鹽進料之流量計總計或經由液位儀器或其他方法獲得)來調節HMD裝料或流動速率。

由於此係具有快速反饋之自動系統，發現對分批調節使用多次HMD注入並不繁瑣且可在微調中有幫助。若使用單一HMD添加或使用HMD添加之多個循環及光譜取樣，則其並非為對此實例之背離。

在裝載至聚合製程期間可以此方式監測鹽溶液供應容器批料。鹽溶液供應容器之複合共添加光譜用於聚合器操作之所需單體平衡。

實例8：使用製程取樣及離線分析之控制

在不存在如實例4至7中描述之使用拉曼光譜分析之本發明線上控制流程的情況下，自取樣點S抽取進料樣品；其位置在圖6、圖7、圖 8或圖9

中之任一者中示意性地展示。在各情況下，需要將收集之進料樣品恰當地調節、處理、輸送至實驗室且離線分析。根據實驗室分析，諸如pH/滴定方法，確定單體平衡。隨後與目標單體平衡之偏差需要對進料流及其他進料裝置之任何必要調節。存在自製程樣品取出之時間與實驗室分析變得可用於控制之時間的數小時時間延遲。從保持穩態下游製程條件的視角來看，在取樣與單體平衡測定之間的此時間滯後並不合乎需要。在此方法中，離線分析不斷地儘力趕上即時製程條件。尤其當製程經過任何步驟變化暫態或不穩定條件時，此變得困難。整體聚醯胺化製程遭受延遲製程調節及偏離目標生產伴隨增加之材料損失的問題。

雖然已特別描述本發明之說明性實施例，但應理解熟習此項技術者將顯而易見且可易於作出各種其他修改，而不背離本發明之精神及範疇。相應地，並不意欲將本文中之申請專利範圍之範疇限於在本文中所闡述之實例及說明書，反之，申請專利範圍應理解為包涵所有存在於本發明中之可獲專利的新穎性之特徵，包括由熟習與本發明有關之技術者處理而作為其等效物之所有特徵。

【符號說明】

11	流管線
12	線內靜態混合裝置/靜態混合裝置
13	拉曼光譜法探針
14	拉曼光譜儀裝置
15	電腦
16	閥調供應管線
17	流量計

111	具有擋板的鹽平衡製程容器/鹽平衡容器
112	電動攪拌器
113	外部泵循環迴路/循環迴路
114	熱交換裝置
115	拉曼光譜法探針
116	輸出管線
117	光譜儀裝置
118	電腦
119	入口管線
121	泵
212	電動攪拌器
213	外部泵循環迴路/循環迴路
214	熱交換裝置
215	螺旋式輸送機
216	管線
217	拉曼光譜法探針
218	光譜儀裝置
219	電腦
311	具有擋板的鹽溶液供應容器
312	電動攪拌器
313	拉曼光譜法探針
314	光譜儀裝置
315	電腦

316	流量計
A	進料混合物
B	去礦物質水
C	40 wt% HMD水溶液
D	鹽溶液進料
L	液位儀器
S	取樣點
V	通風口

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種製程控制方法，其用於量測且控制聚醯胺前體溶液之二酸-二胺平衡，該方法包含：

a)藉由以下步驟創建二酸-二胺平衡之拉曼光譜的預測模型：

i)獲取一系列具有不同已知二酸:二胺莫耳比的聚醯胺前體溶液之拉曼光譜；

ii)對該等已知莫耳比與該等所獲取之拉曼光譜之間的關係建模；

b)將(a)(ii)之模型應用於未知二酸:二胺平衡之聚醯胺前體溶液之觀測到的拉曼光譜；及

c)確定該溶液(b)之二酸:二胺平衡。

【第2項】

如請求項1之製程控制方法，其進一步包含將步驟(c)中確定之該二酸:二胺平衡與設定點進行比較。

【第3項】

如請求項2之製程控制方法，其進一步包含回應於所確定之該二酸:二胺平衡與該設定點之比較而調節至少一個製程變數。

【第4項】

如請求項3之製程控制方法，其中經調節之該製程變數係選自由以下組成之群：二羧酸或富含二羧酸之進料流之流動速率、二胺或富含二胺之進料流之流動速率、滯留時間及添加劑流動速率。

【第5項】

如請求項1至4中任一項之製程控制方法，其中該建模(ii)包含部分最

小平方統計分析。

【第6項】

如請求項1至4中任一項之製程控制方法，其中該聚醯胺前體溶液包含二羧酸、二胺及水。

【第7項】

如請求項1至4中任一項之製程控制方法，其中該二羧酸包含己二酸。

【第8項】

如請求項1至4中任一項之製程控制方法，其中該二胺包含己二胺。

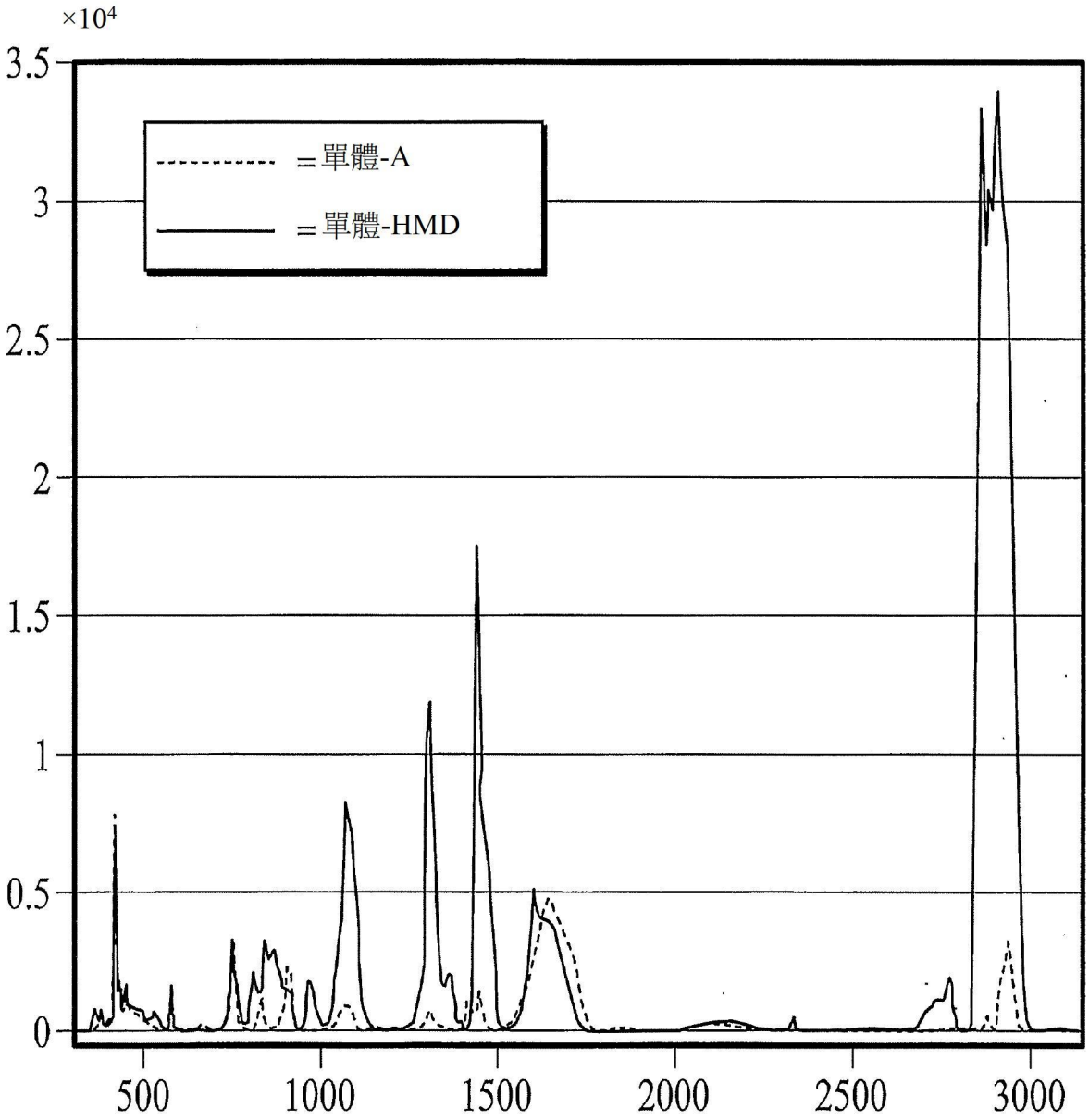
【第9項】

一種製備聚醯胺之方法，其包含如請求項1至8中任一項之製程控制方法。

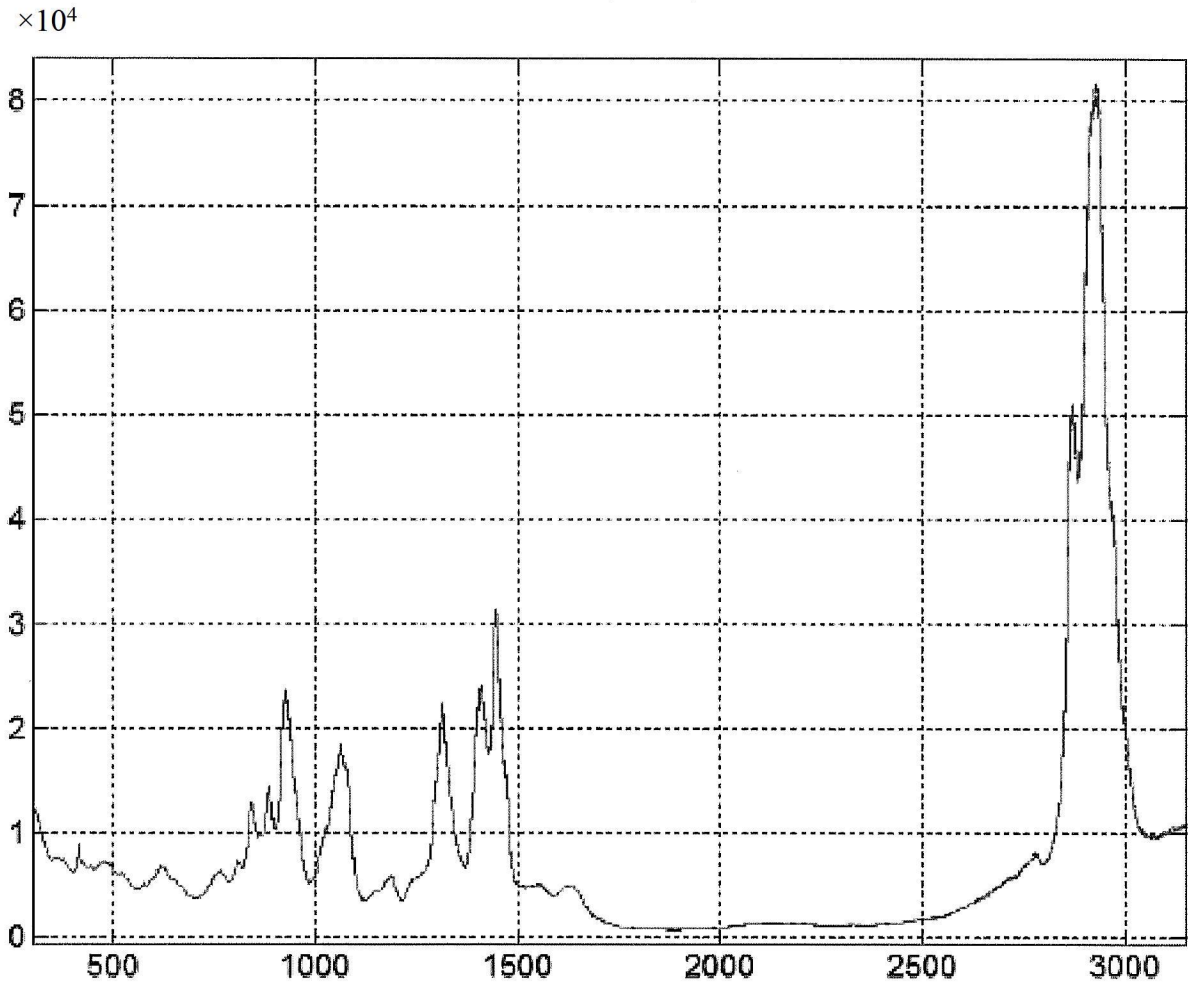
【第10項】

如請求項9之方法，其中該聚醯胺為耐綸6,6。

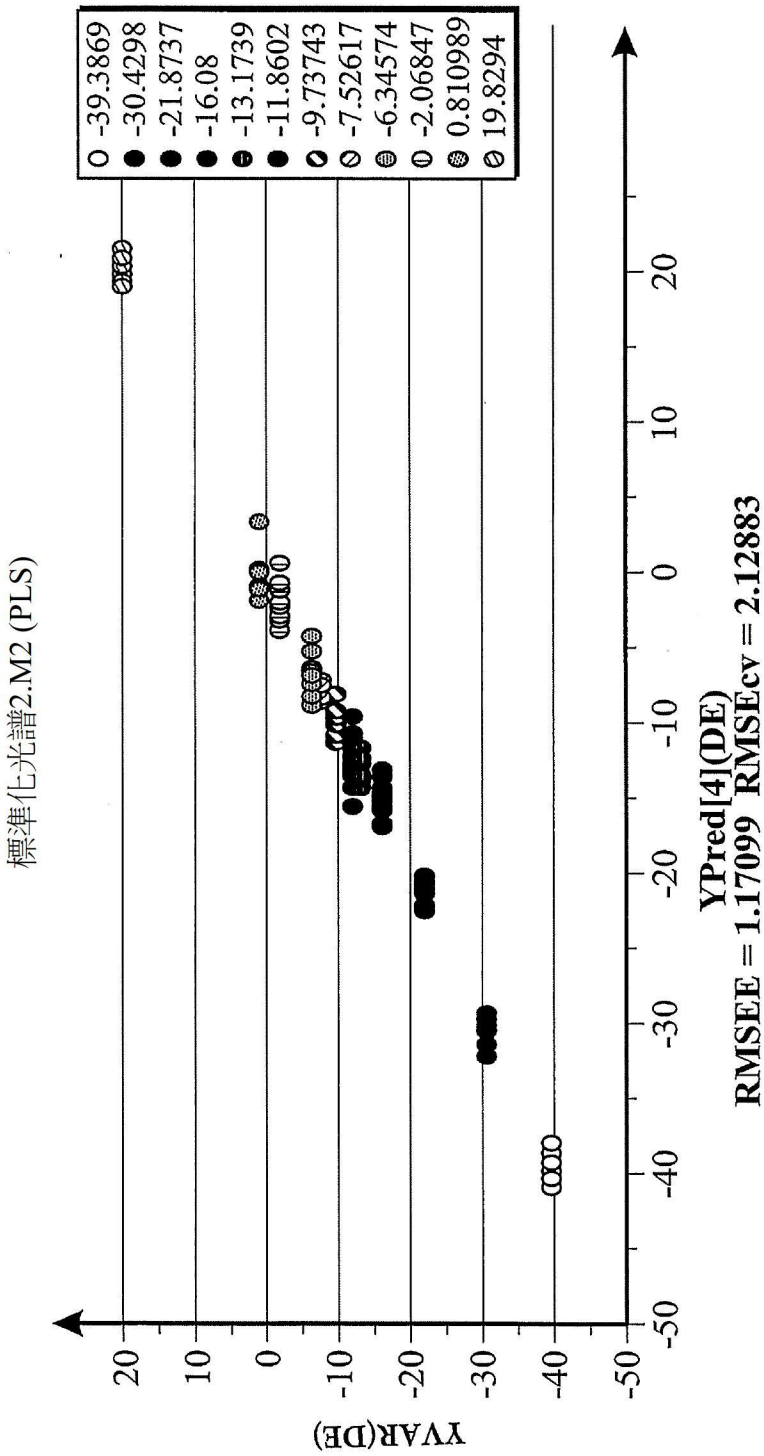
【發明圖式】



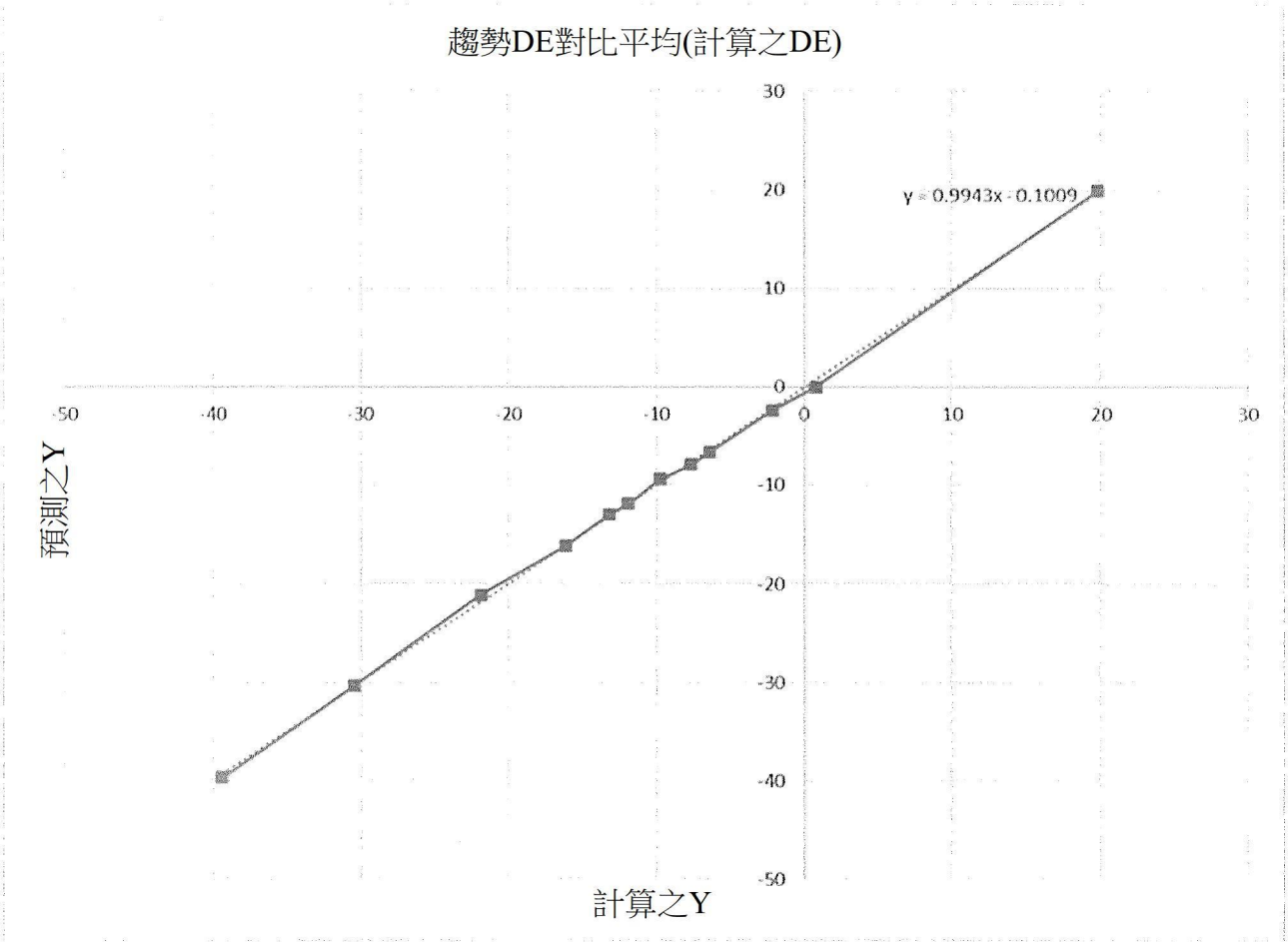
【圖1】



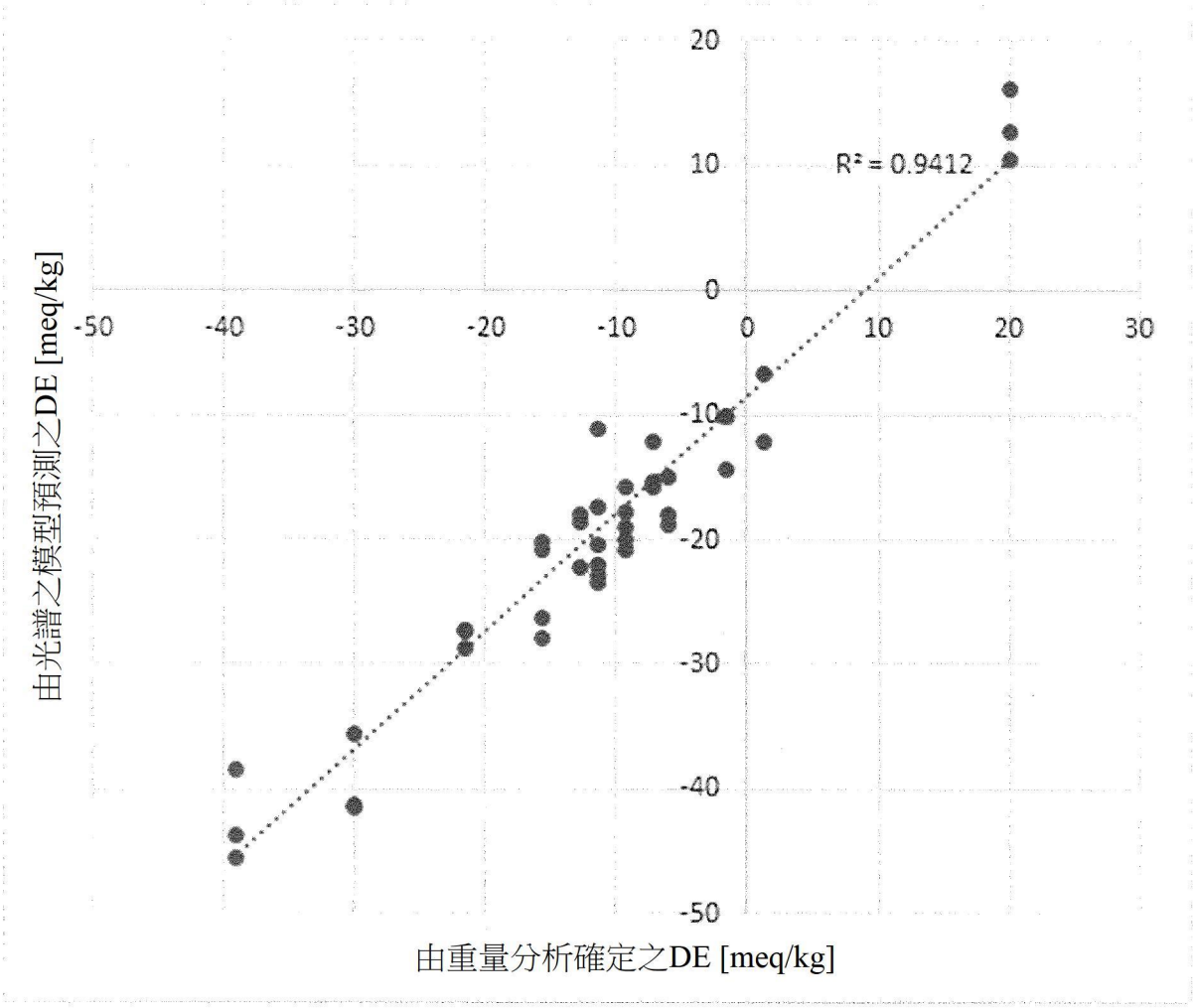
【圖2】


標準化光譜2.M2 (PLS)
YVAR(DE)
YPred[4](DE)
RMSEE = 1.17099 RMSEcv = 2.12883
-39.3869
-30.4298
-21.8737
-16.08
-13.1739
-11.8602
-9.73743
-7.52617
-6.34574
-2.06847
0.810989
19.8294

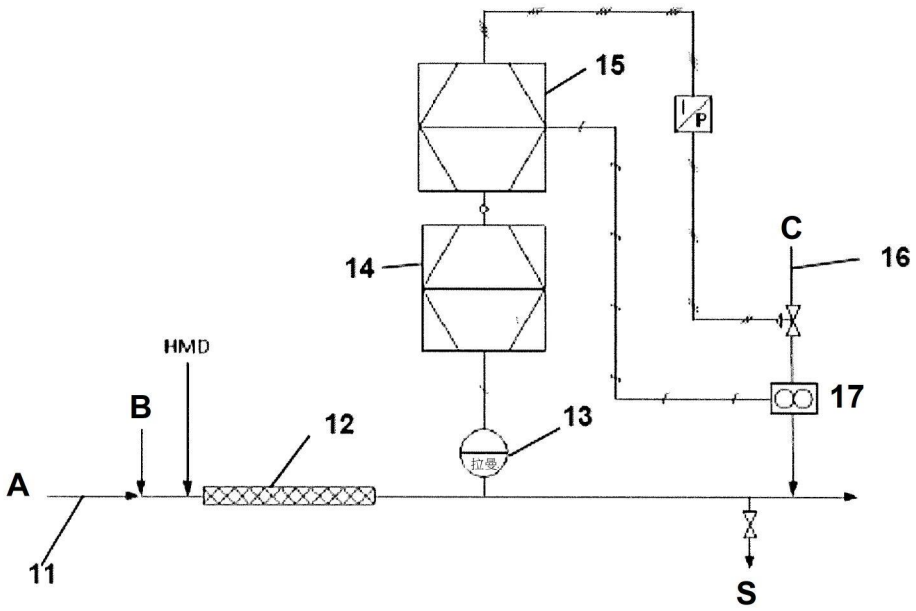
【圖3】


趨勢DE對比平均(計算之DE)
y = 0.9943x - 0.1009
預測之Y
計算之Y
30
20
10
0
-10
-20
-30
-40
-50
-50
-40
-30
-20
-10
0
10
20
30

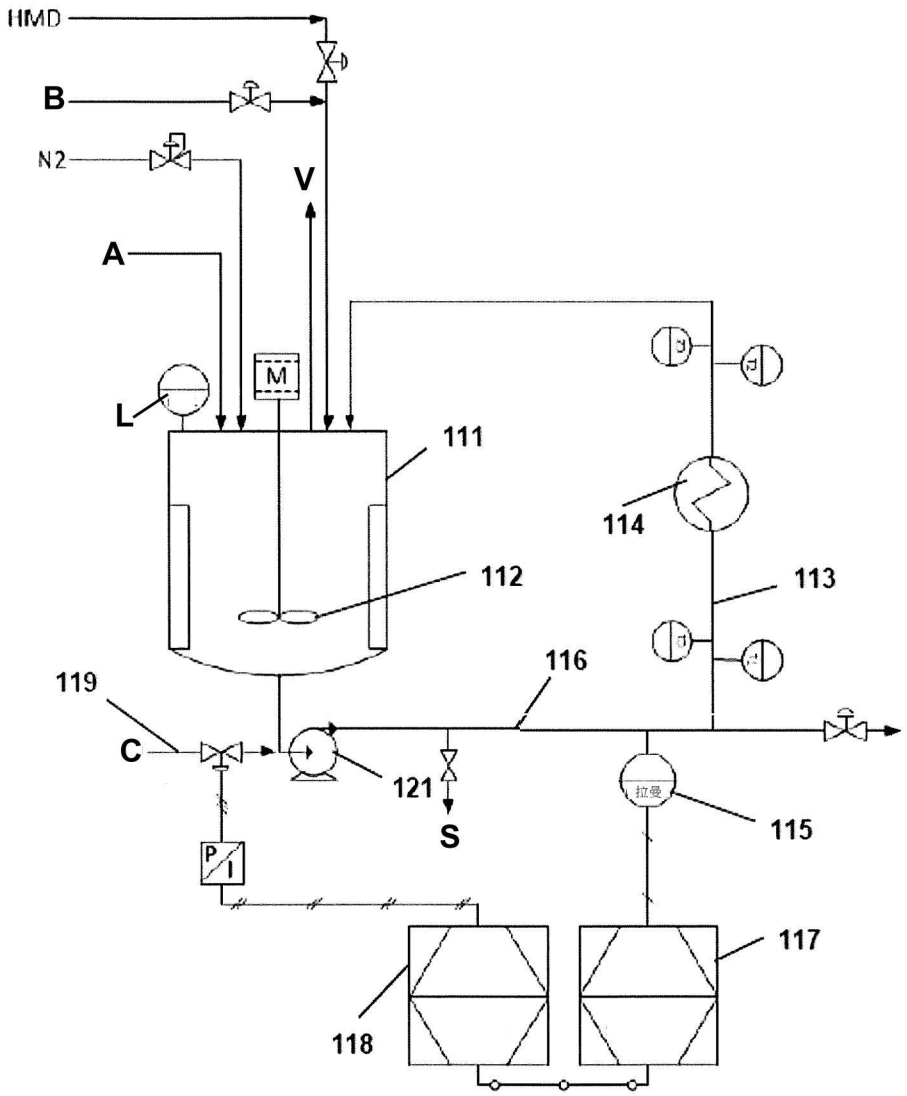
【圖4】


20
10
0
-10
-20
-30
-40
-50
-50
-40
-30
-20
-10
0
10
20
30
R² = 0.9412
由光譜之模型預測之DE [meq/kg]
由重量分析確定之DE [meq/kg]

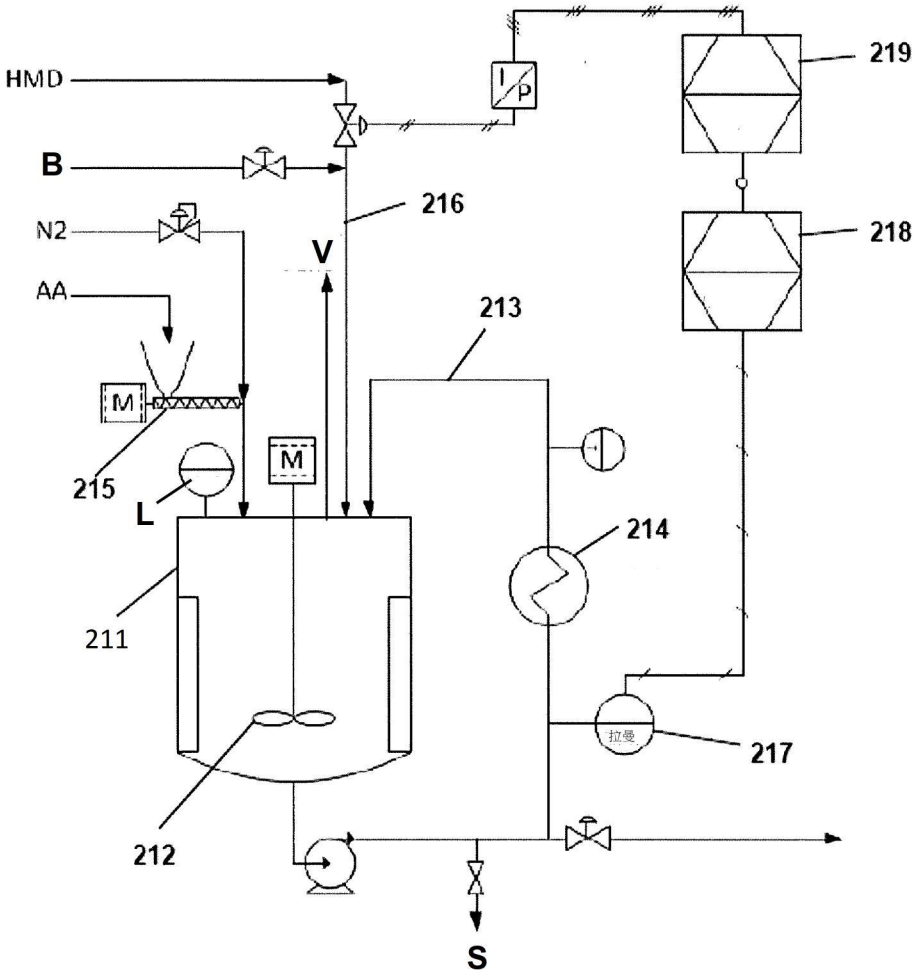
【圖5】



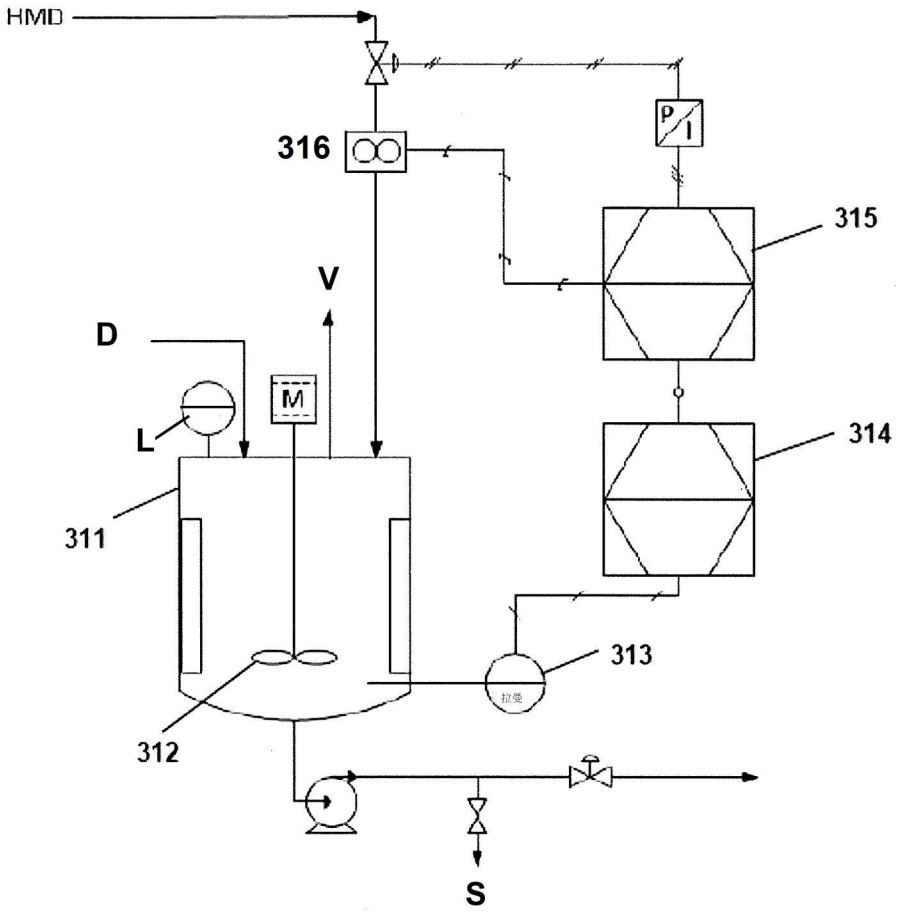
【圖6】



【圖7】



【圖8】



【圖9】