

申請日期: 88.1.28	案號: 88101314
類別: C08G6P/00	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

502045

一、發明名稱	中文	由胺基腈行聚醯胺之連續製備
	英文	CONTINUOUS PREPARATION OF POLYAMIDES FROM AMINONITRILES
二、發明人	姓名 (中文)	1. 瑞夫 莫沙德特 2. 法克 希德布蘭德特 3. 伊柏哈德 法奇斯
	姓名 (英文)	1. RALF MOHRSLADT 2. VOLKER HILDEBRANDT 3. EBERHARD FUCHS
	國籍	1. 德國 2. 德國 3. 德國
	住、居所	1. 德國史威茲根市史特那利街5號 2. 德國曼翰市艾姆 布朗尼卡頓街23號 3. 德國富蘭肯索爾市本雪莫 林街5C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



本案已向

國(地區)申請專利

德國 DE

申請日期

1998/02/02 19804023.7

案號

主張優先權

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提升溫度和提升壓力下，由胺基腈和水製備聚醯胺之連續方法。

US 4,629,776 說明一種由 ω -胺基腈(例如 ω -胺基-己腈(ACN))製造聚醯胺之催化方法。ACN 係在作為觸媒之催化量氧化硫化合物存在下，與水反應。硫酸為所使用之觸媒之實例。

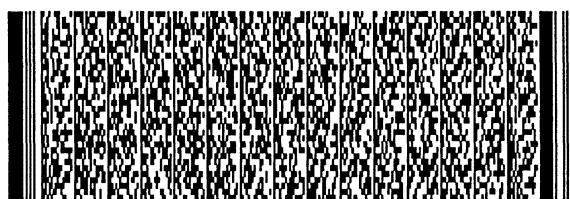
US 4,568,736 說明一種製造聚醯胺之類似催化方法。本例中使用之觸媒為含氧磷化合物、磷酸或磷酸。

在兩個方法中，觸媒之完全去除實際上係不可能的。聚合物中觸媒之存在會妨礙高分子量聚合物之建構，並會危害後來的方法操作，例如，紡織。另外，在所得之聚合物中，有高的揮發性物含有量，以至於聚醯胺係難以處理。

EP-A-0 479 306 說明由 ω -胺基腈行聚醯胺之製備。 ω -胺基腈係在作為觸媒之含氧磷化合物存在下，與水反應。一旦得到200至260℃之反應溫度，藉由減壓作用持續除去氨和水，並同時持續加入水，所選定之壓力範圍為14至24 $\times 10^6$ 帕(14-24 巴(bar))。

DE-A-43 39 648 係關於一種藉由使胺基碳腈與水在使用多相觸媒之液相中反應，而製備己內醯胺之方法。適當的多相觸媒包括周期表之第2、3和4主族元素之酸性、鹼性或兩性氧化物。例如，可使用二氧化鈦。例如，觸媒係以擠壓製品之形狀使用。

在某些情形下，現存方法不適合需要被改善之空間時間生產定額和分子量組合。另外，不是總是得到具有必要純



五、發明說明 (2)

度之產物。

本發明之一主旨為，提供一種由胺基腈和水製備聚醯胺之方法，與現存方法比較，其有改良過分子量組合和改良過空間時間生產定額，而沒有產物之污染。

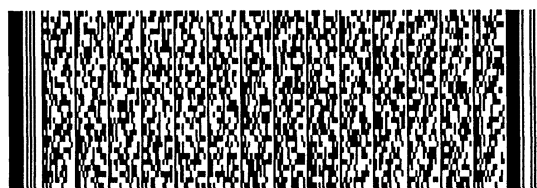
已發現，該主旨係根據本發明藉由由至少一種胺基腈與水之反應，來製備聚醯胺之連續方法而達成，其包括：

(1) 在90至400℃之溫度和0.1至 35×10^6 帕(Pa)之壓力下，於含布忍司特酸觸媒之流量管中，使至少一種胺基腈與水反應，以得到反應產物，此布忍司特酸觸媒係選自包括： β -沸石觸媒、薄片-矽酸鹽觸媒或包含70至100重量%銳鈦礦和0至30重量%金紅石，且其中高達40重量%二氧化鈦可被氧化鎢取代之二氧化鈦觸媒，

(2) 在150至400℃之溫度和較步驟1中壓力為低之壓力下，使反應混合物在布忍司特酸觸媒之存在下進一步反應，此布忍司特酸觸媒係選自包括 β -沸石觸媒、薄片-矽酸鹽觸媒或包含70至100重量%銳鈦礦和0至30重量%金紅石，且其中高達40重量%二氧化鈦可被氧化鎢取代之二氧化鈦觸媒，溫度和壓力被選擇，以便得到初氣相和初液或初固相或初固和初液相之混合物，且初氣相係分離自初液或初固相中或分離自初液初固相之混合物，

(3) 在150至370℃之溫度和0.1至 30×10^6 帕(Pa)之壓力下，使初液或初固相或初液和初固相之混合物與含水之氣相或液相摻和，以獲得產物混合物。

本發明更提供一種由至少一種胺基腈與水之反應來製備



五、發明說明 (3)

聚醯胺之連續方法，其包括：

(1) 在90至400℃之溫度和0.1至 35×10^6 帕(Pa)之壓力下，於含布忍司特酸觸媒之流量管中，使至少一種胺基腈與水反應，以得到反應產物，此布忍司特酸觸媒係選自包括： β -沸石觸媒、薄片-矽酸鹽觸媒或包含70至100重量%銳鈦礦和0至30重量%金紅石，且其中高達40重量%二氧化鈦可被氧化鎢取代之二氧化鈦觸媒，

(2) 在150至400℃之溫度和較步驟1中壓力為低之壓力下，使反應混合物在布忍司特酸觸媒之存在下進一步反應，此布忍司特酸觸媒係選自包括： β -沸石觸媒、薄片-矽酸鹽觸媒或包含70至100重量%銳鈦礦和0至30重量%金紅石，且其中高達40重量%二氧化鈦可被氧化鎢取代之二氧化鈦觸媒，溫度和壓力被選擇，以便得到初氣相和初液或初固相或初固和初液相之混合物，並且初氣相係分離自初液或初固相或分離自初液和初固相之混合物，

(3) 在150至370℃之溫度和0.1至 30×10^6 帕(Pa)之壓力下，於含布忍司特酸觸媒之流量管中，使初液或初固相或初液和初固相之混合物與含水之氣或液相摻合，以得到產物混合物，此布忍司特酸觸媒係選自包括： β -沸石觸媒、薄片-矽酸鹽觸媒或包含70至100重量%銳鈦礦和0至30重量%金紅石，且其中高達40重量%二氧化鈦可被氧化鎢取代之二氧化鈦觸媒。

上述方法較佳係進一步包括下列步驟：

(4) 使產物混合物在200至350℃之溫度和較步驟3之壓



五、發明說明 (4)

力為低之壓力下後冷凝，溫度和壓力被選擇，以便得到二次、含-水或-氨之氣相和二次液或二次固相或二次液和二次固相之混合物，其每一皆包含聚醯胺。

本發明更提供一種由至少一種胺基腈與水之反應，來製備聚醯胺之連續方法，其包括：

(1) 在90至400℃之溫度和 0.1 至 35×10^6 帕(Pa)之壓力下，於含布忍司特酸觸媒之流量管中，使至少一種胺基腈與水反應，以得到反應產物，此布忍司特酸觸媒係選自包括： β -沸石觸媒、薄片-矽酸鹽觸媒或包含70至100重量%銳鈦礦和0至30重量%金紅石，且其中高達40重量%二氧化鈦可被氧化鎢取代之二氧化鈦觸媒，

(2) 在150至400℃之溫度和較步驟1之壓力為低之壓力下，使反應混合物在布忍司特酸觸媒之存在下進一步反應，此布忍司特酸觸媒係選自包括： β -沸石觸媒、薄片-矽酸鹽觸媒或包含70至100重量%銳鈦礦和0至30重量%金紅石，且其中高達40重量%二氧化鈦可被氧化鎢取代之二氧化鈦觸媒，溫度和壓力被選擇，以便得到初氣相和初液或初固相或初固和初液相之混合物，且初氣相係分離自初液或初固相或分離自初液和初固相之混合物，

(4) 使產物混合物在200至350℃之溫度和較步驟3之壓力為低之壓力下後冷凝，溫度和壓力被選擇，以便得到二次、含-水或氨之氣相和二次液或二次固相或二次液和二次固相之混合物，其每一皆包含聚醯胺。

本發明之方法之原理說明於先前之DE-A-197 09 390，



五、發明說明 (5)

其在本發明之優先日期時仍未發表。

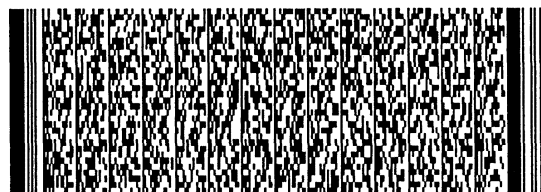
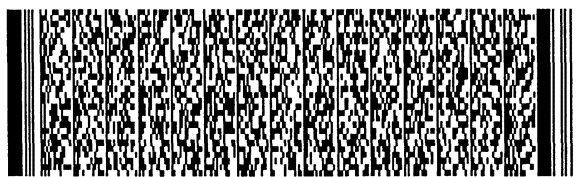
原則上，混合物中之胺基腈可為任何一種胺基腈，即，任何具有至少一個胺基團和至少一個腈基團二者之化合物。 ω -胺基腈為較佳，尤其係在烯烴基部份具有4至12個碳原子，更佳係4至9個碳原子之 ω -胺基烷基腈，或具有8至13個碳原子之胺基烷基芳香基腈，較佳的胺基烷基芳香基腈為在芳香族單元和胺基與腈基團之間有具有至少一個碳原子之烯烴基團之胺基烷基芳香基腈。尤其佳之胺基烷基芳香基腈為在彼此有關之1,4位置上具有胺基團和腈基團的那些。

所使用之 ω -胺基烷基腈較佳為線性 ω -胺基烷基腈，其中烯烴基部份($-\text{CH}_2-$)較佳係含有4至12個碳原子，更佳係4至9個碳原子，例如，6-胺基-1-氰基戊烷(6-胺基己腈)、7-胺基-1-氰基己烷、8-胺基-1-氰基庚烷、9-胺基-1-氰基辛烷、10-胺基-1-氰基壬烷，特別佳的係6-胺基己腈。

6-胺基己腈通常係根據已知方法，藉由己二腈之氫化作用而得之，其說明於，例如，DE-A 836,938、DE-A 848,654或US-A 5,151,543。

當然，使用多種胺基腈之混合物或胺基腈與更多共單體(例如，己內醯胺或後文定義之混合物)之混合物亦係可能。

在一特殊具體實施例中，尤其如果要製備的係共聚醯胺或支鏈或鏈延長過聚醯胺，則下列混合物被用於取代純6-



五、發明說明 (6)

胺基己腈：

50至99.99，較佳係80至90重量%6-胺基己腈，

0.01至50，較佳係1至30重量%至少一種選自下列各物之二羧酸：脂肪族 C_4-C_{10} - ω -二羧酸、芳香族 C_8-C_{12} -二羧酸和 C_5-C_8 -環烷二羧酸，

0至50，較佳係0.1至30重量%具有4至10個碳原子之 ω -二胺，

0至50，較佳係0至30重量% $\omega-C_2-C_{12}$ -二腈，和

0至50，較佳係0至30重量% $\omega-C_5-C_{12}$ -胺基酸或相應之內醯胺，

0至10重量%至少一種有機酸，或其鹽類，

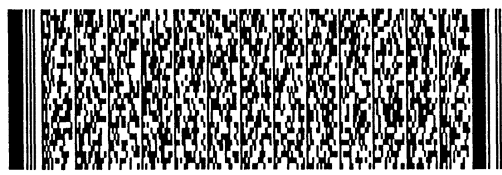
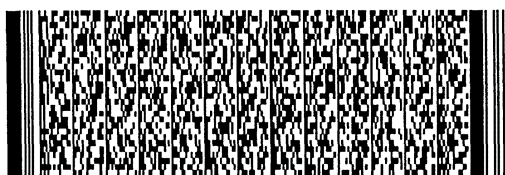
個別重量百分比之合達到100%。

適當二羧酸包括脂肪族 C_4-C_{10} - ω -二羧酸，例如，琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸，較佳係己二酸和癸二酸，特別佳係己二酸，以及芳香族 C_8-C_{12} -二羧酸，例如，對-酞酸，同樣包括 C_5-C_8 -環烷二羧酸，例如，環-己烷二羧酸。

具有4至10個碳原子之適當 ω -二胺包括四亞甲基二胺、五亞甲基二胺、六亞甲基二胺、七亞甲基二胺、八亞甲基二胺、九亞甲基二胺和十亞甲基二胺，較佳係六亞甲基二胺。

更亦可能的係使用前述二羧酸和二胺之鹽類，尤其係己二酸和六亞甲基二胺之鹽，其已知為6,6鹽。

所使用之 $\omega-C_2-C_{12}$ -二腈較佳係脂肪族二腈，例如，



五、發明說明 (7)

1, 4-二氰基丁烷(己二腈)、1, 5-二氰基戊烷、1, 6-二氰基己烷、1, 7-二氰基庚烷、1, 8-二氰基辛烷、1, 9-二氰基壬烷、1, 10-二氰基癸烷，特別佳係己二腈。

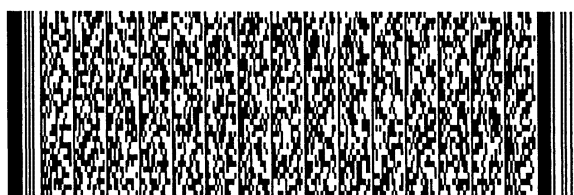
若須要，則亦可能使用衍生自支鏈烯烴基或次芳基或烷基次芳基化合物之二胺、二腈和胺基腈。

所使用之 ω -C₅-C₁₂-胺基酸可為5-胺基戊酸、6-胺基己酸、7-胺基庚酸、8-胺基辛酸、9-胺基壬酸、10-胺基癸酸、11-胺基十一酸或12-胺基十二酸，較佳係6-胺基己酸。

根據本發明，第一個步驟(步驟1)包括在約90至約400℃之溫度，較佳係約180至約310℃，尤其係約220至約270℃下，加熱胺基腈和水，對該溫度設定之壓力為約0.1至約 15×10^6 帕，較佳係約1至約 10×10^6 帕，尤其係約4至約 9×10^6 帕。在此步驟中，壓力和溫度可以得到液或固相和液或固相與氣相之混合物的方式相對於彼此調整。

根據本發明，水係以胺基烷基腈對水之莫耳比在1:1至1:10範圍內使用，特別佳係在1:2至1:8範圍內，非常特別佳係在1:2至1:6範圍內，優先給予的係使用過量水，以所使用之胺基烷基腈為基準。

在本具體實施例中，液或固相或液和固相之混合物相當於反應混合物，然而氣相係分離出的。作為此步驟之部份，氣相可立刻自液或固相或自固或液相之混合物中分離，或者在此步驟之內形成之合成混合物可以兩個相形式存在：液/氣、固/氣或液-固/氣。當然，壓力和溫度亦可



五、發明說明 (8)

以使合成混合物以單一固或液相存在之方式相對於彼此調整。

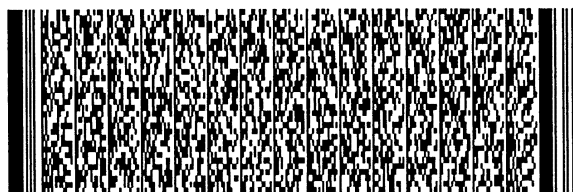
氣相之去除作用可藉由具攪拌或不具攪拌之分離容器或容器組之使用 and 藉由蒸發器裝置之使用來達成，此蒸發器裝置係，例如，依據循環蒸發器或薄膜蒸發器（例如，膜擠壓機）或依據確保增加之相界面之環狀圓盤反應器。在某些情形中，合成混合物之再循環或環形反應器之使用，對增加相界面而言可係必須的。另外，氣相之去除作用可藉由將水蒸氣或惰性氣體加至液相中而促進。

壓力較佳係在預先選定之溫度下調整，以至於在所給予之溫度下，壓力較合成混合物中之氮之平衡蒸氣壓為小，但較其他組份之平衡蒸氣壓為大。如此，可能特別有助於氮之去除，並因此加速醃胺基團之合成作用。

兩相方法較佳係在，比與反應混合物之整體溫度相應之純水蒸氣壓為大，但比氮之平衡蒸氣壓為小之壓力下實行。

兩相方法之特別佳具體實施例使用垂直流量管，其係在向上流之下操作，並視須要有在產物出口之上的去除氣相之額外開口。此管狀反應器可完全或部份裝填觸媒丸。在較佳具體實施例中，於兩相方法中使用之垂直反應器最多裝填有達到相界限之觸媒物質。

第一個步驟之其他特別佳具體實施例中，壓力係以使反應混合物以單一液相存在，即，無氣相存在於反應器內的方式選定。對此單一相方法而言，較佳具體實施例係只裝



五、發明說明 (9)

填有觸媒物質之流量管。

根據本發明，在導入第一個步驟之前，胺基腓/水混合物係以熱交換器加熱。應瞭解，胺基腓和水亦可彼此分開加熱，然後在第一個步驟中，藉由混合單元之使用而混合。

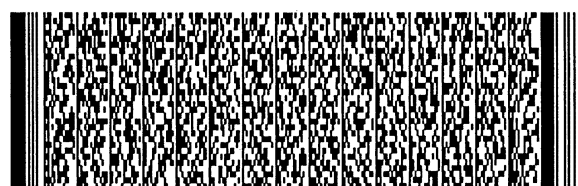
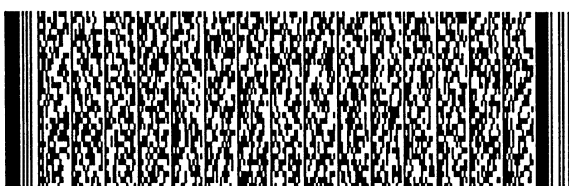
關於合成混合物在第一個步驟中的停留時間沒有任何限制；但是，通常選定在約10分鐘至約10小時範圍內，較佳係在約30分鐘至約6小時範圍內。

雖然對步驟1內的腓基團轉化程度亦沒有任何限制，但經濟原因特別指定，於步驟1中，腓基團基轉化通常不少於約70莫耳%，較佳係至少約95莫耳%，而尤其係在約97至約99莫耳%範圍內，每一皆以所使用之胺基腓之莫耳數為基準。

腓基團轉化通常係依據IR光譜學(於2247波數下的CN延伸震動)、NMR或HPLC來測定，較佳係由IR光譜學來測定。

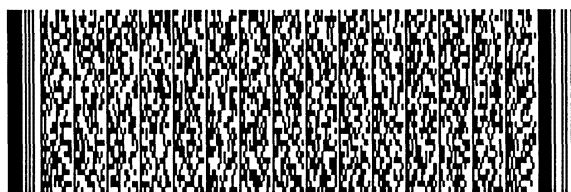
本發明並未排除在含氧磷化合物及其鹼金屬和鹼土金屬以及銨鹽存在下進行步驟1中之反應，其中含氧磷化合物係，例如，磷酸、亞磷酸和次磷酸，而其鹼金屬和鹼土金屬以及銨鹽係，例如， Na_3PO_4 、 NaH_2PO_4 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_3 、 Na_2HPO_3 、 NaH_2PO_2 、 K_3PO_4 、 KH_2PO_4 、 K_2HPO_4 、 KH_2PO_3 、 K_2HPO_3 、 KH_2PO_2 ，於此情形中， ω -胺基腓對磷化合物之莫耳比選定在0.01:1至1:1範圍內，較佳係在0.01:1至0.1:1範圍內。

步驟1之反應係在含布忍司特酸觸媒之流量管中實行，



五、發明說明 (10)

此布忍司特酸觸媒係選自包括： β -沸石觸媒、薄片-矽酸鹽觸媒或包含70至100重量%銳鈦礦和0至30重量%金紅石，且其中高達40重量%二氧化鈦可被氧化鎢取代之二氧化鈦觸媒。如果使用非常純的胺基腈，則二氧化鈦觸媒中的銳鈦礦比例應要儘可能地高。較佳係使用純銳鈦礦。如果所使用之胺基腈含雜質，例如，1至3重量%雜質，則優先給予的係使用包含銳鈦礦和金紅石之混合物之二氧化鈦觸媒。銳鈦礦之比例較佳係70至80重量%，而金紅石之比例係20至30重量%。在本情形中，特別優先給予的係使用包含約70重量%銳鈦礦和約30重量%金紅石之二氧化鈦觸媒。觸媒較佳有0.1至5毫升/克之孔隙體積，特別佳係0.2至0.5毫升/克。平均孔隙直徑較佳係在0.005至0.1微米範圍內，特別佳係在0.01至0.06微米範圍內。如果使用高度黏滯產物，則平均孔隙直徑應要大。切削硬度較佳係大於20牛頓(N)，特別佳係>25牛頓。BET表面積較佳係超過40米²/克，特別佳係超過100米²/克。如果BET表面積較小，則床體積應為適當地較高，以確保足夠觸媒活性。特別佳的觸媒有下列性質：100%銳鈦礦；0.3毫升/克孔隙體積；0.02微米平均孔隙直徑；32牛頓切削硬度；116米²/克BET表面積，或者84重量%銳鈦礦；16重量%金紅石；0.3毫升/克孔隙體積；0.03微米平均孔隙直徑；26牛頓切削硬度；46米²/克BET表面積。觸媒可由商業供應之粉末製備，例如，由狄卡薩(Deussa)、飛悌(Finnti)或凱密拉(Kemira)供應。當使用氧化鎢時，高達40重量%，較佳係高達30重



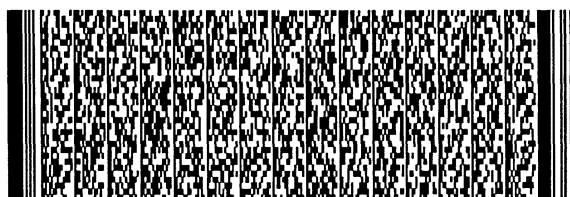
五、發明說明 (11)

量%，特別佳係15至25重量%二氧化鈦可被氧化鎢取代。觸媒可依艾爾特(Ertl)、寇覲格(Knozinger)、偉特坎普(Weit-kamp)："多相觸媒手冊"("Handbook of heterogeneous catalysis")，VCH偉漢姆(VCH Weinheim)，1997，98ff頁中所說明之製備。觸媒可以任何想要之適當形狀使用。較佳係使用成形顆粒、擠壓製品或丸等形狀，尤其係丸形。丸較佳要足夠地大，以能輕易自反應混合物中分離，且不會在反應期間給予產物流動性。

丸形觸媒使得在離開第一個步驟之出口處，機械地除去觸媒係可能的。例如，在離開第一個步驟之出口處提供機械過濾器或篩子。如果在第二個及/或第三個步驟中另外使用觸媒，則較佳係以相同形狀存在。

根據本發明，得自步驟1之反應混合物，於步驟2中，在約200(150)至約350(400)°C之溫度，較佳係約210(200)至約330(330)°C範圍內之溫度，尤其係約230(230)至約270(290)°C範圍內之溫度，和較步驟1之壓力為低之壓力下，進一步反應。步驟2內之壓力較佳係較步驟1內之壓力低至少約 0.5×10^6 帕，且壓力較佳係在約0.1至約 45×10^6 帕範圍內，尤其係在約2至約 6×10^6 帕範圍內(於支架內的值：沒有觸媒)。

在步驟2中，溫度和壓力被選定，以便得到初氣相和初液或初固相或初液和初固相之混合物，且初氣相係分離自初液或初固相，或分離自初液和初固相之混合物。



五、發明說明 (12)

實質上由氨和水蒸氣組成之初氣相通常係藉由蒸餾裝置(例如, 蒸餾塔)連續除去。在此蒸餾期間一起除去之蒸餾液之任何有機構份(主要係未轉化之胺基腈)可全部或部份再循環回步驟1及/或步驟2。

反應混合物在步驟2內之停留時間未受到任何限制, 但是通常在約10分鐘至約5小時範圍內, 較佳係在約30分鐘至約3小時範圍內。

第一個和第二個步驟間之產物輸送管可視須要包含填充單元, 例如, 臘希格(Rasching)圈或蘇爾澤(Sulzer)混合單元, 其幫助反應混合物進入氣相之被控制膨脹作用。其和單相方法特別有關。

第二個步驟之反應器較佳係同樣含有本發明之觸媒物質, 尤其係丸狀的。尤其在較高壓力下及/或反應混合物內存在有大量過量水時, 與不含觸媒之反應器比較, 此反應器提供進一步產物性質改良作用。溫度和壓力應以使反應混合物黏度保持足夠地小, 以防止觸媒表面有任何窒塞之方式選定。根據本發明, 離開第二個方法步驟之出口處亦備有篩子或過濾器, 其保證反應混合物之純度和自反應混合物中分離觸媒。

在步驟3中, 初液或初固相或初液和初固相之混合物與含水(較佳係水或水蒸氣)氣或液相摻合。其係持續進行的。所加入之水(以液體)量較佳係在約50至約1500毫升範圍內, 更佳係在約100至約500毫升範圍內, 在每一情形中皆以1公斤之初液或初固相或初液和初固相之混合物為基



五、發明說明 (13)

準。此種水之加入作用主要係補償步驟2中遭到損失之水和促進合成混合物中醃胺基團之水解作用。其產生本發明之另一優點：當在步驟1中使用時，原料物質之混合物可與僅少量過量水一起使用。

含水氣或液相較佳係在導入步驟3之前，於熱交換器內預熱，然後接著與初液或初固相或初固和初液相之混合物混合。反應器可視須要裝備促進組份之混合作用的混合單元。

步驟3可在150至370℃溫度和0.1至 30×10^6 帕壓力下操作；如果根據本發明之觸媒床存在，則適合步驟1之條件可採用。否則，溫度較佳係180-300℃，特別佳係220-280℃。壓力較佳係1至 10×10^6 帕，特別佳係 2×10^6 至 7×10^6 帕。

壓力和溫度可以使合成混合物以單一液或固相存在之方式彼此調整。在另一具體實施例中，壓力和溫度被選定，以至於得到液或固相或固和液相之混合物，且同樣得到氣相。在此具體實施例中，液或固相或固和液相之混合物相當於產物混合物，而氣相係分離出的。作為此步驟之部份，氣相可立刻分離自液或固相，或分離自固和液相之混合物，或者在此步驟內形成之合成混合物可以兩相狀態存在：液/氣、固/氣或液-固/氣。

壓力可在已選定溫度下調整，以至於在所給予之溫度下，壓力較合成混合物中之氮之平衡蒸氣壓為小，但較其他組份之平衡蒸氣壓為大。如此，可能格外有助於氮之去



五、發明說明 (14)

除作用，並因此加速醃胺基團之水解作用。

在此步驟中可使用之裝置/反應器可和前文說明之步驟1的那些相同。

此步驟之停留時間同樣未受到任何限制，但經濟原因通常指定為約10分鐘至約10小時範圍，較佳係約60分鐘至約6小時。

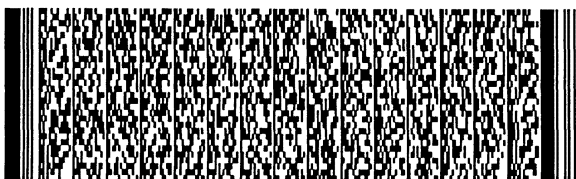
步驟3中所得之產物混合物可如後文說明之進一步處理。

在較佳具體實施例中，步驟3之產物混合物，於步驟4內，在約200至約350℃之溫度下，較佳係在約220至300℃之溫度下，尤其係約240至270℃下受到後冷凝作用。步驟4係在低於步驟3之壓力的壓力下施行，且此壓力較佳係在約5至 1000×10^3 帕範圍內，更係在約10至約 300×10^3 帕範圍內。在此步驟之前後關係中，溫度和壓力被選定，以便得到二次氣相和二次液或固相或二次液和二次固相之混合物，其每一皆包含聚醃胺。

步驟4之後冷凝作用較佳係以使聚醃胺之相對黏度值(在25℃之溫度和於96重量%強度之硫酸中，每100毫升中有1克聚合物之濃度下測量)在約1.6至約3.5範圍內之方式施行。

在較佳具體實施例中，存在於液相中之任何水皆可藉由惰性氣體(例如，氮氣)來排除。

反應混合物在步驟4內之停留時間尤其依想要之相對黏度溫度壓力和步驟3中所加入之水量而定。



五、發明說明 (15)

如果步驟3係以單一相系統操作，則步驟3和步驟4間的產物輸送管可視須要含有填充單元，例如，臘希格(Rasching)環或蘇澤(Sulzer)混合單元，其容許反應混合物在氣相中之被控制膨脹作用。

第四個步驟亦可使用本發明之觸媒操作。尤其當自第三個或-在三個步驟方法之情形中-第二個步驟流出之流出物相對黏度小於 $RV=1.6$ -及/或在聚合物中，腈基團和醯胺莫耳含量大於1%時(每一皆以所使用之胺基腈為基準)，步驟4中觸媒之使用將分子量組合改良。

在本發明之進一步具體實施例中，步驟3可以排除，且聚醯胺係由施行步驟(1)(2)和(4)來製備。

此變化方法較佳係如下施行：

步驟1中，反應係如前文所述之施行。

於步驟2中，反應混合物係如前文所述，或在約220至約300°C範圍內溫度和約1至約 7×10^6 帕範圍內壓力下處理，步驟2內之壓力較步驟1內低至少 0.5×10^6 帕。同時，自初液相中分離出所產生之初氣相。

於步驟4中，步驟2內所得之初液相係如步驟1中或在約220至約300°C範圍內溫度和約10至約 300×10^3 帕範圍內壓力下處理，所產生之二次、含-水和-氮之氣相係分離自二次液相。於此步驟之內，經由溫度和停留時間之選擇，所產生之聚合物之相對黏度(如前文所定義之測量)被調整至在約1.6至約3.5範圍內之想要值。

接著，所產生之二次液相依習用般棄置和，如須要，可



五、發明說明 (16)

被處理。

在本發明之進一步具體實施例中，在個別步驟中所得之氣相中的至少一個可再循環進入至少一個先前步驟中。

更佳係選定步驟1中或步驟3中或步驟1和步驟3二者中之溫度和壓力，以便得到液或固相或液和固相之混合物以及氣相，和以便分離出氣相。

在圖示中，

圖1例舉說明實行本發明之方法之裝置。

簡寫之說明

V : 進料

ACN: 胺基己

1 : 步驟1

2 : 步驟2

3 : 步驟3

4 : 步驟4

A : 排出物

另外，在本發明方法之前後關係中，實行鏈增長作用或分支作用或其合併亦係可能。為此目的，熟諳此藝者已知之聚合物分支作用或鏈增長作用物質可加入個別步驟中。這些物質較佳係加至步驟3或4中。

可使用之物質有：

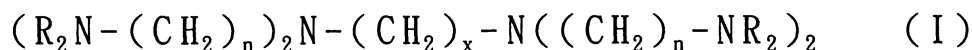
作為分支劑或交聯劑之三官能胺或羧酸。適當至少三官能之胺或羧酸之實例說明於EP-A-0 345 648。至少三官能之胺有至少三個能與羧酸基團反應之胺基團。其較佳係不



五、發明說明 (17)

具有羧酸基團。至少三官能之羧酸有至少三個能與胺反應之羧酸基團，且其亦可以，例如，其衍生物(例如，酯)形式存在。羧酸較佳不包含任何能與羧酸基團反應之胺基團。適當羧酸之實例有苯均三酸、三聚脂肪酸，例如，由油酸製備且具有50至60個碳原子之、萘聚羧酸，例如，萘-1,3,5,7-四羧酸。羧酸較佳係定義成有機化合物，而不是聚合化合物。

具有至少三個胺基團之胺之實例為氮三烷基胺，尤其係氮三乙烷胺、二烯烴基三胺，尤其係二乙烯三胺、三烯烴基四胺和四烯烴基五胺，烯烴基部份較佳係乙烯部份。另外，樹狀物可使用作為胺。樹狀物較佳有通式I



其中

R 係H 或 $-(CH_2)_n-NR^1_2$ ，其中

R^1 係H 或 $-(CH_2)_n-NR^2_2$ ，其中

R^2 係H 或 $-(CH_2)_n-NR^3_2$ ，其中

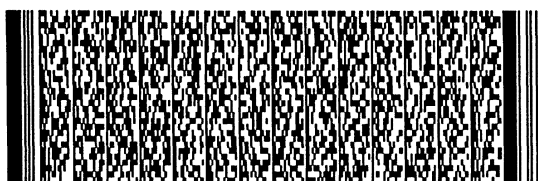
R^3 係H 或 $-(CH_2)_n-NH_2$ ，

n 為2至6之整數，且

x 為2至14之整數。

較佳地，n 為3或4，尤其係3，而x 為2至6之整數，較佳係2至4，尤其係2。基R 亦可有互相獨立地聲明意義。R 較佳係氫原子或 $-(CH_2)_n-NH_2$ 基。

適當羧酸係具有3至10個羧酸基團，較佳係3或4個羧酸基團的那些。較佳的羧酸係具有芳香族及/或雜環核的那



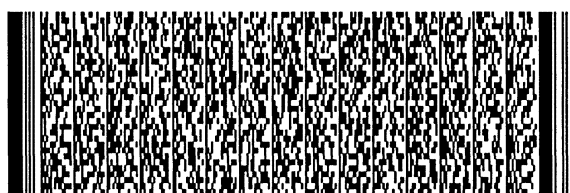
五、發明說明 (18)

些。實例有苜基、萘基、蒽基、聯苯、三苯基團或雜環，例如，吡啶、聯吡啶、吡咯、吡啶、呋喃、噻吩、嘌呤、菲、卞啉、酞花青、萘花青。優先給予的係3, 5, 3', 5'-聯苯-四羧酸、酞花青、萘花青、3, 5, 3', 5'-聯苯-四羧酸1, 3, 5, 7-萘四羧酸、2, 4, 6-吡啶三羧酸、3, 5, 3', 5'-聯吡啶四羧酸、3, 5, 3', 5'-二苯甲酮四羧酸、1, 3, 6, 8-吡啶四羧酸，特別佳的係1, 3, 5-苯三羧酸(苯均三酸)和1, 2, 4, 5-苯四羧酸。此種化合物為商業上可供應的，或可由DE-A-4 312 182說明之方法製備。如果使用鄰位取代過芳香族化合物，則較佳係經由適當反應溫度之選擇來防止醯亞胺形成作用。

這些物質係至少三官能之，較佳係至少四官能之。官能基團數目可從3至16，較佳係4至10，特別佳係4至8。本發明方法係使用至少三官能之胺抑或至少三官能之羧酸來施行，但沒用此種胺或羧酸之混合物。但是，少量至少三官能之胺可存在於至少三官能之羧酸中，反之亦然。

物質係以1至50微莫耳/克聚醯胺之量存在，較佳係1至35，特別佳係1至20微莫耳/克聚醯胺。物質較佳係以3至150，特別佳係5至100，尤其係10至70微莫耳當量/克聚醯胺。當量係以官能胺基團或羧酸基團為基準。

二官能羧酸或二官能胺係作為鏈增長劑。其有2個能與胺基團反應之羧酸基團，或2個能與羧酸基團反應之胺基團。除羧酸基團或胺基團之外，二官能羧酸或胺不包含任何更多能與胺基團或羧酸基團反應之官能基。其較佳係不



五、發明說明 (19)

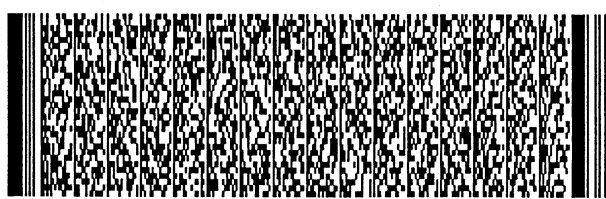
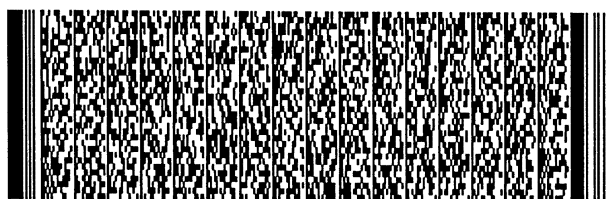
包含任何更多官能之基。適當二官能胺之實例為與二官能酸形成鹽的那些。其可為線性脂肪族，例如， C_{1-14} -烯烴基二胺，較佳係 C_{2-6} -烯烴基二胺，例如，己烯二胺。其亦可為環脂肪族。實例有異佛爾酮二胺、二烯烯肯(dicycycan)、拉羅明(laromine)。支鏈脂肪族二胺同樣可使用，實例係威士特明(Vestamin)TMD(三甲基六甲基二胺，來自修爾斯(Huls)AG)。全部胺之每一個皆可在碳骨架上被 C_{1-12} -烷基，較佳係 C_{1-14} -烷基取代。

二官能羧酸為，例如，與二官能胺形成鹽的那些。其可為線性脂肪族二羧酸，其較佳係 C_{4-20} -二羧酸。實例有己二酸、壬二酸、癸二酸、辛二酸。其亦可為芳香族。實例有異酞酸、對酞酸、萘二羧酸，以及二聚脂肪酸。

二官能基本組合炭段(c)較佳係以1至55，特別佳係1至30，尤其係1至15微米/克聚醯胺之量使用。

根據本發明，步驟3中所得之產物混合物，或每一皆包含聚醯胺(較佳係聚合物熔液)之二次液或二次固相或二次液和二次固相之混合物(來自步驟4)皆係以習用方法，例如，藉由泵，自反應容器排放。接著，可根據習用方法處理所得之聚醯胺，如在DE-A-4 321 683(第3頁，第54行至第4頁，第3行)中詳細說明之。

在較佳具體實施例中，根據本發明所得之耐龍-6(nylon-6)中環狀二聚物之含有量，可藉由先以己內醯胺水溶液，接著以水萃取聚醯胺，及/或使其受到氣相萃取作用(例如，在EP-A-0 284 968中說明之)，而進一步減



五、發明說明 (20)

少。在這個後處理作用中所得之低分子量組份(例如,己內醯胺、線性己內醯胺寡聚物和環狀己內醯胺寡聚物)可再循環進入第一個及/或第二個及/或第三個步驟中。

原料混合物和反應混合物可在所有步驟中與鏈調節劑(例如,脂肪族和芳香族羧酸和二羧酸)和觸媒摻合,該觸媒包括,例如,使用量在0.01至5重量%範圍內,較佳係在0.2至3重量%範圍內(以所使用之形成聚醯胺之單體和胺基腓之量為基準)之含酸磷化合物。適當鏈調節劑包括,例如,丙酸、乙酸、苯甲酸、對-酞酸和三丙酮二胺。

添加劑和填料(例如,顏料、染料和安定劑)通常可在製丸作用之前,較佳係在第二個、第三個和第四個步驟中加至合成混合物內。特別優先給予的係,只要在餘下之處理方法中,合成或聚合物混合物將不會遭遇固定床觸媒,則無論何時皆可使用填料和添加劑。一或多種衝擊改良橡膠可以0至40重量%,較佳係1至30重量%(以全部組合物為基準)之量,作為添加劑存在於組合物中。

使用,例如,適於聚醯胺及/或聚次芳基醚的慣例之衝擊改良劑係可能的。

使聚醯胺韌性增強之橡膠通常有兩個基本特徵:它們有玻璃轉化溫度低於 -10°C ,較佳係低於 -30°C 之彈性體部份,和它們包括至少一個能與聚醯胺相互作用之官能基。適當官能基包括,例如,羧酸、羧酸酐、羧酸酯、羧酸醯胺、羧酸醯亞胺、氨基、羥基、環氧化合物、胺基甲酸乙酯和噁唑啉等基團。



五、發明說明 (21)

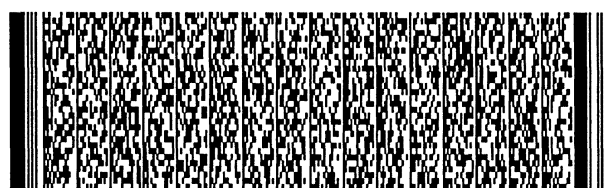
使聚醯胺韌性增強之橡膠包括，例如：

與上述官能基接枝之EP和EPDM。適當接枝劑包括，例如，順-丁烯二酸酐、分解烏頭酸、丙烯酸、丙烯酸縮水甘油酯和甲基丙烯酸縮水甘油酯。

這些單體可在有或沒有自由基起始劑(例如，氫過氧化枯烯)存在下，接枝於在熔液或溶液中之聚合物上。

在聚合物A之下說明之-烯烴之共聚物(尤其包括乙烯共聚物)亦可使用作為取代聚合物A之橡膠，並且可照樣混合進入本發明之組合物內。

適當彈性體之進一步族群為核-殼接枝橡膠。其係在乳液中製成，且有至少一個硬和一個軟構份之接枝橡膠。硬構份慣例上係玻璃轉化溫度為至少25℃之聚合物，然而軟構份係玻璃轉化溫度下不超過0℃之聚合物。這些產物有由一個核心和至少一層殼組成之構造，此構造為單體加入其中之順序之結果。軟構份通常衍生自丁二烯、異戊-間-二烯丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯或矽氧烷和視需要選用之進一步共單體。適當矽氧烷核可由，例如，環寡聚八甲基四矽氧烷或四乙烯四甲基四矽氧烷開始製備。其可在開環陽離子聚合作用中，且較佳係有磺酸存在下，與，例如，-氫硫基丙基甲基二甲氧基矽烷反應，以形成軟矽氧烷核。矽氧烷亦可藉由，例如，在具有可水解基團(例如，鹵素或烷氧基團)之矽烷(例如，四乙氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷或苯基三甲氧基矽烷)存在下，進行聚合反應而交聯。此處之適當共單體包括，例如，苯乙烯、丙烯



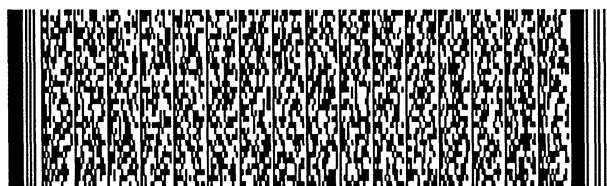
五、發明說明 (22)

腈、和具有超過一個以上可聚合雙鍵之交聯或接枝單體，例如，酞酸二烯丙酯、二乙烯基苯二丙烯酸丁二醇酯或(異)氰尿酸三烯丙酯。硬構份通常係由苯乙烯、-甲基苯乙烯及其共聚物所衍生，較佳共單體為丙烯腈、甲基丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯。

較佳核-殼接枝橡膠有一個軟核和一層硬殼，或一個硬核、第一層軟殼和至少一層還要硬的殼。於此，官能基之合併作用較佳係，藉由在最後一層殼之聚合作用期間，加入適當官能化單體來達成，該官能基包括，例如，羰基、羧酸、酸酐、醯胺、醯亞胺、羧酸酯、胺基、羥基、環氧基、噁唑啉、胺基甲酸乙酯、尿素、內醯胺或鹵化苄基等基團。適當官能化單體包括，例如，順-丁烯二酸、順-丁烯二酸酐、單-或二酯或順-丁烯二酸、(甲基)丙烯酸三級丁酯、丙烯酸、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯和乙烯基噁唑啉。具有官能基之單體之比通常在0.1至25重量%範圍內，較佳係在0.25至15重量%範圍內以，核-殼接枝橡膠之總重量為基準。軟對硬構份之重量比通常在1:9至9:1範圍內，較佳係在3:7至8:2範圍內。

此種使聚醯胺韌性增強之橡膠本質上係已知的，且說明於，例如，EP-A-0 208 187。

適當衝擊改良劑之進一步族群為熱塑性聚酯彈性體。聚酯彈性體分裂成含長鏈片段和短鏈片段之共聚醚酯，該長鏈片段通常衍生自聚(烯烴基)醚二醇，而該短鏈片段係衍生自低分子量二醇和二羧酸。此種產物本質上係已知的，



五、發明說明 (23)

且說明於，例如，US 3,651,014之文獻中。相應產物亦以亥楚瑞爾^R(Hytrel^R)(杜邦(Du Pont))、阿瑞尼特爾^R(Arnitel^R)(阿肯祝(Akzo))和皮爾伯潤^R(Pelprene^R)(東右浦公司(Toyobo Co. Ltd.))等品名商業供應之。

應瞭解，使用不同橡膠之混合物亦係可能。

至於進一步之添加劑，可提出之有，例如，加工助劑、安定劑和氧化阻滯劑、抗熱分解作用和紫外線分解作用劑、潤滑和脫模劑、火焰阻滯劑、染料和顏料以及增塑劑。其之比例通常高達40重量%，較佳係高達15重量%，以組合物之總重量為基準。

染料和顏料通常係以高達4重量%，較佳係0.5至3.5重量%，尤其係0.5至3重量%之量存在。

將熱塑塑料上色之顏料通常係已知的，參見，例如，R. 咖契特(Gachter)和H. 姆勒(Muller)，塔迅布旭得庫斯特斯東費地惕(Taschenbuch der Kunststoffadditive)，卡爾漢舍偉磊革(Carl Hanser Verlag)，1983，494至510頁。被提及之最喜好顏料群為白色顏料，例如，氧化鋅、硫化鋅、鉛白($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$)、鋅鋁白、銻白和二氧化鈦。在二氧化鈦之兩個最普通觸媒多晶型物(金紅石和銳鈦礦)之中，使用作為本發明之模製組合物之白色顏料的較佳係金紅石型。

可根據本發明使用之黑色顏料為氧化鐵黑(Fe_3O_4)、尖晶石黑($\text{Cu}(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_4$)、錳黑(二氧化錳、二氧化矽和氧化鐵之混合物)、鈷黑和銻黑，及同樣可使用的，特別佳之碳



五、發明說明 (24)

黑，其通常係以爐黑或氣黑之型式使用(參見G. 班金(Benzing)，皮各門特佛安士屈克米帖爾(Pigmente fur Anstrichmittel，艾克斯伯特-偉磊革(Expert-Verlag)(1988)，78ff 頁)。

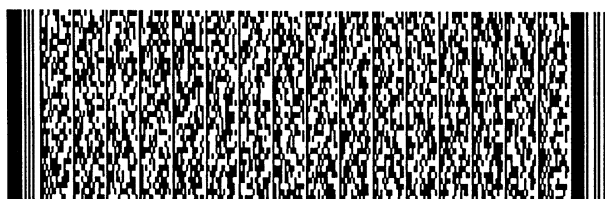
應瞭解，可根據本發明使用無機有色顏料(例如，氧化鉻綠)和有機有色顏料(例如，偶氮顏料和酞花青顏料)，以得到某種色彩。此種顏料通常係商業上可供應的。

在混合物中使用前述顏料或染料(例如，碳黑與銅酞花青)可進一步具有優點，因為其通常有助於色彩在熱塑塑料中之分散。

可加至本發明之熱塑組合物之氧化阻滯劑和熱安定劑包括，例如，視需要與酮(I)鹵化合物(例如，氯化物、溴化物或碘化物)混合之周期表中第I族金屬之鹵化物，例如，鈉鹵化物、鉀鹵化物、鋰鹵化物。鹵化物，尤其係銅之，亦可包含富含電子之對位-配位體。此種銅錯合物之實例為，例如，帶有三苯基膦之鹵化銅錯合物。使用氟化鋅和氯化鋅更係可能。其他可能物有視需要與含磷之酸類及其鹽類混合之空間位阻之酚、氫醌、這群物質之取代過代表物、二級芳香族胺，以及這些化合物之混合物，其之濃度較佳係高達1重量%，以混合物之重量為基準。

UV安定劑之實例為多種經取代過間-苯二酚、柳酸鹽苯基疊氮和二苯甲酮，其通常係以高達2重量%之量使用。

通常以高達1重量%之量含在熱塑物質中之潤滑和脫模劑係硬脂酸、硬脂醇、硬脂酸烷基酯和替-烷基硬脂醯胺及



五、發明說明 (25)

同樣地，具有長鏈脂肪酸之季戊四醇之酯。亦可能的係使用硬脂酸之鈣、鋅或鋁等之鹽及同樣可能的，二烷基酮，例如，二硬脂酮。

本發明更提供一種藉由任何前述方法之任一種製備之聚醯胺。

下列實例舉說明本發明。

實例

樣本製備及分析

在96%強硫酸中，於25℃下使用烏伯婁德(Ubbelohde)黏度計測量，經萃取過物質之情形中之1強度重量%溶液和未萃取過聚合物之情形中之1.1強度重量%溶液之相對黏度(RV)，其係一種分子量組合和聚合程度之測量。於分析之前，使未萃取過聚合物在減壓下乾燥20小時。

在萃取過聚己內醯胺上之氨基和羧基末端基團之含量係藉由酸量滴定法來測量。氨基團係在作為溶劑之70:30(重量份)酚/甲醇中，以過氯酸滴定。羧基末端基團係在作為溶劑之苯甲醇中，以氫氧化鉀溶液滴定。

至於萃取作用，100重量份聚己內醯胺與400重量份軟化水一齊在100℃和回流下，攪拌32小時，在除去水之後，於減壓和100℃下，緩緩地乾燥(即，沒有後冷凝作用)20小時。

觸媒觸媒1 β -沸石粉末

所使用之觸媒係來自優地康(Uetikon)(尼歐凱特- β



五、發明說明 (26)

(Zeokat-Beta)) 之 β -沸石，其具有下列組成： $\text{SiO}_2=91\%$ ， $\text{Al}_2\text{O}_3=7.8\%$ ， $\text{Na}_2\text{O}=0.5\%$ ， $\text{K}_2\text{O}=0.7\%$ ，BET 表面積= $700 \text{ 米}^2/\text{克}$ ，以A表示之孔隙大小= 7.6×6.7 ； 5.5×5.5 ，顆粒大小0.2-0.5微米。

觸媒2 β -沸石擠壓製品

220克來自實例1之 β -沸石與5%瓦羅沙爾^R(Walocel^R)和230克水一起捏合45分鐘。接著在70巴(bar)之壓力下，將物質模製成2毫米擠壓製品。使其在 110°C 下乾燥和在 500°C 下焙燒16小時。

195克這些擠壓製品，在 80°C 下，與3升20%強 NH_4Cl 溶液互換2小時，然後接著以10升水清洗。之後，在 80°C 下，再度以3升20%強 NH_4Cl 溶液實行二次交換2小時，之後將產物清洗至不含Cl。接在 110°C 下乾燥作用之後的係在 500°C 下的5小時焙燒作用。

觸媒3 薄片-矽酸鹽型K10^R

K10^R係來自蘇德化學(Sud-Chemie)之酸處理過蒙脫石。其之BET表面積為 $180-220 \text{ 米}^2/\text{克}$ ，而離子交換當量為40-50毫當量/100克。

觸媒4和5各自具有100%和84%銳鈦礦之 TiO_2 擠壓製品

製備作用係根據艾爾特(Ertl)凱諾金格(Knozinger)偉特坎普(Weitkamp)："多相觸媒手冊"("Handbook of heterogeneous catalysis")，VCH威漢(Weinheim)，1997；98ff頁中說明在線上進行。於前述說明中以特別佳之形式說明之 TiO_2 多晶型物與水、矽溶膠和甘油混合、擠



五、發明說明 (27)

壓和在550℃下焙燒。

觸媒6 二氧化鈦/氧化鎢觸媒

所使用之觸媒係藉由使商業供應之二氧化鈦VKR 611(來自沙克列班(Sachtleben))與氧化鎢緊密混合,然後接著依照實例2或4擠壓而得之。

其有下列規格:20重量% W_0 , 80重量% TiO_3 ; BET表面積=73米²/克, 總酸度($pK_s=6.8$)=0.56毫莫耳/克; 總酸度($pK_s=-3$)=0.035毫莫耳/克。

方法

所有實驗皆係在使用胺基己腈(ACN)和水(H_2O)作為來自進料容器V之反應物的多步驟迷你工廠裝置中進行,其描繪於圖1中。具有1升空體積和1000毫米內長度之第一反應步驟(1)完全填充以臘希格環(Raschig ring)填充單元(為對照,直徑3毫米,長度3毫米)或填充以二鈦丸(觸媒4)。丸為100%銳鈦礦型式 TiO_2 ,且有在2至10毫米範圍內之線股長度、約4毫米之線股厚度和約50米²/克之比表面積。第二個步驟(2)有2升容量之分離槽。第三個步驟(3)有填充以臘希格環(為對照,直徑6毫米、長度6毫米)或填充以前述 TiO_2 丸之流量管(體積1升、長度1000毫米)。第四個步驟(4)依次為分離槽(體積2升),來自於該分離槽之所製備之聚合物熔液,因齒輪泵之幫助,而被擠壓成線股形式(A)。

實例之表列表示

方法參數和產物性質皆說明於下文之表中。物料通過量



五、發明說明 (28)

為穿過第一方法步驟/階段之反應混合物之質量流量。

方法參數

		步驟 1				步驟 2				步驟 3			
實例	ACN:H2O (莫耳)	觸媒 ²	P[bar]	T[°C]	含有量 [%]	P[bar]	T[°C]	觸媒 ²	WA[%]	P[bar]	T[°C]		
1.1	1:2	TiO ₂	55	220	25	30	250	without	10	50	250		
C1.1	1:2	without	90	270	50	30	240	without	17	34	240		
2.1	1:4	TiO ₂	55	240	25	30	250	without	10	50	250		
C2.1	1:4	without	90	275	50	25	270	without	17	34	250		
3.1	1:4	TiO ₂	50	230	10	30	246	without	10	55	250		
3.2	1:6	TiO ₂	55	240	25	30	246	without	10	34	251		
3.3	1:6	TiO ₂	55	240	25	30	246	without	10	34	251		

來自第三個步驟之反應混合物和溶液係於第四個步驟內，於 250 °C 下後冷凝。

¹ WA = 於第三個步驟內加入之水，以進入第一個方法步驟之反應混合物之進入流為基準。
² “without” 表示具有騰格希環之床。



五、發明說明 (29)

實例	ACN:H2O (莫耳)	步驟 1			步驟 2			步驟 3 :			
		觸媒	P[bar]	T[°C]	含有量 [%]	P[bar]	T[°C]	觸媒	WA[%]	P[bar]	T[°C]
4.1 & 4.2	1:6	TiO ₂	55	240	25	30	247	TiO ₂	10	37	243
4.3	1:6	TiO ₂	55	240	25	30	250	without	10	50	250
5.1	1:4	TiO ₂	60	240	25	40	250	TiO ₂	0	38	240
5.2	1:4	TiO ₂	60	240	25	40	250	TiO ₂	10	38	240
6.1	1:4	TiO ₂	60	250	25	30	250	TiO ₂	10	41	242
6.2	1:4	TiO ₂	60	250	10	15	260	without	30	55	257
6.3	1:4	TiO ₂	55	240	25	30	250	without	10	50	250



五、發明說明 (30)

比較結果

實例 1 :

經由步驟 1 中觸媒之使用，使不改變分子量之末端產物之物料通過量加倍。
所使用之胺基己腈之純度：99%。

實例	觸媒	物料通過量 [g/h]	產物相對黏度
1.1	TiO ₂	600	1.48
Cl.1	沒有觸媒	600	1.30
Cl.2	沒有觸媒	300	1.49



五、發明說明 (31)

實例 2 :

經由步驟 1 中觸媒之使用，改良產物相對黏度，同時使物料通過量增加 50%。

所使用之胺基己腈之純度：99%。

實例	觸媒	物料通過量 [g/h]	產物相對黏度
2.1	TiO ₂	600	1.68
C2.1	沒有觸媒	600	1.51
C2.2	沒有觸媒	400	1.52



五、發明說明 (32)

實例 3 :

產物相對黏度與所使用之胺基己腈純度和方法參數之依存關係。在步驟 1 中使用觸媒。

實例	觸媒	ACN 純度, [%]	物料通過量 [g/h]	產物相對黏度
3.1	TiO ₂	99.0	300	1.81
3.2	TiO ₂	99.0	600	1.86
3.3	TiO ₂	99.5	600	2.03



五、發明說明 (33)

實例 4 :

經由步驟 1 和 2 中之觸媒之使用，而改良產物性質，即，使分子量增加和使末端產物之羧基末端基團(CEG)增加。

所使用之胺基己腈之純度： 99%

莫耳 ACN：水混合比例=1：6

實例：	觸媒(步驟 1)	觸媒(步驟 2)	物料通過量 [g/h]	產物相對黏度	CEG
4.1	TiO ₂	TiO ₂	200	1.81	81
4.2	TiO ₂	TiO ₂	600	1.77	91
4.3	TiO ₂	沒有觸媒	600	1.65	59



五、發明說明 (34)

實例 5：

經由持續將水加至填充以觸媒丸之第三個步驟，而改良產物性質，即，增加分子量和增加末端產物之羧基末端基團(CEG)含量。

所使用之胺基己腈之純度：99%

方法步驟 1 和 2 中使用觸媒。

實例 5	觸媒(步驟 1)	觸媒(步驟 2)	加至步驟 3 內 之水[%]	物料通過量 [g/h]	產物相對黏度	CEG
5.1	TiO ₂	TiO ₂	10	600	1.66	77
5.2	TiO ₂	TiO ₂	0	600	1.58	59



五、發明說明 (35)

實例 6：

經由在方法步驟 1 和 2 中使用觸媒，而使產物性質改良，即，增加分子量和增加末端產物之羧基末端基團(CEG)含量。

所使用之胺基己腈之純度：99%

莫耳 ACN：水混合比例=1：4。

實例 6	觸媒(步驟 1)	觸媒(步驟 2)	物料通過量 [g/h]	產物相對黏度	CEG
6.1	TiO ₂	TiO ₂	600	1.73	94
6.2	TiO ₂	沒有觸媒	600	1.68	71
6.3	TiO ₂	沒有觸媒	600	1.64	67



五、發明說明 (36)

方法參數：

		步驟 1				步驟 2				步驟 3			
實例	ACN:H2O (莫耳)	觸媒	P[bar]	T[°C]	含有量 [%]	P[bar]	T[°C]	觸媒	W/A[%]	P[bar]	T[°C]		
C7.1	1:6	without	87	261	25	32	246	without	10	34	251		
C7.2	1:6	without	90	252	26	30	248	without	10	34	252		
C7.3	1:6	without	89	270	25	31	246	without	10	32	250		
7	1:6	TiO ₂	55、	240	25	30	246	without	10	34	251		

來自第三個步驟之反應混合物和溶液係，在第四步驟中，於 250 °C 下後冷凝。

WA = 加至第三個步驟之水，以進入第一個方法步驟之反應混合物之進入流為基準。



比較結果

實例 7：

經由步驟 1 中觸媒之使用，而增加最後黏度、增加空間時間生產定額和物料通過量，以及減少反應壓力和溫度。

所使用之胺基己腈之純度：99.5%。

實例	觸媒	物料通過量 [g/h]	T (步驟 1) [°C]	P (步驟 1) [°C]	產物相對黏度
7	TiO ₂	600	240	55	2.03
C7.1	without	155	261	87	1.56
C7.2	without	300	252	90	1.30
C7.3	without	460	270	89	1.25



四、中文發明摘要 (發明之名稱：由胺基腈行聚醯胺之連續製備)

一種藉由使至少一種胺基腈與水反應以製備聚醯胺之連續方法，其包括：

(1) 在90至400℃之溫度和0.1至 35×10^6 帕(Pa)之壓力下，於含布忍司特酸(Brönsted acid)觸媒之流量管中，使至少一種胺基腈與水反應，以得到反應混合物，此布忍司特酸觸媒係選自包括 β -沸石觸媒，薄片-矽酸鹽觸媒，或包含70至100重量%銳鈦礦和0至30重量%金紅石，且其中高達40重量%二氧化鈦可被氧化鎢取代之二氧化鈦觸媒，

(2) 在150至400℃之溫度和較步驟1中壓力為低之壓力下，使反應混合物在布忍司特酸觸媒存在下進一步反應，此布忍司特酸觸媒係選自包括 β -沸石觸媒，薄片-矽酸鹽觸媒，或包含70至100重量%銳鈦礦和0至30重量%金紅石，

英文發明摘要 (發明之名稱：CONTINUOUS PREPARATION OF POLYAMIDES FROM AMINONITRILES)

A continuous process for preparing a polyamide by reacting at least one aminonitrile with water comprises:

(1) reacting at least one aminonitrile with water at a temperature from 90 to 400℃ and a pressure from 0.1 to 35×10^6 Pa in a flow tube containing a Brönsted acid catalyst selected from a beta-zeolite catalyst, a sheet-silicate catalyst or a titanium dioxide catalyst comprising from 70 to 100% by weight of anatase and from 0 to 30% by



四、中文發明摘要 (發明之名稱：由胺基腈行聚醯胺之連續製備)

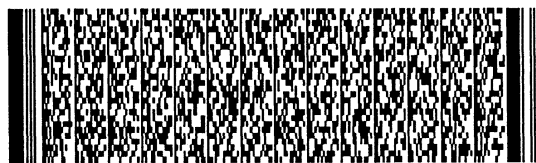
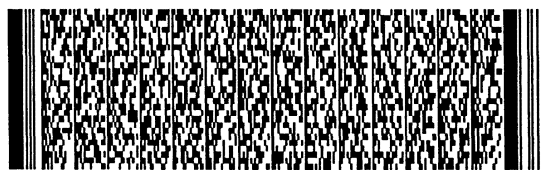
且其中高達40重量%二氧化鈦可被氧化鎢取代之二氧化鈦觸媒，溫度和壓力係經選擇，以便得到初氣相和初液或初固相或初固和初液相之混合物，且初氣相係分離自初液或初固相或分離自初液和初固相之混合物，及

(3) 在150至370℃之溫度和0.1至 30×10^6 帕(Pa)之壓力下，使初液或初固相或初液和初固相之混合物與含水之氣或液相摻和，以得到產物混合物。

英文發明摘要 (發明之名稱：CONTINUOUS PREPARATION OF POLYAMIDES FROM AMINONITRILES)

weight of rutile and in which up to 40% by weight of the titanium dioxide may be replaced by tungsten oxide to obtain a reaction mixture,

(2) further reacting the reaction mixture at a temperature from 150 to 400℃ and a pressure which is lower than the pressure in step 1, in the presence of a Brönsted acid catalyst selected from a beta-zeolite catalyst, a sheet-silicate catalyst or a titanium dioxide catalyst comprising from 70 to 100% by weight of anatase and from 0 to 30% by

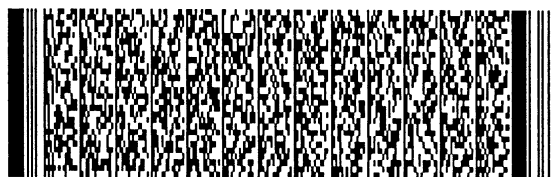


四、中文發明摘要 (發明之名稱：由胺基腈行聚醯胺之連續製備)

英文發明摘要 (發明之名稱：CONTINUOUS PREPARATION OF POLYAMIDES FROM AMINONITRILES)

weight of rutile and in which up to 40% by weight of the titanium dioxide may be replaced by tungsten oxide, the temperature and pressure being selected so as to obtain a first gas phase and a first liquid or a first solid phase or a mixture of first solid and first liquid phase, and the first gas phase is separated from the first liquid or the first solid phase or from the mixture of first liquid and first solid phase, and

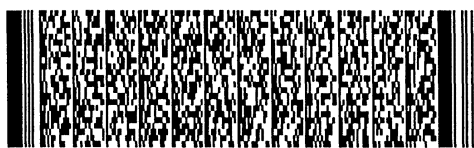
(3) admixing the first liquid or the first



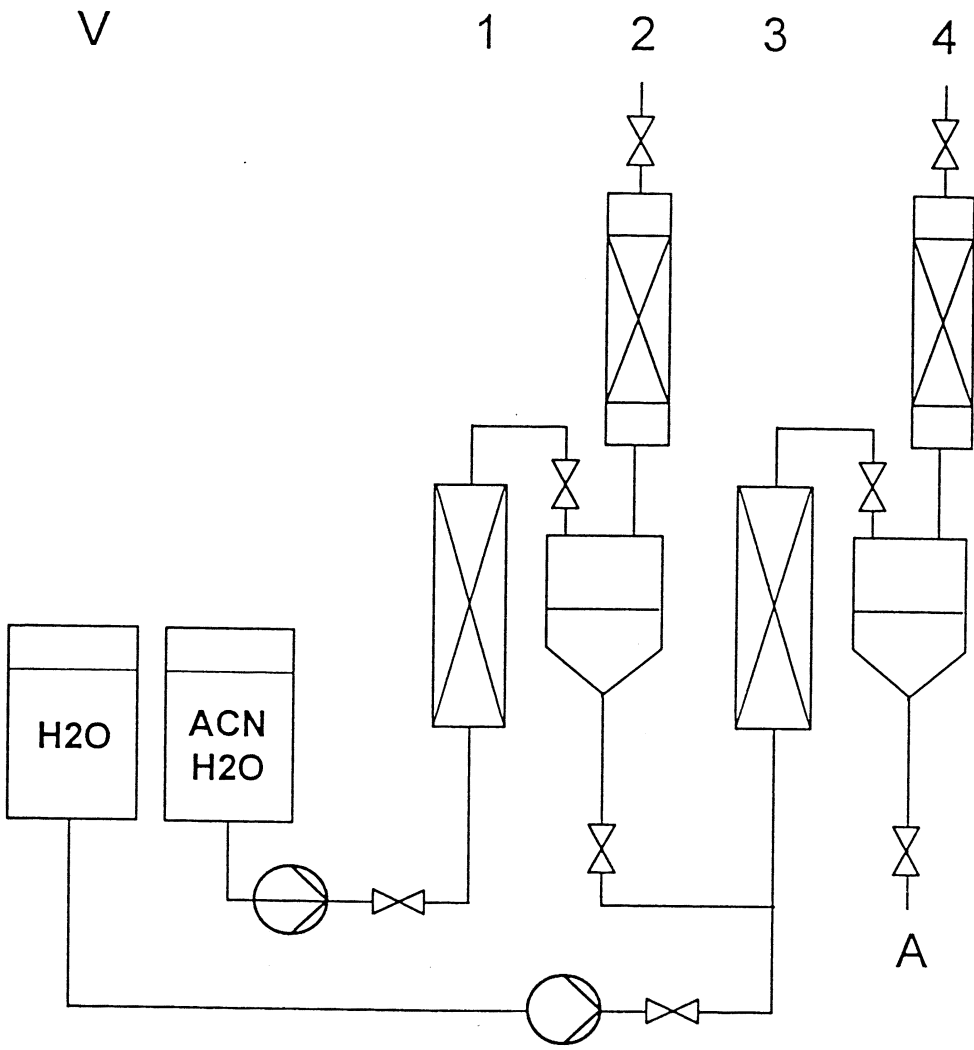
四、中文發明摘要 (發明之名稱：由胺基腈行聚醯胺之連續製備)

英文發明摘要 (發明之名稱：CONTINUOUS PREPARATION OF POLYAMIDES FROM AMINONITRILES)

solid phase or the mixture of first liquid and first solid phase with a gaseous or liquid phase comprising water at a temperature from 150 to 370 °C and a pressure from 0.1 to 30×10^6 Pa to obtain a product mixture.



圖式



公告

案號

88101314

91年7月12日

修正
91.7.12補充

六、申請專利範圍

1. 一種藉由至少一種胺基腓與水之反應以製備聚醯胺之連續方法，其包括：

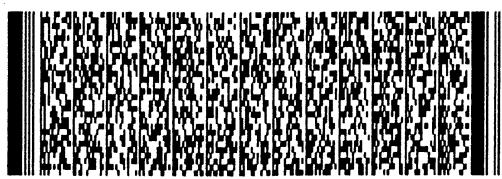
(1) 在90至400℃之溫度和0.1至 35×10^6 帕(Pa)之壓力下，於含布忍司特酸(Bronsted acid)觸媒之流量管中，使至少一種胺基腓與水反應，以得到反應混合物，此布忍司特酸觸媒係選自包括 β -沸石觸媒，薄片-矽酸鹽觸媒，或包含70至100重量%銳鈦礦和0至30重量%金紅石，且其中高達40重量%二氧化鈦可被氧化鎢取代之二氧化鈦觸媒，

(2) 在150至400℃之溫度和較步驟1中壓力為低之壓力下，使反應混合物在布忍司特酸觸媒存在下進一步反應，此布忍司特酸觸媒係選自包括 β -沸石觸媒，薄片-矽酸鹽觸媒，或包含70至100重量%銳鈦礦和0至30重量%金紅石，且其中高達40重量%二氧化鈦可被氧化鎢取代之二氧化鈦觸媒，溫度和壓力係經選擇，以便得到初氣相和初液或初固相或初固和初液相之混合物，並且初氣相係分離自初液或初固相或分離自初液和初固相之混合物，及

(3) 在150至370℃之溫度和0.1至 30×10^6 帕(Pa)之壓力下，使初液或初固相或初液和初固相之混合物與含水之氣或液相摻和，以得到產物混合物。

2. 一種藉由至少一種胺基腓與水之反應以製備聚醯胺之連續方法，其包括：

(1) 在90至400℃之溫度和0.1至 35×10^6 帕(Pa)之壓力下，於含布忍司特酸觸媒之流量管中，使至少一種胺基



六、申請專利範圍

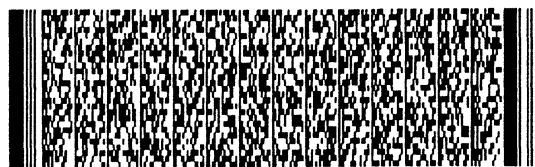
腈與水反應，以得到反應混合物，此布忍司特酸觸媒係選自包括 β -沸石觸媒，薄片-矽酸鹽觸媒，或包含70至100重量%銳鈦礦和0至30重量%金紅石，且其中高達40重量%二氧化鈦可被氧化鎢取代之二氧化鈦觸媒，

(2) 在150至400℃之溫度和較步驟1中壓力為低之壓力下，使反應混合物在布忍司特酸觸媒存在下進一步反應，此布忍司特酸觸媒係選自包括 β -沸石觸媒，薄片-矽酸鹽觸媒，或包含70至100重量%銳鈦礦和0至30重量%金紅石，且其中高達40重量%二氧化鈦可被氧化鎢取代之二氧化鈦觸媒，溫度和壓力係經選擇，以便得到初氣相和初液或初固相或初固和初液相之混合物，並且初氣相係分離自初液或初固相中或分離自初液和初固相之混合物，

(3) 在150至370℃之溫度和0.1至 30×10^6 帕(Pa)之壓力下，於含布忍司特酸觸媒之流量管中，使初液或初固相或初液和初固相之混合物與含水之氣或液相摻合，以得到產物混合物，此布忍司特酸觸媒係選自包括 β -沸石觸媒，薄片-矽酸鹽觸媒，或包含70至100重量%銳鈦礦和0至30重量%金紅石，且其中高達40重量%二氧化鈦可被氧化鎢取代之二氧化鈦觸媒。

3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中更包括下列步驟：

(4) 使產物混合物在200至350℃之溫度和較步驟3之壓力為低之壓力下後冷凝，溫度和壓力係經選擇，以得到二次含水或含氮之氣相和二次液或二次固相或二次液和二



六、申請專利範圍

次固相之混合物，其各包含聚醯胺。

4. 一種藉由至少一種胺基腈與水之反應以製備聚醯胺之連續方法，其包括：

(1) 在90至400℃之溫度和0.1至 35×10^6 帕(Pa)之壓力下，於含布忍司特酸觸媒之流量管中，使至少一種胺基腈與水反應，以得到反應混合物，此布忍司特酸觸媒係選自包括 β -沸石觸媒，薄片-矽酸鹽觸媒，或包含70至100重量%銳鈦礦和0至30重量%金紅石，且其中高達40重量%二氧化鈦可被氧化鎢取代之二氧化鈦觸媒，

(2) 在150至400℃之溫度和較步驟1之壓力為低之壓力下，使反應混合物在布忍司特酸觸媒存在下進一步反應，此布忍司特酸觸媒係選自包括 β -沸石觸媒，薄片-矽酸鹽觸媒，或包含70至100重量%銳鈦礦和0至30重量%金紅石，且其中高達40重量%二氧化鈦可被氧化鎢取代之二氧化鈦觸媒，溫度和壓力係經選擇，以得到初氣相和初液或初固相或初固和初液相之混合物，並且初氣相係分離自初液或初固相中或分離自初液和初固相之混合物，

(4) 使產物混合物在200至350℃之溫度和較步驟3之壓力為低之壓力下後冷凝，溫度和壓力係經選擇，以得到二次含水或含氮之氣相和二次液或二次固相或二次液和二次固相之混合物，其各包含聚醯胺。

5. 根據申請專利範圍第1至4項中任一項之方法，其中步驟1中或步驟3中或步驟1和步驟3兩者中之溫度和壓力係經選擇，以得到液或固相或液和固相之混合物以及氣相，且



六、申請專利範圍

氣相係被分離。

6. 根據申請專利範圍第1至4項中任一項之方法，其中步驟1之反應係使用胺基腈對水之莫耳比為1:1至1:30來進行。

7. 根據申請專利範圍第1至4項中任一項之方法，其中於步驟3中，含水之氣或液相係以每1公斤初液或初固相或初液和初固相之混合物中有50至1500毫升水之量加入。

8. 根據申請專利範圍第1至4項中任一項之方法，其中係將在個別步驟中所得之氣相中之至少一種再循環進入至少一個先前步驟中。

9. 根據申請專利範圍第1至4項中任一項之方法，其中所使用之胺基腈為具有有4至12個碳原子之次烷基部份($-\text{CH}_2-$)之胺基烷基腈或具有8至13個碳原子之胺基烷基芳基腈。

10. 根據申請專利範圍第1至4項中任一項之方法，其中係使用下列混合物：

50至99.99

重量%

6-胺基己腈

50重量%至少一種選自下列各物之二羧酸：脂族 $\text{C}_4-\text{C}_{10}-$

ω -二羧酸，芳族 $\text{C}_8-\text{C}_{12}-$ 二羧酸和

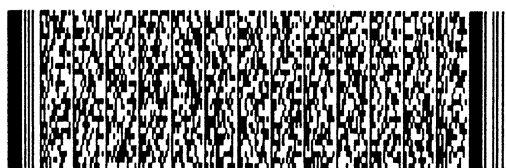
C_5-C_8 -環烷烴二羧酸，

0至50

重量%

具有4-10個碳原子之 ω -二胺，

0至50



六、申請專利範圍

重量% ω -C₂-C₁₂-二腈，和
0 至 50
重量% ω -C₅-C₁₂-胺基酸或相應之內醯胺，
0 至 10
重量% 至少一種無機酸或其鹽類，
個別重量百分比之和達到100%。

