

申請日期	84.2.27
案 號	84101789
類 別	84101789

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	聚-對-伸苯基對苯二醯胺之批次製備方法
	英 文	"PROCESS FOR THE BATCHWISE PREPARATION OF POLY-P-PHENYLENE TEREPHTHALAMIDE"
二、發明人 創作	姓 名	1. 安吉利卡·伊利沙白·瑪利亞·巴奈伯格-威吉斯 2. 約翰納斯·亞伯特斯·凡·歐米 3. 約翰納斯·瑪利諾斯·舒奎
	國 籍	均荷蘭
	住、居所	1. 荷蘭洛恩市利文伯文6號 2. 荷蘭艾斯特市沃夫荷斯街12號 3. 荷蘭亞罕市休奇斯坦斯文33號
三、申請人	姓 名 (名稱)	荷蘭商艾克索諾貝爾公司
	國 籍	荷蘭
	住、居所 (事務所)	荷蘭亞罕市韋伯路76號
	代 表 人 姓 名	1. 彼得·柯尼里斯·夏克威克 2. 高特·菲德

308599

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權
荷蘭 1994.2.11 9400223

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)

本發明係關於在含N-甲基-2-吡咯烷酮及氯化鈣之溶液中，將大約等莫耳量之對-伸苯基二胺與對酞醯二氯進行反應，批次製備聚-對-伸苯基對苯二醯胺聚合物之方法。

彼等為熟知之方法，例如荷蘭專利說明書NL 157327揭示在含NMP及氯化鈣之溶液中製備PPTA，但該專利說明書並沒有提到任何方法，可視情況經由質優價高而經濟地進行PPTA之批次製備。

因為在該專利說明書之實施例中，所製備之PPTA量太小而不適於經濟的製備，而且所提到之方法也不適於製備質優價高之產品。

其他先前技藝文件也沒有敘述此種方法，譬如EP 55 190 (US 4,579,895)也提到聚-對-伸苯基對苯二醯胺之批次製備法，但其中只敘述可經由非連續或連續方式，進行對-伸苯基二胺及對酞醯二氯之縮聚反應。其他也有關於製備聚-對-伸苯基對苯二醯胺之襯托性敘述，但都沒有提到經濟可行之批次方法。日本專利摘要012冊172號(C-497)之JP 62/280223係關於為了要達到高聚合率，而在特定溶劑系統中使對-伸苯基二胺與對酞醯二氯進行聚合反應之簡要概述，另一概述於日本專利摘要010冊314號(C-380)之JP 61/123632係使用不同溶劑系統之類似敘述。

本發明係關於一種具經濟價值之工業化規模PPTA製備方法。

本發明係含前段所敘述化合物之製備方法，在裝備有單

五、發明說明(2)

一混合裝置作為攪拌機及成粒機之圓形反應鍋內進行反應，在反應鍋中之內含物於漩流混合情形下，添入對酞醯二氯，並將所形成之聚合物粉碎，使反應及粉碎過程在同一反應鍋內進行。

TDC 開始計量前，立即以所需之最低旋轉率啟動漩流混合，在TDC計量過程中，可保持該旋轉率或者是增大旋轉率，但後者情形並非屬必要性。在該最低旋轉率下，攪拌機及成粒機之速率才足以使反應鍋內之全部液體均勻地分佈在混合鍋之圓形壁上，使得圓形壁被鍋內所含之液體完全覆蓋。在本方法中，混合物穿過液體環圈並且非常接近地從反應鍋壁之前面通過，咸信TDC添加至液體所需之適當混合，不僅可得自混合物穿過液體所引起之效應，而且還包括伴隨混合物之後液體中所產生之漩流作用。

本案例中作為攪拌機及成粒機之單一混合裝置，係指一種混合裝置其中包含可同時用來進行攪拌及成粒之構件，下文中該混合裝置也將指的是混煉機。

根據本發明之方法製備PPTA時，在其合適之具體實施例中，是將NMP及氯化鈣添加至反應鍋內，然後將其充分混合；或是將NMP及氯化鈣在鍋外先行混合，然後再將混合物添加至反應鍋內，接著再將PPD添加至該反應鍋內並充分混合。也可替代性地將三種成份依不同順序添加至反應鍋內，但此法伴隨著數種實務上之缺點。

卓越實用之方法是先將NMP、氯化鈣及PPD在反應鍋外混合，然後再將所形成之稠漿或溶液添加至反應鍋內，使反

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明(3)

應鍋中形成之內含物溫度越低越好，但不能因而導致鍋壁上之反應物產生沈澱，使用之溫度和所選用之方法相關。當反應鍋中所得之內含物冷卻後（以低於約25℃較佳，介於0至10℃更佳），鍋中内含物在漩流混合情形下，將TDC加入。在TDC計量過程中及當全部TDC都添加後，反應鍋之溫度上升且鍋內混合物之黏度急速增加，短暫時間後，鍋中之内含物即從液態轉變成堅硬之膠體，繼續混合使反應混合物粉碎。為了避免所形成之聚合物產生降解及設備腐蝕，較宜將反應鍋中之内含物冷卻使其溫度約低於90℃，約低於70℃更佳，該冷卻效應可使反應鍋壁以一般熟悉之方式冷卻成形。

取決於起始產物之品質及所形成PPTA之所需黏度，可在反應近乎完成時移出反應鍋之內含物，許多情形下可在最終之TDC添加後15分鐘內（甚至10分鐘或更短時間）移出反應鍋之內含物。如果延長最終TDC添加後至移出反應鍋内含物之間隔，可得較高黏度之PPTA聚合物。另一種獲得較高黏度聚合物之方法是使用較高純度之起始產物，將從反應鍋倒出之產物與水、鹼性溶液或其他合適之介質適當地混合，形成PPTA懸浮液後再用過濾法分離，所得之PPTA可進一步用洗滌法純化。

要得到黏度尚可或良好之PPTA，必須使用足夠量之氯化鈣，品質尚可之PPTA必須使用至少4.5重量%之氯化鈣（以NMP之重量計算），但實務上氯化鈣之使用量可能至少約為5重量%，以介於8至24重量%較佳。取決於其用量及溫

五、發明說明(4)

度，氯化鈣可完全溶解於NMP，或者是以部份在溶解態及部份在懸浮態之混合物存在。要使反應物間達到滿意之反應，氯化鈣以存在於溶解態較佳，添加反應物前，極合適的方法是先將全部氯化鈣溶解於NMP中，為了簡化溶解過程，以粒狀氯化鈣和NMP混合較佳。

本方法係使用相等莫耳量之PPD及TDC，視情況兩者之一任一種可些微過量。根據本發明於製備PPTA時，PPD及TDC之使用量決定於所欲製備PPTA之濃度，低濃度(濃度約低於9重量%，以NMP之量計算)之產物從經濟觀點來看不具吸引力，而且成品在處理時會有實際上之困難，極高濃度之產物(濃度約超過20重量%)一般會導致低固有黏度值，PPD及TDC之較佳使用量係指當反應結束後，以NMP之量計算可得7至約20重量%之聚合物。如果單體之使用量可在反應結束後得到約8到15重量%之聚合物，可獲得非常滿意之結果。

除了NMP外，反應鍋中可能存在其他微量的(可達到10%)溶劑，此外，還可添加其他物質尤其是通稱為酸黏合劑，並在溶劑低溫聚合反應時，用來中和聚合反應過程所形成之氫氨酸，如氯化鈣、吡啶、N-甲基嗎啉、三乙胺、N-甲基苯胺、及N,N-二甲基苯胺。

添加至反應鍋之該物質或物質摻合物必須含盡可能少量之雜質而且盡可能不含水份。

頃發現根據本發明於製備PPTA時，TDC進料至反應混合物及TDC和反應混合物間之混合，對所形成聚合物之品質

五、發明說明(5)

有非常重大之影響，對於黏度及分子量分佈之影響很明顯。尤其是混合品質對所形成聚合物之品質有非常重大之決定性影響，因為PPD和TDC之反應進行非常快速，TDC必須盡快且均勻地混入反應混合物中，所以在單一攪拌機及成粒機之情形下，在添加TDC時，只有藉由漩流混合反應混合物才能達到要求。在漩流混合情況下，混煉機之旋轉速率使在TDC加料前存在之液體，能均勻地分佈於混合容器之圓形壁上，而且使液體在反應鍋壁上形成環圈，其移動軸比係於TDC計量時，能使反應成份最快速地均勻分佈於反應鍋之全部內含物中。

可用固態或液態形式之TDC進行計量，但因計量液態TDC之重複性比固態TDC容易，因此以液態TDC進行計量較佳。

可以在數個位置將TDC引入反應鍋內，如果TDC是經由不同模孔被引入反應鍋，最好能使每個模孔在單位時間內都有相同計量之TDC被引入反應鍋，因此經由單一模孔（位於反應鍋之圓形壁上者較佳）計量TDC較簡單也較適宜。為了要確定TDC在反應混合物中能盡可能地均勻混合，加料模孔之位置必須加以選擇，使得反應鍋內（某處）不會產生TDC之聚積。而且混煉機之組態方式必須不會在反應鍋中產生任何死角，使得反應鍋之內含物能非常充分地均勻混合。

測定以一段式將全部TDC添加所需之較佳時間長度，尤其是以添加TDC後產生黏度增加並阻礙TDC和反應混合物間

五、發明說明(6)

之均勻混合來評估，如果以一次動作將全部TDC加入（即極短暫之時間），實質上將不可能達成均勻混合，因此要獲得PPTA則必須以計量方式添加TDC，所計量之TDC本質上可立即完全和存在之PPD反應，因此動態黏度非常快速地增加，使得在加料過程時，TDC在反應鍋內含物中之快速均勻分佈漸加困難。頃發現聚合物之品質非常明顯地決定於最後數個百分比TDC之混合品質，針對該理由，較宜在動態黏度非常快速地增加前，於漩流混合情形下將全部TDC添加完畢。彼等可由動力曲線圖決定，其中將攪拌機及成粒機馬達所需之動力對時間作圖，將全部TDC添加完畢之較佳時間，位於動力突然快速攀升點之前。

藉由降緩黏度增加之速率，例如在TDC計量過程中，冷卻反應鍋中之內含物，可以增長該添加時間，因此可更加改進混合情形。

根據較佳之具體實例，以一段式進料TDC時，縱使是在高反應溫度及高單體濃度情況下，藉由漩流混合，本質上都可達到理想之混合。以非常平順之方式添加TDC較宜，較佳之速率為介於4,5到72公斤每分鐘每立方公尺反應鍋內含物。

除了在一極短時間內將TDC全部添加外，也可用二或多段方式添加，並在不同階段間將反應鍋之內含物冷卻到介於10至20℃（約15℃較佳）。同樣地當用階段方式來添加TDC時，在所需動力突然快速增加前，將全部TDC添加完畢較佳。頃發現在最終階段中，如尚有總添加量50%或更多

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

泉

五、發明說明(7)

之TDC被計量，則可達到該要求。根據威信為非常合適之方法，其中TDC之添加為兩段式，在第一階段添加少於總添加量50%之TDC(如約30%)，剩餘之TDC在第二階段添加。在所有情況下，只要尚有TDC需要添加，則必須保持攪拌機及成粒機之旋轉率，以達到旋流混合之要求。

全部TDC都添加後，如果情況需要可以降低攪拌機及成粒機之旋轉率，此時反應鍋之內含物將不再被旋流混合，此等並非必要性，但特別是當以大容量之反應鍋進行反應時，從處理技術之觀點來看可能有利。但是，混煉機必須永遠保持足夠將反應混合物粉碎之旋轉率。

以相對黏度(n_{rel})作為所形成PPTA之品質主要指標較佳，分子量分佈之寬度也可作為指標，其寬度以盡可能窄較佳。

n_{rel} 定義為0,25重量% PPTA溶液於96%硫酸對純溶劑(96%硫酸)之黏度比率，該比值是在25℃時用毛細管黏度計所決定。頃發現用上述方法製備PPTA時，如果混煉機是以不同旋轉率製備PPTA，可建立出 n_{rel} 之變化點。當旋轉率在變化點上方時，液體在添加TDC前於反應鍋壁上形成環圈，而且反應鍋之內含物被旋流混合。

變化點所在位置之 n_{rel} 值，更概括地說，根據本發明所製備之PPTA聚合物其 n_{rel} 值，決定於許多因素包括單體及溶劑之品質。

根據本發明製備PPTA時，以在容量超過0,25 m³之反應鍋進行較佳，超過1 m³更佳，超過2 m³更顯著。為了要確

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明(8)

使反應鍋之內含物達到最佳之漩流混合，反應鍋之所欲裝填程度至少為25%且不超過70%，其中以至少為30%且不超過60%較佳。本文中之裝填程度係指添加至反應鍋之個別組份總和，除以反應鍋所測得之淨容量，所得之商再乘以100而得。

當每立方公尺反應鍋容量其混煉機之設置功率至少為20KW時，可獲得非常滿意之結果。

根據本發明製備PPTA時，頃發現唯一適用之反應鍋種類為在添加TDC之過程中，可漩流混合其內含物者。這種反應鍋含一個混合裝置(如裝備有混合構件之軸桿)，可適當地混合及攪拌低黏度物質(如液體)並粉碎高黏度物質(如膠質)，驅動此混合裝置之馬達，必須有足夠之功率使能執行這些處理步驟。在根據本發明製備PPTA時，混合構件之形狀及排列方式，對於該反應鍋之適用性非常重要。根據本發明可使用含(不同)混合構件之軸助軸桿，但是實際上彼等對於所需之攪拌及成粒過程並無幫助，為了要執行本發明中較佳具體實例之方法，頃發現以使用圓形反應鍋較宜，其中之內含物可同時進行軸向及徑向混合。軸向流動特別會受到混合構件的形狀及位置之影響，因為在非臥式之圓形反應鍋中，混煉機必須保持非常高速之旋轉率，才能漩流混合反應鍋之內含物，所以根據本發明製備PPTA時，以使用臥式置放之圓形反應鍋較宜。

根據本發明於製備PPTA時，頃發現特別適合以臥式圓形攪式混合機作為反應鍋使用，該混合機含一個臥式置放之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明(9)

圓柱形容器，在靠近圓柱體中央軸心（以在軸心上較佳）上，含一固定有軸桿混合構件之軸桿，該配備有混合構件之軸桿可作為攪拌機及成粒機使用，頃發現尤其是當該混合機所裝備之軸桿係以槳葉作為混合構件時，槳葉之形狀設計及置放處恰可使其刮取到反應鍋之全部鍋壁，並能軸向及徑向地混合反應鍋之內含物，彼等可用來將聚合反應前存在之低黏度物質、聚合反應時之較高黏度物質及聚合反應完成後之高黏度物質漩流混合及均勻化。這種裝置之另一優點是可以將產品完全從反應鍋內取出，因此下一批次進料前不須清鍋。進行漩流混合製程時，槳葉將會移動穿越液體環圈並促使液體產生漩流，混合構件與反應鍋壁之間隙愈狹小愈佳。

根據本發明於製備 PPTA 時，一種非常適用之臥式圓形槳式混合機為 Drais 所製造之 Turbulent-Schellmischer mit Flugelmischwerk，該 Drais 混合機裝備有旁邊元件上固定有槳葉之臥式軸桿，這些槳葉之排列位置係使其產生和臥式軸桿相對之軸向及徑向混合，在此方法中，槳葉非常接近地通過鍋壁，槳葉與反應鍋壁之間隙小於反應鍋內部直徑之 1% 較佳。混合葉片之位置使得反應鍋可以自動清料且可刮取到全部鍋壁。要使 TDC 盡可能均勻地混入反應混合物中，最好是在反應鍋兩端約中間處經由其圓筒壁計量較宜。

頃發現要將反應鍋之內含物漩流混合並將 TDC 均勻地混入反應混合物中時，該 Drais 混合機之旋轉率決定於反應

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

泉

五、發明說明(10)

鍋之量測容量及度量。頃發現如果反應鍋之量測容量增加但其長度/直徑比例保持相似，則使反應鍋之內含物產生游流混合所需之混煉機最低旋轉率將會降低，但是同樣也發現如果反應鍋之量測容量增加只是因為其長度變大，此時如果要製備出高品質之聚合物（即聚合物不但要有令人滿意之黏度，而且分子量分佈必須狹窄），則必須增加混煉機之旋轉率，以確使TDC能充分快速地均勻混入反應混合物，或者是以其他方式（如改變混煉機之位置）來增加軸向速率。

反應鍋之長度對其直徑之比例以約大於1且小於或約等於2較宜，當選用一種方法，以數個步驟進行並使用數種型態之混合機作為PPTA工業化量產聚合反應時，很明顯地都可得到該一致性之顯著變化，這種方法敘述於日本專利申請申請公告第JP 54/100496號，但是該方法之缺點為在一系列相關製程中，當從一個設備轉移至下一個時，聚合反應之進行沒有控制，導致不可能製備出品質一致之聚合物。因此在該專利文件中，對於選用連續製程以聚合設備進行工業化量產之敘述的疑問並不訝異。

頃發現在某些方面，根據本發明之PPTA批次製備方法比連續製備方法優良。連續製備方法所用之設備，不管其中反應混合物之黏度發生任何主要變化，都必須含有足夠能力可將反應物混合及粉碎之構件。本發明之批次製備方法所用之設備，在設計上很明顯地比連續製備方法所用之設備簡單。

五、發明說明(11)

而且頃發現在批次製備方法中，可以使用濃度較高之單體，該單體之濃度定義為PPD及TDC之量除以PPD、TDC及溶劑之量，再乘以100%。根據本發明，可以在製備中使用濃度為14-17%之PPD。通常芳香族系聚合物之批次製備方法比連續製備方法優良之處是可以容易地生產不同成份之產物。

根據本發明之方法所製備且相對黏度大於3,5(大於4,5較佳)之PPTA，適合作為製造薄膜、常產纖維、紙漿、及高強度和高模數連續絲紗之原料，而且該聚合物也極適合單獨作為強化材料使用，這類產物可藉由將聚合物溶液在濃硫酸中處理(如藉由紡絲)而得。絲紗及纖維極適合在橡膠材料中作為強化材料使用，以承受機械及動力負載，例如汽車輪胎、V-型帶、及輸送帶。紙漿及常產纖維可應用於絕緣及離合器面層。

本發明將參照下列實施例作進一步說明。

除非另外說明，否則所有百分比都是重量百分比，而且都是以NMP之量計算。在所有這些實施例中，NMP之氯化鈣含量定義為每份氯化鈣和NMP中所含之氯化鈣量。

實施例1A

根據本發明於PPTA之製備中，所用反應鍋為Drais之Turbulent-Schnellmischer mit Flugelmischwerk，通稱為Drais混合機，其型號為T2500，這種Drais混合機具有含六個槳葉之單一混合裝置，混合機之長度/直徑比例約為1.2，TDC供料孔切線地位於混合機之圓形壁上，約在

五、發明說明 (12)

混合機兩端之中間處。

聚合反應是在下列條件下進行：

- NMP之氯化鈣含量	± 11重量 %
- CaCl_2 /NMP之含水量	< 100 ppm
- PPD/TDC之莫耳比例	0.999
- 單體濃度	12.3重量 %
- 反應鍋之裝填程度	40 %
- 反應起始溫度	5℃
- 液態 TDC計量	
- TDC計量時間	± 120秒

在混合裝置旋轉率為 150 rpm 下，將 TDC 加料至反應鍋內。旋轉率為 150 rpm 時，液體於添加 TDC 之前在反應鍋圓形壁上形成平順之環圈，30 分鐘後將樣品從反應鍋中取出，該樣品和水凝結後所得之聚合物經洗滌並乾燥，測量該聚合物之相對黏度 (n_{rel})，測得之黏度值列於表 I。

實施例 1B

相同於實施例 1 中所敘述之聚合條件，在旋轉率為 100 rpm 下供給 TDC，旋轉率為 100 rpm 時，液體於添加 TDC 之前在反應鍋圓形壁上形成平順之環圈，相同於實施例 1 之方式將樣品取出並處理，測量所得聚合物之 n_{rel} ，測得之黏度值列於表 I。

實施例 1C (非根據本發明)

相同於實施例 1 中所敘述之聚合條件，在旋轉率為 75 rpm 下供給 TDC，旋轉率為 75 rpm 時，液體於添加 TDC 之前

五、發明說明(13)

無法在反應鍋圓形壁上形成平順之環圈，相同於實施例1之方式將樣品取出並處理，測量所得聚合物之 η_{rel} ，測得之黏度值列於表I。

實施例1D(非根據本發明)

相同於實施例1中所敘述之聚合條件，在旋轉率為50 rpm下供給TDC，旋轉率為50 rpm時，液體於添加TDC之前無法在反應鍋圓形壁上形成平順之環圈，相同於實施例1之方式將樣品取出並處理，測量所得聚合物之 η_{rel} ，測得之黏度值列於表I。

表I		
實施例	旋轉率	η_{rel}
	(rpm)	
1A	150	10,93
1B	100	9,29
1C	75	5,98
1D	50	4,20

以上實施例說明當旋轉率介於75至100 rpm時，測量之黏度值會有一個攀升，該攀升和當旋轉率大於或等於100 rpm時，發現液體在反應鍋圓形壁上形成平順環圈之現象吻合。這些實施例說明當旋轉率大於75 rpm時，可在所用之混合機內產生漩流混合。

實施例2A

在類似於實施例1所敘述之Drais混合機內，用下列條件進行聚合反應以形成PPTA：

五、發明說明(14)

- NMP之氯化鈣含量	± 11重量%
- CaCl_2 /NMP之含水量	200 ppm
- PPD/TDC之莫耳比例	0.999
- 單體濃度	12.4重量%
- TDC計量時之旋轉率	150 rpm
- TDC計量後之旋轉率	150 rpm
- 反應鍋之裝填程度	40%
- 反應起始溫度	5°C
- PPD及TDC純度	> 99.9%
- 液態TDC計量	
- TDC計量時間	± 120秒
- 在反應鍋內之停留時間	190秒

注意：在反應鍋內之停留時間是從TDC開始計量算起。

當旋轉率為150 rpm時，液體於添加TDC之前在反應鍋圓形壁上形成平順之環圈，在反應鍋內之停留時間足夠後，以相同於實施例1之方法處理樣品，並量測所得聚合物之 η_{red} ，測得之黏度值列於表II。

實施例2B

重複實施例2A，但改用下列聚合條件：

- CaCl_2 /NMP之含水量	<100 ppm
- TDC計量後之旋轉率	140 rpm
- 在反應鍋內之停留時間	32分鐘

當旋轉率為150 rpm時，液體於添加TDC之前在反應鍋圓形壁上形成平順之環圈，在反應鍋內之停留時間足夠後，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(15)

以相同於實施例1之方法處理樣品，並量測所得聚合物之 n_{rel} ，測得之黏度值列於表II。

實施例2C

重複實施例3，但改用下列聚合條件：

- | | |
|---------------------|---------|
| - $CaCl_2$ /NMP之含水量 | 400 ppm |
| - TDC計量時之旋轉率 | 145 rpm |
| - TDC計量後之旋轉率 | 100 rpm |
| - 反應鍋之裝填程度 | 52% |

當旋轉率為145 rpm時，液體於添加TDC之前在反應鍋圓形壁上形成平順之環圈，在反應鍋內之停留時間足夠後，以相同於實施例1之方法處理樣品，並量測所得聚合物之 n_{rel} ，測得之黏度值列於表II。

實施例2D(非根據本發明)

重複實施例2A，但改用下列聚合條件：

- | | |
|---------------------|---------|
| - $CaCl_2$ /NMP之含水量 | 400 ppm |
| - 反應鍋之裝填程度 | 20% |
| - TDC計量時間 | 62秒 |
| - 在反應鍋內之停留時間 | 15分鐘 |

當旋轉率為150 rpm時，液體於添加TDC之前沒有在反應鍋圓形壁上形成平順之環圈，在反應鍋內之停留時間足夠後，以相同於實施例1之方法處理樣品，並量測所得聚合物之 n_{rel} ，測得之黏度值列於表II。

五、發明說明 (16)

表 II	
實施例	η_{rel}
2A	6,6
2B	19,9
2C	4,6
2D	3,1

這些實施例說明根據本發明於製備 PPTA 時

- 可在短時間內製得黏度夠高之聚合物 (實施例 2A)
- 可製得非常高黏度之聚合物 (實施例 2B)
- 縱使反應鍋有較高之裝填程度，也可製得黏度夠高之聚合物 (實施例 2C)

實施例 2D 說明當反應鍋之裝填程度不足時，無法形成液體環圈，因此不能製得黏度夠高之聚合物。

實施例 3

在量測容量為 160 升之 Drais 混合機內，其中混合裝置、長度 / 直徑比例、及 TDC 供料孔都和實施例 1 所敘述之 Drais 混合機相同，用下列條件進行聚合反應：

- NMP 之氯化鈣含量 ± 11 重量 %
- CaCl_2 / NMP 之含水量 $< 100 \text{ ppm}$
- PPD / TDC 之莫耳比例 0,999
- 單體濃度 17,9 重量 %
- TDC 計量時之旋轉率 190 rpm
- TDC 計量後之旋轉率 190 rpm
- 反應鍋之裝填程度 43 %
- 反應起始溫度 5°C
- PPD 及 TDC 純度 $> 99,9 \%$

五、發明說明(17)

- 二段式固態TDC計量
- 第一階段 / 第二階段比例 30/70
- 第一階段起始溫度 5℃
- 第二階段起始溫度 15℃
- 在反應鍋內之停留時間 32分鐘

添加反應物前，先將氯化鈣溶解在NMP中。在旋轉率為150 rpm時，液體於添加TDC之前在反應鍋圓形壁上形成平滑之環圈，在反應鍋內之停留時間足夠後，以相同於實施例1之方法處理樣品，並量測所得聚合物之 η_{rel} ，測得之黏度值為5.1。

實施例4A

根據本發明於PPTA製備中，使用型號為T4000之Drais混合機作為反應鍋，該Drais混合機含一個有八個槳葉之混合裝置，混合機之長度 / 直徑比例約為2，TDC之供料孔位於混合機之圓形壁上，約在其兩端之中間處。

用下列條件進行聚合反應：

- NMP之氯化鈣含量 ± 10.5 重量%
- $CaCl_2$ /NMP之含水量 ± 675 ppm
- PPD/TDC之莫耳比例 0.997
- 單體濃度 11.2重量%
- TDC計量時之旋轉率 197 rpm
- TDC計量後之旋轉率 150 rpm
- 反應鍋之裝填程度 43.7%
- 反應起始溫度 $\pm 15^\circ C$

五、發明說明 (18)

- 液態 TDC 計量

- TDC 計量時間

± 120 秒

- 在反應鍋內之停留時間

7 分鐘

在旋轉率為 197 rpm 時，液體於計量 TDC 前在反應鍋圓形壁上形成平順之環圈，在反應鍋內之停留時間足夠後，以相同於實施例 1 之方法處理樣品，並量測所得聚合物之 n_{rel} ，測得之黏度值列於表 III。

實施例 4B

使用含水量達 350 ppm 之 $CaCl_2/NMP$ ，重複進行實施例 4A。在旋轉率為 197 rpm 時，液體於計量 TDC 之前在反應鍋圓形壁上形成平順之環圈，在反應鍋內之停留時間足夠後，以相同於實施例 1 之方法處理樣品，並量測所得聚合物之 n_{rel} ，測得之黏度值列於表 III。

表 III	
實施例	n_{rel}
4A	4,3
4B	5,6

實施例 4A 和 4B 說明根據本發明可大量製備 PPTA 聚合物（反應鍋之量測容量為 $4m^3$ ），此外這些實施例說明所得 PPTA 之 n_{rel} 等級決定於所用溶劑之品質。

實施例 5

在量測容量為 160 升之 Draiss 混合機內，其中混合裝置、長度 / 直徑比例、及 TDC 供料孔都和實施例 1 所敘述之

五、發明說明(19)

Drais 混合機相同，用下列條件進行聚合反應：

- NMP之氯化鈣含量 ± 11 重量%
- CaCl_2 /NMP之含水量 <100 ppm
- PPD/TDC之莫耳比例 0.999
- 單體濃度 12.2重量%
- TDC計量時之旋轉率 150 rpm
- TDC計量後之旋轉率 60 rpm
- 反應鍋之裝填程度 75%
- 一段式固態TDC計量
- 反應起始溫度 5°C
- 在反應鍋內之停留時間 16分鐘

添加反應物前，先將氯化鈣溶解在NMP中。在反應鍋內之停留時間足夠後，以相同於實施例1之方法處理樣品，並量測所得聚合物之 η_{red} ，測得之黏度值為18.4，彼等說明根據本發明之方法，使得可以經濟地製備高品質之PPTA。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：聚-對-伸苯基對苯二醯胺之批次製備方法)

批次製備聚-對-伸苯基對苯二醯胺聚合物之方法，在裝備有單一混合裝置作為攪拌機及成粒機之圓柱形反應鍋內，將大約等莫耳量之對-伸苯基二胺與對醯醯二氯於含N-甲基-2-吡咯烷酮及氯化鈣之溶液中進行反應，在反應鍋中之內含物於漩流混合情形下，加入對醯醯二氯，並將所形成之聚合物粉碎，使反應及粉碎過程在同一反應鍋內進行，該漩流混合之目的是為了在反應物間之作用而導致黏度非常快速增加前，能將對醯醯二氯非常充分地混入含N-甲基-2-吡咯烷酮、氯化鈣及對-伸苯基二胺之溶液中，藉由這種方法所製得之產品具有極高之品質。

英文發明摘要(發明之名稱："PROCESS FOR THE BATCHWISE PREPARATION OF POLY-P-PHENYLENE TEREPHTHALAMIDE")

Process for the batchwise preparation of poly-p-phenylene terephthalamide polymer by means of reacting approximately equimolar amounts of p-phenylene diamine and terephthaloyl dichloride in a solution containing N-methyl-2-pyrrolidone and calcium chloride, with the reaction being carried out in a cylindrical reaction vessel equipped with a single mixing gear used as stirrer and granulator, the contents of the reaction vessel being whirlingly mixed as terephthaloyl dichloride is added, the formed polymer being crumbled, and the reaction and the crumbling taking place in one and the same reaction vessel. The whirling mixing ensures that the terephthaloyl dichloride is very thoroughly mixed into the solution of N-methyl-2-pyrrolidone, calcium chloride, and p-phenylene diamine before the reaction between the reactants causes a very rapid increase in viscosity. The quality of the product obtained by this process is very high.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種批次製備聚-對-伸苯基對苯二醯胺聚合物之方法，包括將大約等莫耳量之對-伸苯基二胺及對酞醯二氯於含N-甲基-2-吡咯烷酮及氯化鈣之溶液中進行反應，其中
 - 反應係於具有至少160升量測容量及25-70%充填程度之圓柱形反應容器內進行，該反應容器配備了同時作為攪拌機及成粒機之單一混合裝置，攪拌機及成粒機之軸桿上裝備有確保獲得和軸桿相對之軸向及徑向混合之構件，
 - 當添加對酞醯二氯時，漩流混合反應容器之內含物，以使反應容器之內含物平均分佈於圓柱壁上，
 - 將所形成之聚合物粉碎，且
 - 反應及粉碎過程在同一反應容器內進行。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中在攪拌機及成粒機之馬達所需動力快速攀升前，全部之對酞醯二氯都被添加至溶液中。
3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中在量測容量至少為0.25 m³之反應容器進行製備。
4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中攪拌機及成粒機軸桿上之構件為槳葉。
5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中攪拌機及成粒機之軸桿為臥式置放。
6. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中反應容器之裝填程度至少為30%且不超過60%。

六、申請專利範圍

7. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中對酞醯二氯之添加速率每立方公尺之反應容器內含物至少為4.5公斤/分鐘，且不超過每立方公尺之反應容器內含物72公斤/分鐘。
8. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中對酞醯二氯是以液態形式添加。
9. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中在添加對酞醯二氯前，反應容器中內含物之溫度高於 0°C 且低於 10°C 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

頁