



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101970393 A

(43) 申请公布日 2011. 02. 09

(21) 申请号 200980108523. 5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 03. 11

C07C 209/84 (2006. 01)

C07C 211/09 (2006. 01)

(30) 优先权数据

062497/2008 2008. 03. 12 JP

321271/2008 2008. 12. 17 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 09. 10

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2009/054618 2009. 03. 11

(87) PCT申请的公布数据

W02009/113565 JA 2009. 09. 17

(71) 申请人 东丽株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 伊藤正照 中川泉 加藤公哉

耳塚孝 泽井健司 峯岸进一

泽井秀树 山田胜成

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 段承恩 田欣

权利要求书 1 页 说明书 24 页 序列表 3 页

附图 1 页

(54) 发明名称

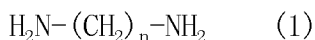
二胺和聚酰胺的制造方法

(57) 摘要

一种二胺制造方法,包括从含二胺盐的水溶液中精制二胺的工序,利用包括在该水溶液中添加碱性物质、然后使该水溶液通过纳滤膜进行过滤而除去盐、从而得到二胺水溶液的工序的二胺制造方法,可以通过比现有的利用有机溶剂的萃取操作更简单的操作来获得适于作为聚酰胺原料的二胺。

1. 一种二胺制造方法,其是包括从含二胺盐的水溶液中精制二胺的工序的二胺制造方法,包括以下工序:在该水溶液中添加碱性物质,然后使该水溶液通过纳滤膜进行过滤而除去盐,从而得到二胺水溶液。

2. 如权利要求 1 所述的二胺制造方法,所述二胺盐是化学式 (1) 所示的二胺的盐,



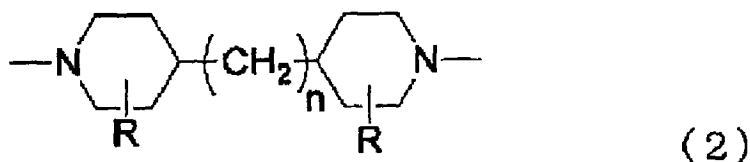
式中, n 表示 1 ~ 10 的整数。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的二胺制造方法,所述二胺盐是二胺无机酸盐或者二胺二羧酸盐。

4. 如权利要求 1 ~ 3 的任一项所述的二胺制造方法,所述碱性物质是氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙或者氨。

5. 如权利要求 1 ~ 4 的任一项所述的二胺制造方法,所述纳滤膜的功能层含有聚酰胺。

6. 如权利要求 5 所述的二胺制造方法,其特征在于,所述聚酰胺以交联哌嗪聚酰胺为主成分,并含有化学式 (2) 所示的构成成分,



式中, R 表示 $-H$ 或 $-CH_3$, n 表示 0 ~ 3 的整数。

7. 如权利要求 1 ~ 6 的任一项所述的二胺制造方法,上述工序中添加碱性物质后的水溶液的 pH 值为 9 ~ 12。

8. 如权利要求 1 ~ 7 的任一项所述的二胺制造方法,上述工序中水溶液的过滤压为 0.1MPa ~ 8MPa。

9. 如权利要求 1 ~ 8 的任一项所述的二胺制造方法,进一步对由上述工序获得的二胺水溶液进行在 1Pa ~ 大气压的压力下、在 25°C ~ 200°C 蒸馏的工序。

10. 如权利要求 1 ~ 9 的任一项所述的二胺制造方法,进一步对由上述工序获得的二胺水溶液进行用反渗透膜过滤以提高二胺浓度的工序。

11. 一种聚酰胺制造方法,包括使由权利要求 1 ~ 10 的任一项所述的二胺制造方法获得的二胺与二羧酸进行缩聚的工序。

12. 如权利要求 11 所述的聚酰胺制造方法,所述二羧酸是己二酸。

二胺和聚酰胺的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及二胺的制造方法,包括从含有二胺盐的水溶液中精制二胺的工序;还涉及以通过该二胺制造方法获得的二胺为原料制造聚酰胺的方法。

背景技术

[0002] 以尼龙为代表,二胺作为聚酰胺的原料被用于多个领域中。例如,聚酰胺可以通过二胺与二羧酸的摩尔比为 1 : 1 的二胺二羧酸盐的加热缩聚反应而获得,但由于作为原料的二胺挥发性高,会破坏聚合反应中与二羧酸的摩尔平衡,因此,需要相对于二羧酸添加过量的二胺(例如,专利文献 1)。这里所添加的二胺必须是对聚酰胺树脂的物理性质不会造成损害的高纯品,因此要求能简便地从含二胺盐的水溶液中精制二胺、获得高纯品的技术。

[0003] 一直以来,在由二胺盐(例如,二胺硫酸盐)精制二胺时,已知以下方法:在二胺盐中加入碱性物质(例如,氢氧化钠)以提高 pH 值并使二胺游离而形成游离二胺,对由于加入碱性物质而形成的盐(例如,硫酸钠)通过萃取等操作使其与游离二胺分离,再通过蒸馏进行精制(例如,参见专利文献 2)。但是,在通过萃取操作将二胺与盐分离时,需要大量的有机溶剂(例如,苯胺、氯仿等),如果是分配系数小的二胺,则存在有机溶剂层中的二胺回收率低、必须采用有机溶剂反复进行萃取操作这样的问题。而且,在萃取操作之后,有机溶剂和含有有机溶剂的水溶液作为大量废液被排出,因而存在废液处理成本增加、以及环境负荷增大这样的问题。

[0004] 专利文献 1:特开 2004-75932 号公报

[0005] 专利文献 2:特开 2004-114 号公报

发明内容

[0006] 本发明的目的是为了解决上述课题、即在从二胺盐精制二胺时不进行萃取操作而有效除去盐的课题,从而提供适于用作聚酰胺原料的二胺的高效精制方法。

[0007] 为了解决上述课题,本发明者们进行了深入研究,结果发现,通过使用纳滤膜来过滤含有二胺盐的水溶液,能够高效地除去水溶液中的盐,从而完成了本发明。

[0008] 即,本发明是由以下 [1] ~ [12] 构成的。

[0009] [1] 一种二胺制造方法,其是包括从含二胺盐的水溶液中精制二胺的工序的二胺制造方法,包括以下工序:在该水溶液中添加碱性物质,然后使该水溶液通过纳滤膜进行过滤而除去盐,从而得到二胺水溶液。

[0010] [2] 如 [1] 所述的二胺制造方法,所述二胺盐是化学式 (1) 所示的二胺的盐,

[0011]
$$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2 \quad (1)$$

[0012] 式中, n 表示 1 ~ 10 的整数。

[0013] [3] 如 [1] 或 [2] 所述的二胺制造方法,所述二胺盐是二胺无机酸盐或者二胺二羧酸盐。

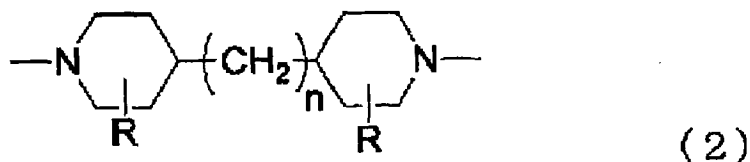
[0014] [4] 如 [1] ~ [3] 的任一项所述的二胺制造方法,所述碱性物质是氢氧化钠、氢氧

化钾、氢氧化钙或者氨。

[0015] [5] 如 [1] ~ [4] 的任一项所述的二胺制造方法,所述纳滤膜的功能层含有聚酰胺。

[0016] [6] 如 [5] 所述的二胺制造方法,其特征在于,所述聚酰胺以交联哌嗪聚酰胺为主成分,并含有化学式 (2) 所示的构成成分,

[0017]



[0018] 式中, R 表示 -H 或 -CH₃, n 表示 0 ~ 3 的整数。

[0019] [7] 如 [1] ~ [6] 的任一项所述的二胺制造方法,上述工序中添加碱性物质后的水溶液的 pH 值为 9 ~ 12。

[0020] [8] 如 [1] ~ [7] 的任一项所述的二胺制造方法,上述工序中水溶液的过滤压为 0.1MPa ~ 8MPa。

[0021] [9] 如 [1] ~ [8] 的任一项所述的二胺制造方法,进一步对由上述工序获得的二胺水溶液进行在 1Pa ~ 大气压的压力下、在 25℃ ~ 200℃ 蒸馏的工序。

[0022] [10] 如 [1] ~ [9] 的任一项所述的二胺制造方法,进一步对由上述工序获得的二胺水溶液进行用反渗透膜过滤以提高二胺浓度的工序。

[0023] [11] 一种聚酰胺制造方法,包括使由 [1] ~ [10] 的任一项所述的二胺制造方法获得的二胺与二羧酸进行缩聚的工序。

[0024] [12] 如 [11] 所述的聚酰胺制造方法,所述二羧酸是己二酸。

[0025] 本发明的二胺制造方法能够通过比现有的采用有机溶剂的萃取操作更简单的操作有效地除去二胺盐水溶液中所含的盐,因而可以获得适于用作聚酰胺原料的二胺。

附图说明

[0026] 图 1 是显示本发明所用的纳滤膜分离装置的一个实施方式的概要图。

[0027] 图 2 是显示本发明所用的纳滤膜分离装置的安装了纳滤膜的槽的剖面图的一个实施方式的概要图。

[0028] 附图标号说明

[0029] 1 原水槽

[0030] 2 安装了纳滤膜的槽

[0031] 3 高压泵

[0032] 4 膜浓缩液流

[0033] 5 膜渗透液流

[0034] 6 用高压泵输送的培养液流

[0035] 7 纳滤膜

[0036] 8 支撑板

具体实施方式

[0037] 以下对本发明进行更详细的说明。

[0038] 本发明的二胺制造方法的特征在于,包括以下工序:在含有二胺盐的水溶液中添加碱性物质,然后使该水溶液通过纳滤膜进行过滤而除去盐,从而获得二胺水溶液。

[0039] 本发明的二胺制造方法中所用的纳滤膜也被称为纳米过滤膜、NF 膜,被认为是具有几纳米左右的微小孔隙的膜,主要用于阻挡水中的微小粒子和 / 或分子、离子、盐类等。本发明所用的纳滤膜优选为渗透一价离子、阻挡二价离子的膜。

[0040] 纳滤膜的材料可采用醋酸纤维素系聚合物、聚酰胺、聚酯、聚酰亚胺、乙烯基聚合物等高分子材料,但不限于由上述一种材料构成的膜,也可为含有多种膜材料的膜。而且,其膜结构可以是在膜的至少一面上具有致密层、并具有从致密层向膜内部或者另一面孔径逐渐增大的微细孔的非对称膜,和 / 或在非对称膜的致密层上具有由其他材料形成的非常薄的功能层的复合膜中的任一种。作为复合膜,例如,如特开昭 62-201606 号公报中所记载的那样,可采用在以聚砜为膜材料的支撑膜上构成包括聚酰胺功能层的纳滤膜而成的复合膜。

[0041] 其中,优选为兼具高耐压性和高透水性、高溶质去除性能、且具有优异的潜能、并含有聚酰胺作为功能层的复合膜。进而为了能维持对操作压力的耐久性、以及高透水性、阻挡性能,优选具有以聚酰胺为功能层、并将该功能层保持在包含多孔质膜和 / 或无纺布的支撑体上的结构的复合膜。另外,作为以聚酰胺为功能层的纳滤膜,优选为在支撑体上具有由多官能胺与多官能酰卤的缩聚反应获得的交联聚酰胺功能层而形成的复合纳滤膜。

[0042] 在含有聚酰胺作为功能层的纳滤膜中,作为构成聚酰胺的单体的优选的羧酸成分,例如,可列举 1,3,5- 苯三酸、二苯甲酮四甲酸、1,2,4- 苯三酸、1,2,4,5- 苯四酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、萘二甲酸、联苯甲酸、吡啶甲酸等芳香族羧酸,如果考虑到对成膜溶剂的溶解性,则更优选为 1,3,5- 苯三酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸或它们的混合物。

[0043] 作为构成上述聚酰胺的单体的优选的二胺成分,可列举间苯二胺、对苯二胺、联苯胺、二氨基二苯甲烷、4,4'- 二氨基二苯醚、联茴香胺、3,3',4'- 三氨基二苯醚、3,3',4,4'- 四氨基二苯醚、3,3'- 二羟基联苯胺、1,8- 萘二胺、单甲基间苯二胺、单甲基对苯二胺、3,3'- 单甲基氨基-4,4'- 二氨基二苯醚、4,N,N'-(4- 氨基苯甲酰)-对苯二胺-2,2'-双(4- 氨基苯基苯并咪唑)、4,N,N'-(4- 氨基苯甲酰)-间苯二胺-2,2'-双(4- 氨基苯基苯并咪唑)、2,2'-双(4- 氨基苯基苯并咪唑)、2,2'-双(4- 氨基苯基苯并噻唑)等具有芳香环的伯二胺,哌嗪、哌啶或它们的衍生物等仲二胺;其中,以含有哌嗪或哌啶作为单体的交联聚酰胺为功能层的纳滤膜,除了具有耐压性、耐久性之外,还具有耐热性、耐化学性,因此优选使用。更优选为以上述交联哌嗪聚酰胺或者交联哌啶聚酰胺为主成分、且含有上述化学式 (2) 所示的构成成分的聚酰胺,进一步优选为以交联哌嗪聚酰胺为主成分、且含有上述化学式 (2) 所示的构成成分的聚酰胺。另外,优选使用上述化学式 (2) 中 $n = 3$ 的聚酰胺。作为将以交联哌嗪聚酰胺为主成分、且含有上述化学式 (2) 所示的构成成分的聚酰胺作为功能层的纳滤膜,例如,可列举特开昭 62-201606 号公报中所记载的纳滤膜,作为具体例子,可以列举由東レ株式会社生产的交联哌嗪聚酰胺系纳滤膜 UTC60,该纳滤膜以含有交联哌嗪聚酰胺作为主成分、且含有上述化学式 (2) 中 $n = 3$ 的构成成分的聚酰胺为功能层。

[0044] 纳滤膜一般以螺旋型的膜元件的形式使用,本发明所用的纳滤膜也优选作为螺

旋型膜元件使用,并且可以使用这种元件。作为优选的纳滤膜的例子,例如,还可以使用東レ株式会社生产的、包含该社生产的 UTC60 的纳米过滤组件 SU-210、SU-220、SU-600、SU-610。另外,还可列举由フィルムテック社生产的、以交联哌嗪聚酰胺为功能层的纳滤膜 NF-45、NF-90、NF-200、NF-400,或者由アルファラバル社生产的、以聚酰胺为功能层的纳滤膜 NF99、NF97、NF99HF,或者作为醋酸纤维素系纳滤膜的由 GE Osmonics 社生产的纳滤膜 GEsepa 等。

[0045] 在本发明的二胺制造方法中,所谓“通过纳滤膜”,是指在含有二胺盐的水溶液中添加碱性物质,然后使该水溶液通过纳滤膜进行过滤,将溶解或以固体形式析出的盐除去、阻挡或滤除在非渗透液一侧,使二胺水溶液作为滤液渗透至渗透液一侧。

[0046] 作为二胺水溶液的纳滤膜渗透性的评价方法,可以列举计算二胺渗透率来进行评价的方法。二胺渗透率可采用以高效液相色谱法、气相色谱法为代表的方法进行分析,测定原水(含有二胺的水溶液)中所含的二胺浓度(原水二胺浓度)以及渗透水(二胺水溶液)中所含的二胺浓度(渗透水二胺浓度),根据式 1 计算得出。

[0047] 二胺渗透率(%) = (渗透水二胺浓度 / 原水二胺浓度) × 100 (式 1)

[0048] 作为膜的每单位面积、单位压力的渗透流量(膜渗透通量)的评价方法,可以测定渗透水量、渗透水量的采水时间和膜面积,根据式 2 计算得出。

[0049] 膜渗透通量($\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{H})$) = 渗透水量 / (膜面积 × 采水时间) (式 2)

[0050] 在本发明的二胺制造方法中,采用纳滤膜对含有二胺盐的水溶液进行过滤时,也可在施加压力下进行。如果该过滤压低于 0.1MPa,则膜渗透速率低,如果高于 8MPa,会造成膜损伤的影响,因此优选采用 0.1MPa ~ 8MPa 的范围,如果采用 0.5MPa ~ 7MPa,则由于膜渗透通量高而能有效地渗透二胺水溶液,并且造成膜损伤的影响的可能性小,因此更优选,特别优选采用 1MPa ~ 6MPa。

[0051] 在本发明的二胺制造方法中,采用纳滤膜对含有二胺盐的水溶液进行过滤时,可以通过使非渗透液再次返回原水中反复过滤来提高渗透液的回收率。二胺的回收率可以通过测定进行纳米过滤前的二胺总量和透过纳滤膜的二胺总量,根据式 3 计算得出。

[0052] 二胺回收率(%) = (透过纳滤膜的二胺总量 / 进行纳米过滤前的二胺总量) × 100 (式 3)

[0053] 作为本发明的二胺制造方法所用的纳滤膜的分离性能,优选使用对温度为 25℃、pH 值调节至 6.5 的氯化钠水溶液(500mg/L)以 0.75MPa 的过滤压进行评价时,盐去除率为 45% 以上的纳滤膜。此处所述的盐去除率可以通过测定上述氯化钠水溶液的渗透水的盐浓度,根据式 4 计算得出。

[0054] 盐去除率 = $100 \times \{1 - (\text{渗透水中的盐浓度} / \text{供给水中的盐浓度})\}$ (式 4)

[0055] 另外,作为纳滤膜的渗透性能,优选使用在氯化钠(500mg/L)中、在 0.3MPa 的过滤压下,膜渗透通量($\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{天})$)为 0.3 以上的纳滤膜。

[0056] 本发明的二胺制造方法的特征在于,在通过纳滤膜的、含二胺盐的水溶液中加入碱性物质。此时,含二胺盐的水溶液的 pH 值优选为 9 ~ 12。由于纳滤膜具有在溶液中未离子化(非离解)的物质比离子化(离解)的物质更容易渗透的特性,因而可以通过使含二胺盐的水溶液的 pH 值为 9 以上,来使得含二胺盐的水溶液中未离子化的二胺的比例高于离子化的二胺(非离解的二胺 / 离解的二胺 > 1),从而从渗透液一侧有效地回收二胺水溶液。

另外,如果含二胺盐的水溶液的 pH 值超过 12,则有时对纳滤膜的耐久性存在不利影响。

[0057] 在本发明的二胺制造方法中,作为提供给纳滤膜的二胺盐,可以列举二胺无机酸盐或者二胺有机酸盐。作为此处所述的二胺无机酸盐,可以列举二胺硫酸盐、二胺盐酸盐、二胺碳酸盐、二胺磷酸盐或者二胺硝酸盐。;另外,作为二胺有机酸盐,可以列举作为二胺单羧酸盐的二胺脂肪族单羧酸盐(作为具体例,为二胺甲酸盐、二胺乙酸盐、二胺丙酸盐、二胺丁酸盐、二胺戊酸盐或者二胺乳酸盐)或者二胺芳香族单羧酸盐(作为具体例,为二胺苯甲酸盐、二胺水杨酸盐、二胺肉桂酸盐或者二胺没食子酸盐)、作为二胺二羧酸盐的二胺脂肪族二羧酸盐(作为具体例,为二胺草酸盐、二胺丙二酸盐、二胺苹果酸盐、二胺富马酸盐、二胺马来酸盐、二胺戊二酸盐、二胺庚二酸盐、二胺辛二酸盐、二胺壬二酸盐、二胺癸二酸盐、二胺琥珀酸盐或者二胺己二酸盐)或者二胺芳香族二羧酸盐(作为具体例,为二胺邻苯二甲酸盐、二胺间苯二甲酸盐或者二胺对苯二甲酸盐)、或者二胺脂肪族三羧酸盐(作为具体例,为二胺柠檬酸盐或者二胺乌头酸盐),优选为二胺二羧酸盐,更优选为二胺脂肪族二羧酸盐。

[0058] 在本发明的二胺制造方法中,作为在含二胺盐的水溶液中添加的碱性物质,可以列举氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、氢氧化镁、氢氧化铝或者氨的固体、水溶液或气体,其中优选添加氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙或者氨,在二胺盐为二胺硫酸盐的情况下,如果添加氢氧化钙作为碱性物质,则能形成难溶性的硫酸钙而使其沉淀,从而能用定性滤纸等将其以固体的形式滤除,因此更优选。对添加的碱性物质的浓度没有限制,也可添加超过饱和溶解度的浆状物质。

[0059] 作为形成上述二胺盐的二胺没有特别的限制,可以列举亚甲基二胺、1,2-乙二胺、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、1,6-己二胺、1,7-庚二胺、1,8-辛二胺、1,9-壬二胺、1,10-癸二胺、1,2-丙二胺、1,2-丁二胺等以及 1,2-环己二胺等直链、支链、环状的脂肪族二胺,邻亚苯基二胺(邻苯二胺)、间亚苯基二胺(间苯二胺)、对亚苯基二胺(对苯二胺)、1,8-萘二胺等芳香族二胺,脂肪族与芳香族结合的二胺,另外也可以是像赖氨酸那样结合了羧酸的二胺。作为优选的二胺,是上述化学式(1)所示的脂肪族二胺(作为具体例,为亚甲基二胺、1,2-乙二胺、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、1,6-己二胺、1,7-庚二胺、1,8-辛二胺、1,9-壬二胺或 1,10-癸二胺),更优选为上述化学式(1)中 n 为 1~6 的二胺(作为具体例,为亚甲基二胺、1,2-乙二胺、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、1,6-己二胺),进一步优选为上述化学式(1)中 n=5 的 1,5-戊二胺。此外,作为本发明所精制的二胺不限于 1 种,即使是多种二胺的混合物,也能良好地精制。

[0060] 对上述二胺盐的制造方法没有特别的限制,可以列举有机合成法、发酵法、酶法、静止菌法等制造方法的例子。此外,在发酵法或者酶法的情况下,含二胺盐的培养液也包含在本发明的二胺盐水溶液中。具体地说,在精制的二胺为 1,5-戊二胺的情况下,例如,可从按照特开 2004-114 号公报、特开 2005-6650 号公报所记载的酶法以赖氨酸为原料通过赖氨酸脱羧酶反应制造的 1,5-戊二胺盐水溶液中,或者从以特开 2004-222569 号公报或 W02007/113127 中记载的糖类为原料通过发酵法获得的含 1,5-戊二胺盐的水溶液或者培养液中,根据本发明来精制 1,5-戊二胺。另外,在精制的二胺为 1,4-丁二胺的情况下,可从特表 2008-505651 记载的以鸟氨酸为原料通过鸟氨酸的脱羧酶(鸟氨酸脱羧酶)反应获得的含 1,4-丁二胺盐的培养液中,根据本发明的方法来精制 1,4-丁二胺。另外,在精制的

二胺为 L- 赖氨酸的情况下,例如,可从以特开昭 49-126891 号公报所记载的糖类为原料通过发酵法获得的含 L- 赖氨酸的培养液中,根据本发明的方法来精制 L- 赖氨酸。

[0061] 对本发明的二胺制造方法中所采用的二胺盐水溶液中的二胺盐浓度没有特别的限制,但如果浓度高,则能缩短透过纳滤膜的二胺水溶液的浓缩时间,因此非常适于降低成本,例如优选为 5g/L ~ 200g/L。

[0062] 接下来将对本发明中所用的纳滤膜的分离膜装置的优选实施方式进行说明。作为本发明中所用的纳滤膜的分离膜装置的形态,主要由用于储存培养液的原水槽、提供过滤驱动力的高压泵和用于安装纳滤膜的槽构成。

[0063] 图 1 是用于说明本发明所能采用的纳滤膜的分离膜装置的例子的概要图。此外,图 2 是用于说明本发明所能采用的纳滤膜的分离膜装置的安装了纳滤膜的例子的槽的剖面概要图。下文将对采用图 1 的纳滤膜的分离膜装置来精制二胺的方式进行说明。使用支撑板 8 将纳滤膜 7 安装在槽 2 中。接着,在原水槽内加入二胺盐水溶液,用高压泵 3 将二胺盐水溶液输送至槽中,从而进行二胺的精制。关于高压泵 3 产生的过滤压,可以在 0.1MPa ~ 8MPa 下进行。优选采用 0.5MPa ~ 7MPa,特别优选采用 1MPa ~ 6MPa。将二胺盐水溶液输送至槽 2 中,从而获得二胺被精制的过滤液 5。使在槽中浓缩过的浓缩液 4 再次返回原水槽 1 中。此时,可以通过重新在原水槽中加入与渗透液等量的二胺盐而连续进行二胺的精制(未图示)。这样,可以从二胺盐水溶液中将所期望的产物二胺与杂质分离,简便地精制二胺。

[0064] 在本发明的二胺制造方法中,可以将上述采用纳滤膜的过滤工序与其他二胺精制工序组合,优选对用纳滤膜过滤得到的二胺水溶液进一步进行蒸馏工序,从而可以获得高纯度的二胺。蒸馏工序优选在 1Pa ~ 大气压(常压,约 101kPa)的减压下进行,更优选在 100Pa ~ 15kPa 的减压下进行。关于在减压下进行时的蒸馏温度,优选在 20℃ ~ 200℃ 进行,更优选在 50℃ ~ 180℃ 进行。透过纳滤膜的二胺水溶液可以在进行该蒸馏工序之前,使用以蒸发器为代表的浓缩装置进行一次浓缩。

[0065] 另外,还优选采用对用纳滤膜过滤得到的二胺水溶液进一步进行用反渗透膜过滤以提高二胺水溶液浓度的工序。此处所述的反渗透膜,是指以大于等于被处理水的渗透压的压力差为驱动力,将离子和 / 或低分子量分子除去的过滤膜。作为此处所用的反渗透膜,例如,可以采用醋酸纤维素等纤维素系膜、和 / 或使多官能胺化合物与多官能酰卤缩聚而在微多孔性支撑膜上设置聚酰胺分离功能层而得的膜等。为了抑制反渗透膜表面的污染、即结垢,优选采用在聚酰胺分离功能层的表面上被覆具有至少 1 个能与酰卤基反应的反应性基团的化合物的水溶液、从而在分离功能层表面残存的酰卤基与该反应性基团之间形成共价键而成的、主要用于下水处理的低污染反渗透膜等。通过本发明的纳米过滤能除去大部分的盐,因而不会在反渗透膜面上生成水垢,从而能稳定地进行膜浓缩。

[0066] 作为本发明所用的反渗透膜的具体例,可列举例如,作为東レ株式会社生产的聚酰胺系反渗透膜组件的低压型的 SU-710、SU-720、SU-720F、SU-710L、SU-720L、SU-720LF、SU-720R、SU-710P、SU-720P,以及含有 UTC70 作为反渗透膜的高压型的 SU-810、SU-820、SU-820L、SU-820FA,東レ株式会社生产的醋酸纤维素系反渗透膜 SU-L100R、SC-L200R、SC-1100、SC-1200、SC-2100、SC-2200、SC-3100、SC-3200、SC-8100、SC-8200,日东电工株式会社生产的 NTR-759HR、NTR-729HF、NTR-70SWC、ES10-D、ES20-D、ES20-U、ES15-D、

ES15-U、LF10-D、アルファラバル生产的 R098pHt、R099、HR98PP、CE4040C-30D、GE 生产的 GE Sepa、Filmtec 生产的 BW30-4040、TW30-4040、XLE-4040、LP-4040、LE-4040、SW30-4040、SW30HRLE-4040 等。

[0067] 利用反渗透膜的过滤是在施加压力的条件下进行的,但该过滤压如果低于 1MPa,膜渗透速率低,如果高于 8MPa,会产生膜损伤的影响,因此优选为 1MPa ~ 8MPa 的范围。此外,如果过滤压在 1MPa ~ 7MPa 的范围内,则膜渗透通量高,因此能有效地浓缩二胺水溶液。从产生膜损伤的影响的可能性小的方面出发,最优选为 2MPa ~ 6MPa 的范围。

[0068] 由本发明的二胺制造方法获得的二胺可作为聚酰胺的原料使用。作为以该二胺为原料的聚酰胺制造方法,可采用二胺与二羧酸缩聚的公知方法(参见福本修编,“ポリアミド樹脂ハンドブック(聚酰胺树脂手册)”,日刊工业出版社(1998 年 1 月)或者特开 2004-75932 号公报)。

[0069] 作为在本发明的聚酰胺制造方法中能与二胺缩聚的二羧酸,可列举草酸、丙二酸、苹果酸、富马酸、马来酸、戊二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、琥珀酸或者己二酸等脂肪族二羧酸,或者邻苯二甲酸、间苯二甲酸或对苯二甲酸等芳族二羧酸,其中优选脂肪族二羧酸,更优选己二酸。

[0070] 作为本发明的聚酰胺制造方法所获得的聚酰胺,例如,通过六亚甲基二胺与己二酸缩聚可获得聚己二酰己二胺(尼龙 66),通过六亚甲基二胺与癸二酸缩聚可获得聚癸二酰己二胺(尼龙 610),通过六亚甲基二胺与对苯二甲酸缩聚可获得聚对苯二甲酰己二胺(尼龙 6T),通过六亚甲基二胺与间苯二甲酸缩聚可获得聚间苯二甲酰己二胺(尼龙 6I),通过 1,5-戊二胺与己二酸缩聚可获得聚己二酰戊二胺(尼龙 56),通过 1,5-戊二胺与癸二酸缩聚可获得聚癸二酰戊二胺(尼龙 510),另外还可以是它们的共聚物,例如,尼龙 6T 与尼龙 66 的共聚物(尼龙 6T/66)、尼龙 6T 与尼龙 6I 的共聚物(尼龙 6T/6I)。

[0071] 对本发明的聚酰胺制造方法所获得的聚酰胺的聚合度没有特别的限制,优选在 98% 的硫酸中、以 0.01g/mL 浓度、在 25℃ 下使用奥斯特瓦尔德粘度计测定时,相对粘度为 $\eta_r = 1.5 \sim 8.0$,更优选为 2.0 ~ 7.0。

实施例

[0072] 以下使用实施例对本发明进行更详细的说明,但是本发明不限于以下实施例。

[0073] (纳滤膜的准备)

[0074] 作为纳滤膜,按照图 2,将交联哌嗪聚酰胺系纳滤膜“UTC60”(纳滤膜 1,東レ株式会社生产)、交联哌嗪聚酰胺系“NF-400”(纳滤膜 2,フィルムテック生产)、聚酰胺系纳滤膜“NF99”(纳滤膜 3,アルファラバル生产)、醋酸纤维素系纳滤膜“GEsepa”(纳滤膜 4,GE Osmonics 生产)分别安装在ステンレス(SUS316)生产的槽上。

[0075] (二胺浓度的 HPLC 分析法)

[0076] 使用柱:CAPCELL PAK C18(资生堂)

[0077] 移动相:0.1% (w/w) H_3PO_4 : 乙腈 = 4.5 : 5.5

[0078] 检测:UV 360nm

[0079] 试样前处理:在 25 μ l 分析试样中,添加作为内标的 25 μ l 1,3-丙二胺(0.03M)、150 μ l 碳酸氢钠(0.075M)、2,4-二硝基氟苯(0.2M)的乙醇溶液并混合,在 37℃ 下保温 1 小

时。将 50 μ l 上述反应溶液溶解在 1ml 乙腈中,然后在 10000rpm 下离心 5 分钟后,取 10 μ l 进行 HPLC 分析。

[0080] (二胺盐的制备)

[0081] 分别制备 1,4- 丁二胺 (和光纯药工业株式会社生产)、1,5- 戊二胺 (和光纯药工业株式会社生产)、1,6- 己二胺 (和光纯药工业株式会社生产) 的 10g/L 的水溶液 (50L), 添加浓硫酸 (和光纯药工业株式会社生产) 至 pH 值为 7, 将得到的各二胺硫酸盐作为实施例 1 ~ 9 的起始物质。

[0082] 实施例 1 ~ 12

[0083] (用纳滤膜分离的 1,4- 丁二胺硫酸盐水溶液的制备)

[0084] 在 10g/L 的 1,4- 丁二胺硫酸盐水溶液 (50L) 中, 分别添加 1M 的氢氧化钙水溶液 (和光纯药工业株式会社生产) 至 pH 值为 9、10、11, 之后在 25°C 下搅拌 1 小时。将沉淀的硫酸钙用 2 号定性滤纸 (アドバンテック生产) 通过抽滤滤除, 回收 50L 的滤液。

[0085] (采用纳滤膜的分离实验)

[0086] 接着, 如图 1 所示, 将上述获得的 50L 滤液注入膜过滤装置的原水槽 1 中, 在通过纳滤膜时, 将高压泵 3 的压力调节至 1MPa, 回收渗透水 5。用离子色谱仪 (DIONEX 生产) 分析原水槽 1、渗透水 5 中所含的硫酸根离子、钙离子的浓度, 用高效液相色谱仪 (株式会社岛津制作所生产) 分析原水槽 1、渗透水 5 中所含的 1,4- 丁二胺的浓度。结果示于表 1。

[0087]

表 1

		pH 值	钙离子浓度			硫酸根离子浓度			1,4-丁二胺浓度			1,4-丁二胺的回 收率(%)
			原水(mg/L)	渗透水 (mg/L)	去除率 (%)	原水(mg/L)	渗透水 (mg/L)	去除率 (%)	原水(g/L)	渗透水 (g/L)	渗透率 (%)	
实施例 1	纳滤膜 1	9	576	1	99.8	1622	312	80.8	10	5.8	58	98.9
实施例 2	纳滤膜 1	10	560	0.8	99.9	1754	322	81.6	10	6	60	99
实施例 3	纳滤膜 1	11	570	0.9	99.8	1767	324	81.7	10	6.2	62	99.5
实施例 4	纳滤膜 2	9	576	5.6	99.0	1622	334	79.4	10	5.8	58	98.4
实施例 5	纳滤膜 2	10	560	6.1	98.9	1754	349	80.1	10	5.9	59	98
实施例 6	纳滤膜 2	11	570	6	98.9	1767	347	80.4	10	6	60	98.2
实施例 7	纳滤膜 3	9	576	6.3	98.9	1622	331	79.6	10	5.6	56	97
实施例 8	纳滤膜 3	10	560	6.2	98.9	1754	332	81.1	10	5.6	56	97.1
实施例 9	纳滤膜 3	11	570	6.5	98.9	1767	329	81.4	10	5.9	59	98.2
实施例 10	纳滤膜 4	9	576	6.9	98.8	1622	340	79.0	10	4.6	46	95.5
实施例 11	纳滤膜 4	10	560	6.7	98.8	1754	349	80.1	10	4.8	48	94.3
实施例 12	纳滤膜 4	11	570	6.5	98.9	1767	344	80.5	10	4.8	48	94

[0088] 如表 1 所示,可以得知:采用纳滤膜,在 9、10、11 的所有 pH 值下,都能高效除去硫酸钙,以高收率回收 1,4-丁二胺。

[0089] 实施例 13 ~ 24

[0090] (用纳滤膜分离的 1,5-戊二胺硫酸盐水溶液的制备)

[0091] 在 10g/L 的 1,5-戊二胺硫酸盐水溶液 (50L) 中,分别添加 1M 的氢氧化钙水溶液 (和光纯药工业株式会社生产) 至 pH 值为 9、10、11,之后在 25℃ 下搅拌 1 小时。将沉淀的硫酸钙用 2 号定性滤纸 (アドバンテック生产) 通过抽滤滤除,回收 50L 的滤液。

[0092] (采用纳滤膜的分离实验)

[0093] 接着,如图 1 所示,将上述获得的 50L 滤液注入膜过滤装置的原水槽 1 中,在通过纳滤膜时,将高压泵 3 的压力调节至 1MPa,回收渗透水 5。用离子色谱仪 (DIONEX 生产) 分析原水槽 1、渗透水 5 中所含的硫酸根离子、钙离子的浓度,用高效液相色谱仪 (株式会社岛津制作所生产) 分析原水槽 1、渗透水 5 中所含的 1,5-戊二胺的浓度。结果示于表 2。

[0094]

表 2

		pH 值	钙离子浓度			硫酸根离子浓度			1,5-戊二胺浓度			1,5-戊二胺的回 收率(%)
			原水(mg/L)	渗透水 (mg/L)	去除率 (%)	原水(mg/L)	渗透水 (mg/L)	去除率 (%)	原水(g/L)	渗透水 (g/L)	渗透率 (%)	
实施例 13	纳滤膜 1	9	588	1.2	99.8	1710	331	80.6	10	5.3	53	98.1
实施例 14	纳滤膜 1	10	561	0.8	99.9	1698	314	81.5	10	5.6	56	98.5
实施例 15	纳滤膜 1	11	577	0.8	99.9	1677	331	80.3	10	5.8	58	99.6
实施例 16	纳滤膜 2	9	588	5.6	99.0	1710	354	79.3	10	5.2	52	98
实施例 17	纳滤膜 2	10	561	6	98.9	1698	334	80.3	10	5.2	52	97.7
实施例 18	纳滤膜 2	11	577	6.6	98.9	1677	331	80.3	10	5.5	55	97.9
实施例 19	纳滤膜 3	9	588	6.4	98.9	1710	312	81.8	10	5.1	51	98.6
实施例 20	纳滤膜 3	10	561	6.4	98.9	1698	311	81.7	10	5.2	52	98.1
实施例 21	纳滤膜 3	11	577	6.5	98.9	1677	315	81.2	10	5.1	51	98.1
实施例 22	纳滤膜 4	9	588	7	98.8	1710	332	80.6	10	4.4	44	95.1
实施例 23	纳滤膜 4	10	561	6.9	98.8	1698	335	80.3	10	4.5	45	94.3
实施例 24	纳滤膜 4	11	577	6.9	98.8	1677	333	80.1	10	4.5	45	94.2

[0095] 如表 2 所示,可以得知:采用纳滤膜,在 9、10、11 的所有 pH 值下,都能高效除去硫酸钙,以高收率回收 1,5-戊二胺。

[0096] 实施例 25 ~ 36

[0097] (用纳滤膜分离的 1,6-己二胺硫酸盐水溶液的制备)

[0098] 在 10g/L 的 1,6-己二胺硫酸盐水溶液 (50L) 中,分别添加 1M 的氢氧化钙水溶液至 pH 值为 9、10、11,之后在 25℃ 下搅拌 1 小时。将沉淀的硫酸钙用 2 号定性滤纸 (アドバンテック 生产) 通过抽滤滤除,回收 50L 的滤液。

[0099] (采用纳滤膜的分离实验)

[0100] 接着,如图 1 所示,将上述获得的 50L 滤液注入膜过滤装置的原水槽 1 中,在通过纳滤膜时,将高压泵 3 的压力调节至 1MPa,回收渗透水 5。用离子色谱仪 (DIONEX 生产) 分析原水槽 1、渗透水 5 中所含的硫酸根离子、钙离子的浓度,用高效液相色谱仪 (株式会社岛津制作所 生产) 分析原水槽 1、渗透水 5 中所含的 1,6-己二胺的浓度。结果示于表 3。

[0101]

表 3

		pH 值	钙离子浓度			硫酸根离子浓度			1,6-己二胺浓度			1,6-己二胺的回收率(%)
			原水(mg/L)	渗透水(mg/L)	去除率(%)	原水(mg/L)	渗透水(mg/L)	去除率(%)	原水(g/L)	渗透水(g/L)	渗透率(%)	
实施例 25	纳滤膜 1	9	589	1	99.8	1659	319	80.8	10	4.8	48	97.9
实施例 26	纳滤膜 1	10	579	0.8	99.9	1670	320	80.8	10	5	50	98.4
实施例 27	纳滤膜 1	11	576	0.8	99.9	1711	341	80.1	10	5.1	51	98.9
实施例 28	纳滤膜 2	9	589	5.4	99.1	1659	349	79.0	10	4.6	46	97.7
实施例 29	纳滤膜 2	10	579	5.6	99.0	1670	325	80.5	10	4.8	48	98
实施例 30	纳滤膜 2	11	576	6.3	98.9	1711	333	80.5	10	5.1	51	98.1
实施例 31	纳滤膜 3	9	589	6.7	98.9	1659	313	81.1	10	4.7	47	97.8
实施例 32	纳滤膜 3	10	579	7	98.8	1670	332	80.1	10	4.9	49	98.4
实施例 33	纳滤膜 3	11	576	7	98.8	1711	311	81.8	10	5	50	98.4
实施例 34	纳滤膜 4	9	589	6.9	98.8	1659	301	81.9	10	3.5	35	93
实施例 35	纳滤膜 4	10	579	6.9	98.8	1670	302	81.9	10	3.5	35	93.3
实施例 36	纳滤膜 4	11	576	6.9	98.8	1711	301	82.4	10	3.6	36	93.5

[0102] 如表 3 所示,可以得知:采用纳滤膜,在 9、10、11 的所有 pH 值下,都能高效除去硫酸钙,以高收率回收 1,6-己二胺。

[0103] 实施例 37 ~ 48

[0104] (用纳滤膜分离的 1,5- 戊二胺己二酸盐水溶液的制备)

[0105] 在 10g/L 的 1,5- 戊二胺 (和光纯药工业株式会社生产) 中, 添加 10g/L 的己二酸水溶液 (和光纯药工业株式会社生产) 至 pH 值为 7, 得到 1,5- 戊二胺己二酸盐水溶液 (50L)。在其中分别添加 1M 的氢氧化钙水溶液 (和光纯药工业株式会社生产) 至 pH 值为 9、10、11, 之后在 25℃ 下搅拌 1 小时。

[0106] (采用纳滤膜的分离实验)

[0107] 接着, 如图 1 所示, 将上述获得的 50L 水溶液注入膜过滤装置的原水槽 1 中, 在通过纳滤膜时, 将高压泵 3 的压力调节至 1MPa, 回收渗透水 5。用离子色谱仪 (DIONEX 生产) 分析原水槽 1、渗透水 5 中所含的钙离子的浓度, 用高效液相色谱仪 (株式会社岛津制作所生产) 分析原水槽 1、渗透水 5 中所含的 1,5- 戊二胺、己二酸的浓度。结果示于表 4。

[0108]

表 4

		pH 值	钙离子浓度			己二酸浓度			1,5-戊二胺浓度			1,5-戊二胺的回 收率(%)
			原水(mg/L)	渗透水 (mg/L)	去除率 (%)	原水(mg/L)	渗透水 (mg/L)	去除率 (%)	原水(g/L)	渗透水 (g/L)	渗透率 (%)	
实施例 37	纳滤膜 1	9	589	1.1	99.8	1669	317	81.0	10	5.3	53	98.4
实施例 38	纳滤膜 1	10	588	0.8	99.9	1701	322	81.1	10	5.5	55	98.6
实施例 39	纳滤膜 1	11	580	0.7	99.9	1721	341	80.2	10	5.9	59	99
实施例 40	纳滤膜 2	9	589	5.4	99.1	1669	323	80.6	10	5	50	97.5
实施例 41	纳滤膜 2	10	588	5.5	99.1	1701	323	81.0	10	5.1	51	97.8
实施例 42	纳滤膜 2	11	580	5.7	99.0	1721	340	80.2	10	5.4	54	97.7
实施例 43	纳滤膜 3	9	589	6.3	98.9	1669	330	80.2	10	5.1	51	97.6
实施例 44	纳滤膜 3	10	588	6.4	98.9	1701	324	81.0	10	5.2	52	98.1
实施例 45	纳滤膜 3	11	580	6.3	98.9	1721	337	80.4	10	5.4	54	98.3
实施例 46	纳滤膜 4	9	589	6.9	98.8	1669	308	81.5	10	4.5	45	94.4
实施例 47	纳滤膜 4	10	588	6.8	98.8	1701	312	81.7	10	4.6	46	94.6
实施例 48	纳滤膜 4	11	580	6.8	98.8	1721	311	81.9	10	4.7	47	94.6

[0109] 如表 4 所示,可以得知 :采用纳滤膜,在 9、10、11 的所有 pH 值下,都能高效除去己二酸钙,以高收率回收 1,5- 戊二胺。

[0110] 此外,在上述实施例 1~实施例 48 中,没有更换新的纳滤膜,而是使用同一个纳滤膜进行的,在上述过滤压下,能高效除去硫酸钙。

[0111] 实施例 49~60

[0112] (酶法制造的 1,5-戊二胺硫酸盐的制备)

[0113] 首先,根据特开 2004-114 号公报的参考例 1(1)~(3) 所记载的方法调制 L-赖氨酸脱羧酶。接着,将 50% 的 L-赖氨酸水溶液(Fluka 社生产)稀释成 20% 的水溶液,在该水溶液中滴加硫酸至 pH 值为 6,调制成赖氨酸硫酸盐水溶液。在上述赖氨酸硫酸盐水溶液中添加终浓度为 0.05mM 的磷酸吡哆醛单水合物(Fluka 社生产),在其中加入终浓度为 50mg/L 的 L-赖氨酸脱羧酶,在 45℃ 下反应 48 小时。反应结束后,将调制的 1,5-戊二胺硫酸盐水溶液稀释,从而制备 10g/L 的 1,5-戊二胺硫酸盐水溶液(50L)。

[0114] (用纳滤膜分离的 1,5-戊二胺硫酸盐水溶液的制备)

[0115] 在 10g/L 的 1,5-戊二胺硫酸盐水溶液(50L) 中,分别添加 1M 的氢氧化钙水溶液(和光纯药工业株式会社生产)至 pH 值为 9、10、11,之后在 25℃ 下搅拌 1 小时。将沉淀的硫酸钙用 2 号定性滤纸(アドバンテック生产)通过抽滤滤除,回收 50L 的滤液。

[0116] (采用纳滤膜的分离实验)

[0117] 接着,如图 1 所示,将上述获得的 50L 水溶液注入膜过滤装置的原水槽 1 中,在通过纳滤膜时,将高压泵 3 的压力调节至 1MPa,回收渗透水 5。用离子色谱仪(DIONEX 生产)分析原水槽 1、渗透水 5 中所含的硫酸根离子、钙离子的浓度,用高效液相色谱仪(株式会社岛津制作所生产)分析原水槽 1、渗透水 5 中所含的 1,5-戊二胺的浓度。结果示于表 5。

[0118]

表 5

		pH 值	钙离子浓度			硫酸根离子浓度			1,5-戊二胺浓度			1,5-戊二胺的回 收率(%)
			原水(mg/L)	渗透水 (mg/L)	去除率 (%)	原水(mg/L)	渗透水 (mg/L)	去除率 (%)	原水(g/L)	渗透水 (g/L)	渗透率 (%)	
实施例 49	纳滤膜 1	9	598	1.2	99.8	1723	331	80.8	10	5.4	54	98
实施例 50	纳滤膜 1	10	580	0.8	99.9	1701	314	81.5	10	5.5	55	98.3
实施例 51	纳滤膜 1	11	587	0.8	99.9	1733	331	80.9	10	5.9	59	99.4
实施例 52	纳滤膜 2	9	598	5.6	99.1	1723	350	79.7	10	5.2	52	97.5
实施例 53	纳滤膜 2	10	580	6.1	98.9	1701	344	79.8	10	5.2	52	97.6
实施例 54	纳滤膜 2	11	587	6.5	98.9	1733	333	80.8	10	5.4	54	97.5
实施例 55	纳滤膜 3	9	598	6.3	98.9	1723	316	81.7	10	5	50	97.5
实施例 56	纳滤膜 3	10	580	6.4	98.9	1701	315	81.5	10	5.1	51	97.6
实施例 57	纳滤膜 3	11	587	6.6	98.9	1733	315	81.8	10	5.2	52	97.9
实施例 58	纳滤膜 4	9	598	6.9	98.8	1723	313	81.8	10	4.5	45	94.1
实施例 59	纳滤膜 4	10	580	7	98.8	1701	314	81.5	10	4.6	46	94.4
实施例 60	纳滤膜 4	11	587	7	98.8	1733	331	80.9	10	4.6	46	94.9

[0119] 如表 5 所示,可以得知:采用纳滤膜,在 9、10、11 的所有 pH 值下,都能高效除去硫酸钙,以高收率回收 1,5-戊二胺。

[0120] 实施例 61 ~ 72

[0121] (酶法制造的 1,5-戊二胺己二酸盐的制备)

[0122] 首先,根据特开 2004-114 号公报的参考例 1(1) ~ (3) 所记载的方法调制 L-赖氨酸脱羧酶。接着,将 50% 的 L-赖氨酸水溶液 (Fluka 社生产) 稀释成 20% 的水溶液,在该水溶液中滴加己二酸 (和光纯药工业株式会社生产) 至 pH 值为 6,调制成赖氨酸己二酸盐水溶液。在上述赖氨酸己二酸盐水溶液中加入终浓度为 0.05mM 的磷酸吡哆醛单水合物 (Fluka 社生产),在其中加入终浓度为 50mg/L 的 L-赖氨酸脱羧酶,在 45℃ 下反应 48 小时。反应结束后,将调制的 1,5-戊二胺己二酸盐水溶液稀释,从而制备 10g/L 的 1,5-戊二胺己二酸盐水溶液 (50L)。

[0123] (用纳滤膜分离的 1,5-戊二胺己二酸盐水溶液的制备)

[0124] 在 10g/L 的 1,5-戊二胺己二酸盐水溶液 (50L) 中,分别添加 1M 的氢氧化钙水溶液 (和光纯药工业株式会社生产) 至 pH 值为 9、10、11,之后在 25℃ 下搅拌 1 小时。将沉淀的己二酸钙用 2 号定性滤纸 (アドバンテック生产) 进行抽滤滤除,回收 50L 的滤液。

[0125] (采用纳滤膜的分离实验)

[0126] 接着,如图 1 所示,将上述获得的 50L 水溶液注入膜过滤装置的原水槽 1 中,在通过纳滤膜时,将高压泵 3 的压力调节至 1MPa,回收渗透水 5。用离子色谱仪 (DIONEX 生产) 分析原水槽 1、渗透水 5 中所含的钙离子的浓度,用高效液相色谱仪 (株式会社岛津制作所生产) 分析原水槽 1、渗透水 5 中所含的 1,5-戊二胺、己二酸的浓度。结果示于表 6。

[0127]

表 6

		pH 值	钙离子浓度			己二酸浓度			1,5-戊二胺浓度			1,5-戊二胺的回 收率(%)
			原水(mg/L)	渗透水 (mg/L)	去除率 (%)	原水(mg/L)	渗透水 (mg/L)	去除率 (%)	原水(g/L)	渗透水 (g/L)	渗透率 (%)	
实施例 61	纳滤膜 1	9	589	1.1	99.8	1669	317	81.0	10	5.3	53	98.4
实施例 62	纳滤膜 1	10	588	0.8	99.9	1701	322	81.1	10	5.5	55	98.6
实施例 63	纳滤膜 1	11	580	0.7	99.9	1721	341	80.2	10	5.9	59	99
实施例 64	纳滤膜 2	9	589	5.5	99.1	1669	321	80.8	10	5	50	97.5
实施例 65	纳滤膜 2	10	588	5.5	99.1	1701	323	81.0	10	5.3	53	97.6
实施例 66	纳滤膜 2	11	580	5.7	99.0	1721	333	80.7	10	5.4	54	97.7
实施例 67	纳滤膜 3	9	589	6	99.0	1669	321	80.8	10	5.1	51	97.4
实施例 68	纳滤膜 3	10	588	6.5	98.9	1701	322	81.1	10	5.3	53	97.5
实施例 69	纳滤膜 3	11	580	6.3	98.9	1721	320	81.4	10	5.4	54	97.7
实施例 70	纳滤膜 4	9	589	7.1	98.8	1669	301	82.0	10	4.6	46	94.3
实施例 71	纳滤膜 4	10	588	6.9	98.8	1701	309	81.8	10	4.6	46	94.4
实施例 72	纳滤膜 4	11	580	7	98.8	1721	311	81.9	10	4.8	48	94.1

[0128] 如表 6 所示,可以得知:采用纳滤膜,在 9、10、11 的所有 pH 值下,都能高效除去己二酸钙,以高收率回收 1,5-戊二胺。

[0129] 实施例 73 ~ 84

[0130] (酶法制造的 1,5- 戊二胺硫酸盐的制备)

[0131] (1) 赖氨酸脱羧酶表达载体的制造

[0132] 以数据库 (Genebank) 中注册的大肠杆菌的赖氨酸脱羧酶基因 (序列号 1) 的碱基序列为基础, 设计 PCR 引物 (序列号 2、3)。在 PCR 用的引物的末端分别添加 HindIII 切割位点和 XbaI 切割位点。

[0133] 采用这些引物, 以大肠杆菌 K12 菌株 (ATCC10798) 的基因组 DNA 为模板进行 PCR, 获得了约 2.2kb 的扩增片段。将该扩增片段用 HindIII 和 XbaI (タカラバイオ) 切割, 然后导入到 pUC19 (タカラバイオ) 的 HindIII/XbaI 切割位点, 从而制作赖氨酸脱羧表达载体 pCAD1。pCAD1 在 lac 启动子的下游导入了 cadA 基因, 能通过 IPTG 诱导表达。

[0134] (2) 向宿主导入表达载体

[0135] 将 (1) 中制造的表达载体 pCAD1 导入大肠杆菌 JM109 菌株中。导入后, 以对抗生素氨苄青霉素的耐药性为指标, 进行重组大肠杆菌的筛选, 得到转化体。将该转化体命名为大肠杆菌 CAD1 菌株。

[0136] (3) 通过转化株制造 1,5- 戊二胺

[0137] 如下培养转化株。用试管取 5ml 的表 6 所示的 MS 培养基, 在其中加入终浓度为 50mg/L 的氨苄青霉素, 接种 1 白金耳的量的 CAD1 菌株, 在 30℃ 下振荡 24 小时进行预培养。

[0138] 表 7

[0139]	葡萄糖	50	g/L
	硫酸镁七水合物	1	g/L
	硫酸铵	16	g/L
	磷酸二氢钾	1	g/L
	硫酸锰(II)五水合物	10	mg/L
	硫酸铁(II)七水合物	10	mg/L
	酵母提取物	2	g/L

[0140] 接着, 将 95ml 的 MS 培养基加入带有挡板的 500ml 三角烧瓶中, 在其中加入终浓度为 50mg/L 的氨苄青霉素。继续将预培养的上述培养液全部接种到该培养基中, 在 37℃ 下搅拌培养 8 小时 (预培养)。继续将该预培养液接种到已加入 1L MS 培养基的微型发酵缸 (バイオット社生产, 容积 2L) 中, 固定搅拌速度 (800rpm)、通气量 (1L/ 分钟)、温度 (37℃)、pH 值 (pH 值为 6.5) 进行培养 (主培养)。此外, pH 值的调节是用 2N 的硫酸和 4N 的氢氧化钠进行的, 而且, 在培养开始后第 15 小时补加 100mL 的 50% 葡萄糖。培养经 24 小时结束, 测定除去菌体后的培养上清液中的 1,5- 戊二胺硫酸盐浓度, 结果确认了 3g/L 的蓄积。

[0141] (用纳滤膜分离的 1,5- 戊二胺硫酸盐水溶液的制备)

[0142] 在用发酵法获得的含有 3g/L 的 1,5- 戊二胺硫酸盐的培养上清液 (反复发酵, 制备 50L) 中, 分别加入 1M 的氢氧化钙水溶液 (和光纯药工业株式会社生产) 至 pH 值为 9、10、11, 之后在 25℃ 下搅拌 1 小时。将沉淀的硫酸钙用 2 号定性滤纸 (アドバンテック生产) 通过抽滤滤除, 回收 50L 的滤液。

[0143] (利用纳滤膜的分离实验)

[0144] 接着,如图 1 所示,将上述获得的 50L 水溶液注入膜过滤装置的原水槽 1 中,在通过纳滤膜时,将高压泵 3 的压力调节至 1MPa,回收渗透水 5。用离子色谱仪(DIONEX 生产)分析原水槽 1、渗透水 5 中所含的硫酸根离子、钙离子的浓度,用高效液相色谱仪(株式会社岛津制作所生产)分析原水槽 1、渗透水 5 中所含的 1,5-戊二胺的浓度。结果示于表 8。

[0145]

表 8

		pH	钙离子浓度			硫酸根离子浓度			1,5-戊二胺浓度			1,5-戊二胺的回 收率(%)
			原水(mg/L)	渗透水 (mg/L)	去除率 (%)	原水(mg/L)	渗透水 (mg/L)	去除率 (%)	原水(g/L)	渗透水 (g/L)	渗透率 (%)	
实施例 73	纳滤膜 1	9	601	0.9	99.9	1712	331	80.7	3	1.6	53	97.9
实施例 74	纳滤膜 1	10	592	0.8	99.9	1711	314	81.6	3	1.7	57	99
实施例 75	纳滤膜 1	11	599	0.7	99.9	1712	331	80.7	3	1.8	60	99.2
实施例 76	纳滤膜 2	9	601	5.2	99.1	1712	351	79.5	3	1.5	50	97.5
实施例 77	纳滤膜 2	10	592	5.3	99.1	1711	343	80.0	3	1.5	50	97.2
实施例 78	纳滤膜 2	11	599	5.5	99.1	1712	331	80.7	3	1.6	53	97.4
实施例 79	纳滤膜 3	9	601	5.7	99.1	1712	313	81.7	3	1.5	50	97.2
实施例 80	纳滤膜 3	10	592	5.8	99.0	1711	320	81.3	3	1.4	47	97.3
实施例 81	纳滤膜 3	11	599	5.9	99.0	1712	320	81.3	3	1.5	50	97.7
实施例 82	纳滤膜 4	9	601	6.8	98.9	1712	315	81.6	3	1	33	93.9
实施例 83	纳滤膜 4	10	592	6.9	98.8	1711	320	81.3	3	1.1	37	93.9
实施例 84	纳滤膜 4	11	599	6.9	98.8	1712	317	81.5	3	1.1	37	94.1

[0146] 如表 8 所示,可以得知 :采用纳滤膜,在 9、10、11 的所有 pH 值下,都能高效除去硫酸钙,以高收率回收 1,5- 戊二胺。

[0147] 实施例 85

[0148] (1,5-戊二胺水溶液的浓缩、蒸馏)

[0149] 采用实施例 13 的条件进行纳滤膜分离,将 48L 渗透液(1,5-戊二胺浓度:8g/L)以 3MPa 的操作压力通过反渗透膜(東レ株式会社生产的反渗透膜:SU-810)。回收反渗透膜的非渗透液(80g/L、5L),使用旋转蒸发器(东京理化器械株式会社生产),在减压下(50hPa)下使水蒸发,进行浓缩(950g/L、0.4L)。此时没有发现硫酸钙析出,能以 99% 的回收率回收 1,5-戊二胺。

[0150] 接着,在 12kPa、100℃ 下进行减压蒸馏。在蒸馏残渣中没有发现硫酸钙的析出,能以 99% 的收率进行蒸馏。

[0151] 实施例 86

[0152] (聚酰胺的制造)

[0153] 将实施例 63 获得的 1,5 戊二胺与己二酸(和光纯药工业株式会社生产)的等摩尔盐的 50 重量%水溶液调制成至 50g(100.8mmol),再在试管中加入 1.542g(1.512mmol) 1,5-戊二胺的 10 重量%水溶液,装入高压釜中密封,进行氮气置换。接着,将加热器温度设定为 285℃,开始加热。在釜内压力达到 17.5kg/cm² 后,将釜内压力在 17.5kg/cm² 下保持 2 小时。然后,经过 1.5 小时使釜内压力回到常压,当釜内温度达到 27.5℃ 时停止加热。室温放置冷却后,将试管从高压釜内取出,得到聚己二酰戊二胺树脂。

[0154] (聚酰胺熔点的测定)

[0155] 用差示扫描量热器(セイコー电子工业生产的ロボット DSC RDC220),在氮气气氛下,取 5mg 上述制造的聚酰胺试样,升温至 285℃ 保持 3 分钟,试样完全熔融后,以 20℃ / 分钟的降温速率降温至 30℃ 并保持 3 分钟,然后在以 20℃ / 分钟的升温速率从 30℃ 升温至 285℃ 时测得的吸热峰的温度(熔点)为 254℃。

[0156] (聚酰胺粘度的测定)

[0157] 将上述制造的聚酰胺在 98% 的硫酸中、以 0.01g/mL 的浓度、在 25℃ 下用奥斯特瓦尔德粘度计测定相对粘度(η_r),结果是 $\eta_r = 2.76$ 。

[0158] 比较例 1

[0159] (不使用纳滤膜的 1,5-戊二胺硫酸盐的精制)

[0160] 与实施例 13 同样地,在 10g/L 的 1,5-戊二胺硫酸盐水溶液(50L)中,添加 1M 的氢氧化钙水溶液至 pH 值为 9,然后在 25℃ 下搅拌 1 小时。将沉淀的硫酸钙用 2 号定性滤纸(アドバンテック生产)通过抽滤滤除,回收 50L 的滤液。然后,对 50L 滤液用旋转蒸发器(东京理化器械株式会社生产)在减压下(50hPa)下使水蒸发而进行浓缩(950g/L、0.4L)。此时,发现硫酸钙析出。然后,在 12kPa、100℃ 下进行减压蒸馏,结果在蒸馏残渣中进一步析出硫酸钙,蒸馏收率为 70%。

[0161] 比较例 2

[0162] (不使用纳滤膜的 1,5-戊二胺己二酸盐的精制)

[0163] 与实施例 39 同样地,在 10g/L 的 1,5-戊二胺己二酸盐水溶液(50L)中添加 1M 的氢氧化钙水溶液至 pH 值为 11,然后在 25℃ 下搅拌 1 小时。将沉淀的硫酸钙用 2 号定性滤纸(アドバンテック生产)通过抽滤滤除,回收 50L 的滤液。然后,对 50L 滤液用旋转蒸发器(东京理化器械株式会社生产)在减压下(50hPa)下使水蒸发而进行浓缩(950g/L、0.4L)。

此时,发现己二酸钙析出。然后,在 12kPa、100℃下进行减压蒸馏,结果在蒸馏残渣中进一步析出硫酸钙,蒸馏收率为 30%。

[0164] 比较例 3

[0165] (通过萃取操作精制 1,5-戊二胺硫酸盐)

[0166] 与实施例 13 同样地,在 10g/L 的 1,5-戊二胺硫酸盐水溶液 (50L) 中添加 1M 的氢氧化钙水溶液至 pH 值为 9,然后在 25℃下搅拌 1 小时。将沉淀的硫酸钙用 2 号定性滤纸 (アドバンテック生产) 通过抽滤滤除,回收 50L 的滤液。然后,在 50L 滤液中加入 20L 氯仿 (和光纯药工业株式会社生产),用分液漏斗进行萃取。用 HPLC 分析萃取的有机层、水层中所含的 1,5-戊二胺,有机层中的回收率为 50%。在萃取后的水层中再次加入 20L 氯仿,用分液漏斗重复进行萃取,回收率也没有超过 80%。而且,萃取操作产出了 100L 以上的有机溶剂废液。

[0167] 从以上的实施例和比较例的结果可以明了,通过采用纳滤膜从含二胺盐的水溶液中高效除去盐,可以以高收率回收二胺,该二胺可作为聚酰胺的原料使用。即,可以得知,与用有机溶剂进行萃取相比,通过用纳滤膜过滤含有二胺盐的水溶液,能以更高收率精制聚酰胺原料用的二胺。

[0168] 产业可利用性

[0169] 与现有的利用有机溶剂的萃取操作相比。本发明的二胺制造方法可以以更简单的操作有效地除去二胺盐水溶液中所含的盐,因此,在获得适于作为聚酰胺原料的二胺的时是有用的。

[0001]

序列表

<110> 东丽株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.)

<120> 二胺和聚酰胺的制造方法

<130> 09028

<160> 3

<170> PatentIn 版本 3.1

<210> 1

<211> 2148

<212> DNA

<213> 大肠杆菌 (Escherichia coli)

<400> 1

atgaacgtta ttgcaatatt gaatcacatg ggggtttatt ttaaagaaga acccatccgt	60
gaacttcatac gcgcgcttga acgtctgaac ttccagattg tttacccgaa cgaccgtgac	120
gacttattaa aactgatcga aaacaatgcg cgtctgtgcg gcgttatTTT tgactgggat	180
aaatataatc tcgagctgtg cgaagaaatt agcaaaatga acgagaacct gccgttgtac	240
gcgttcgcta atacgtattc cactctcgat gtaagcctga atgacctgcg tttacagatt	300
agcttctttg aatatgcgtt ggggtctgct gaagatattg ctaataagat caagcagacc	360
actgacgaat atatcaacac tattctgcct ccgtgacta aagcactgtt taaatatgtt	420
cgtgaaggta aatatacttt ctgtactcct ggtcacatgg gcggtactgc attccagaaa	480
agcccggtag gtagcctgtt ctatgatttc tttgggtccga ataccatgaa atctgatatt	540
tccatttcag tatctgaact gggttctctg ctggatcaca gtggtccaca caaagaagca	600
gaacagtata tcgctcgcgt ctttaacgca gaccgcagct acatgggtgac caacggtact	660
tccactgcga acaaaattgt tggtatgtac tctgctccag caggcagcac cattctgatt	720
gaccgtaact gccacaaatc gctgaccac ctgatgatga tgagcgatgt tacgccaatc	780

[0002]

tatttccgcc cgaccgtaa cgcttacggt attcttggtg gtatcccaca gagtgaattc	840
cagcacgcta ccattgctaa gcgcgtgaaa gaaacaccaa acgcaacctg gccggtacat	900
gctgtaatta ccaactctac ctatgatggt ctgctgtaca acaccgactt catcaagaaa	960
acactggatg tgaaatccat ccactttgac tccgcgtggg tgccttacac caactttctca	1020
ccgattttacg aaggtaaagt cggtatgagc ggtggccgtg tagaaggga agtgattttac	1080
gaaacccagt ccactcaca actgctggcg gcgttctctc aggtttccat gatccacgtt	1140
aaaggtgacg taaacgaaga aacctttaac gaagcctaca tgatgcacac caccacttct	1200
ccgcactacg gtatcgtggc gtccactgaa accgctcggc cgatgatgaa aggcaatgca	1260
ggtaagcgtc tgatcaacgg ttctattgaa cgtgcgatca aattccgtaa agagatcaaa	1320
cgtctgagaa cggaatctga tggctgggtc tttgatgtat ggacgccgga tcatatcgat	1380
acgactgaat gctggccgct gcgttctgac agcacctggc acggcttcaa aaacatcgat	1440
aacgagcaca tgtatcttga cccgatcaaa gtcaccctgc tgactccggg gatggaaaaa	1500
gacggcacca tgagcgactt tggatttccg gccagcatcg tggcgaaata cctcgacgaa	1560
catggcatcg ttgttgagaa aaccgggtccg tataacctgc tgttcctgtt cagcatcggt	1620
atcgataaga ccaaagcact gagcctgctg cgtgctctga ctgactttaa acgtgcgttc	1680
gacctgaacc tgcgtgtgaa aaacatgctg ccgtctctgt atcgtgaaga tcctgaattc	1740
tatgaaaaca tgcgtattca ggaactggct cagaatatcc acaaactgat tgttcaccac	1800
aatctgccgg atctgatgta tcgcgcattt gaagtgtgc cgacgatggt aatgactccg	1860
tatgctgcat tccagaaaga gctgcacggt atgaccgaag aagtttacct cgacgaaatg	1920
gtaggtcgta ttaacgcaa tatgatcctt ccgtaccgc cgggagttcc tctggtaatg	1980
ccgggtgaaa tgatcaccga agaaagccgt ccggttctgg agttcctgca gatgctgtgt	2040
gaaatcggcg ctactatcc gggtttgaa accgatattc acggtgcata ccgtcaggct	2100

[0003]

gatggccgct ataccgttaa ggtattgaaa gaagaaagca aaaaataa	2148
--	------

<210> 2

<211> 35

<212> DNA

<213> 人工序列

<220>

<223> 引物

<400> 2

cttcccttgt tctagataat tattttttgc tttct	35
--	----

<210> 3

<211> 35

<212> DNA

<213> 人工序列

<220>

<223> 引物

<400> 3

gacccggact caagcttcaa aaatgaaatt aggag	35
--	----

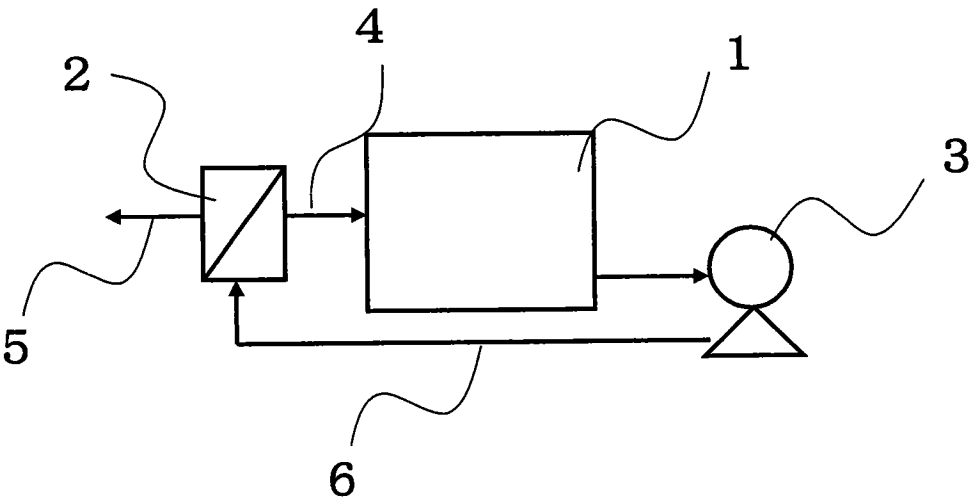


图 1

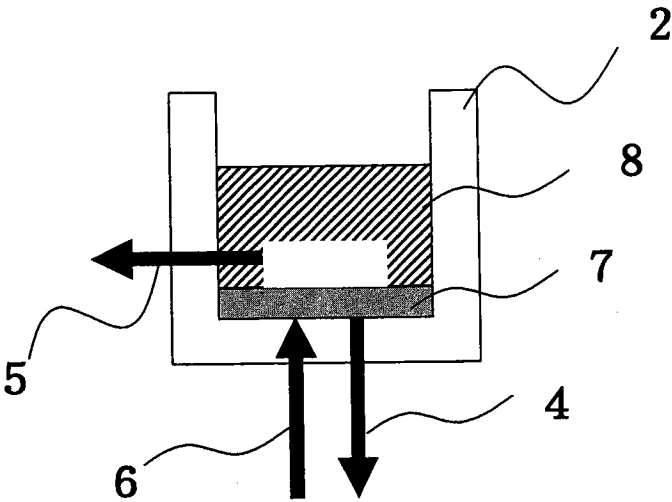


图 2