

I285208

(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

美國

2000年04月14日

09/549,330 ☒有 ☐無 主張優先權

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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

技術領域

本發明有關自二腈及二胺製造聚醯胺之方法，及關於自該方法製得之聚醯胺產物。

背景技藝

目前，聚醯胺在商業上均由二羧酸及二胺製備。例如，尼龍6,6在商業上係由己二酸及六亞甲基二胺製備。獲得該等材料之其他路徑已在習知技藝中探討。例如，習知技藝教示自己二腈及六亞甲基二胺製造尼龍6,6之方法。Greenewalt之USP 2,245,129揭示藉由在高溫高壓下，使己二腈、六亞甲基二胺及水反應製備聚醯胺之方法。然而，Greenewalt之專利需要二階段製程，其中，開始加熱後，製程需中斷而使反應冷卻，接著於回收聚醯胺前再加熱。使己二腈與六亞甲基二胺及水反應之改良方法揭示於Onsager之USP 3,847,876，但係在高達約13.8MPa (2000 psig)之極高壓下進行。

聚醯胺製法之改良係藉由導入觸媒以促進或提昇聚醯胺製造。已揭示多種催化方法，例如USPs 4,490,521；4,542,205；4,603,192；4,725,666；4,749,776；4,436,898及4,528,362。此外，導入輔觸媒以進一步促進且提昇聚醯胺製造。例如，Greene等人之USP 4,501,881號中揭示自己二腈、六亞甲基二胺、己二酸及水形成聚醯胺之方法。

然而，上述各方法自己二腈及六亞甲基二胺製備聚醯胺上具有同時產生明顯量之脂族二胺二聚物之明顯缺點。在六亞甲基二胺之例中，所產生之二聚物為雙六亞甲基三胺

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (2)

(BHMT)。二胺二聚化係以上述方法中所需之高溫及高壓促進 (參見 Shyu 之 USP 4,739,035, 及 Liehr 等人之 USP 5,627,257)。該等二胺二聚物或三胺副產物將作為直鏈聚醯胺鏈之交聯劑, 導致產物品質明顯劣化。

三胺副產物產生所造成之問題部分由 Shyu 等人之 USP 4,739,035 及 Liehr 等人之 USP 5,627,257 所揭示之方法加以克服。Shyu 等人教示兩步驟製程, 其中第一步驟包含以水、觸媒及反應所需之全量之 0 至 10 重量%之六亞甲基二胺使己二腈水解。第二步驟包含添加剩餘之六亞甲基二胺接著聚合。該兩步驟法產生之三胺量與以其他背景技藝之技術產生之 1420 至 1610 ppm 比較為 560 至 1300 ppm。

Liehr 等人敘述兩步驟製程。第一步驟包含使用觸媒及輔觸媒使己二腈幾乎完全水解成己二酸。輔觸媒描述為飽和脂族或芳族二羧酸。第二步驟包含添加至少等莫耳量之二胺, 接著聚合。經由使用該製程, 可達到 500 至 600 ppm 之三胺量。然而, 該製程受阻於實質上所需之輔觸媒量。例如, Liehr 製程需要佔己二腈量之約 1 至 13 重量%之二羧酸輔觸媒。一實例中, 其教示在 487 克己二腈水解中使用 73 克己二酸輔觸媒。

Shyu 等人與 Liehr 等人敘述之各兩步驟製程均受阻於中斷製程之固有困難度, 且與背景技藝之連續製程相較, 其製程時間明顯較長。本發明克服背景技藝之缺點, 提供一種在不需實質之輔觸媒量下, 製造含低量三胺雜質之聚醯胺簡化連續製造方法。

五、發明說明 (3)

發明揭示

本發明有關一種聚醯胺之製造方法，包括：

使二腈與二胺、水及視情況之觸媒反應形成反應混合物；

使反應混合物加熱至約180至約240°C，較好約200至約220°C間之第一高溫；且該溫度維持0.10至20小時，較好0.10至10小時；且視情況以抽氣控制該加熱步驟壓力；

接著，維持該第一高溫後，再使反應混合物加熱至約250至約350°C，較好約270至約300°C之第二高溫；到達第二高溫之前或之後，將水添加於反應混合物中；藉由排除至少部分之水，使第二加熱步驟壓力維持在超過大氣壓；且維持第二高溫約0.10至約10小時，較好0.10至4小時；及

回收聚醯胺。

本發明另一具體例中，反應步驟中二胺添加量以二腈莫耳量為準為10莫耳%以內，且相對於二腈添加至少化學計量量之水。

本發明另一具體例中，使反應混合物加熱至第二高溫之步驟係在反應壓力超過大氣壓下進行。維持在第二高溫後，再使反應混合物視情況維持在約250至約350°C之第三高溫，同時使反應壓力降至大氣壓或更低。該另一具體例通常使醯胺聚合更完全，因此得到較高分子量之聚醯胺產物。

本發明又另一具體例中，二腈為己二腈，且二胺為六亞甲基二胺。本發明方法中使用己二腈與二胺時，最終之聚醯胺產物為聚(六亞甲基己二醯胺)(尼龍6,6)。

聚醯胺可以以連續法製備，且不需先前技藝之方法中所

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

用之高輔觸媒量。再者，發現聚醯胺之三胺雜質量相當低。

本發明亦有關使用該等方法製備之聚醯胺。

本發明之其他目的、特點及優點將由下列詳細敘述變得更顯而易見。

發明進行方式

本發明有關一種自二腈與二胺製備聚醯胺之方法。該方法包含之步驟為使二腈與二胺、水及視情況之觸媒接觸，形成反應混合物；反應混合物加熱至約180至約240°C間之第一高溫，且該第一高溫維持0.10至20小時；使反應混合物加熱至約250°C至約350°C之第二高溫，在到達第二高溫之前或之後，將水添加於反應混合物中，接著移除部分之水，及使該第二高溫維持約0.10至約10小時，較好0.10至4小時；及回收聚醯胺。回收聚醯胺前可使反應混合物視情況維持在約250至約350°C之第三高溫，該溫度可與第二高溫相同或不同，且第三溫度之反應壓力降至大氣壓或更低。

製程中涉及之反應包含二腈水解，其可生成包含羧酸或未經取代之醯胺中間物之水解產物。該水解產物再與二胺反應，產生醯胺鍵。進一步聚合得到最終所需產物。本發明方法所用之反應條件包含使此等反應所產生之聚醯胺之三胺含量低，且可在不需實質量之輔觸媒下進行之條件。

製程第一步驟為使二腈與二胺、水及視情況之觸媒接觸，形成反應混合物。

本發明中，二腈意指包含具有二腈官能度之任何物質。較好，該二腈含2至20個碳原子。二腈可為脂族、直鏈或分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (5)

枝、或芳族。二腈可含有不干擾聚醯胺化之官能基，如烷基、芳基、三級胺及硫酸酯基。本發明中可用之二腈特定實例包含己二腈、辛二腈、癸二腈、異苯二甲腈、1,12-十二烷二腈、對-苯二甲腈及其混合物。較佳之二腈為己二腈。本方法中，二腈經水解形成羧酸。使用己二腈時，水解形成之羧酸較好為己二酸。

本發明中，可使用適於製備聚醯胺之任何二胺。二胺包含具有二個胺官能基之任何物質。較好，該二胺含2至20個碳原子。二胺可為脂族、直鏈或分枝、或芳族。二胺可含有不干擾聚醯胺化之其他官能基，如烷基、芳基、三級胺及硫酸酯基。本發明可用之二胺特定實例包含六亞甲基二胺、四亞甲基二胺、1,12-十二烷二胺、對-二甲苯二胺、2-甲基-1,5-戊二胺、1,8-辛二胺及1,10-癸二胺。較佳之二胺為六亞甲基二胺。二胺與水解之二腈產物反應形成醯胺。因此，二胺之添加量應足以與水解之二腈產物反應且製備所需之醯胺。其量一般為以二腈莫耳量之10莫耳%以內。正確量可由包含所需之分子量、反應器設計，製程中二腈損失以及製程中二胺損失等因素加以決定。

水用在本發明中係當作腈水解之反應物以及當作聚合加工助劑。接觸步驟中，所用之水量應為足以使二腈水解。通常，該水量在化學計量上至少等於欲水解之腈量。水係在反應開始或反應過程中以沖洗水之方式添加。

本發明視情況之觸媒成分可包含任何可促進或加速本發明製程之物質。其可包含二腈水解、聚醯胺聚合、胺與腈

五、發明說明(6)

反應之背景技藝中所用之相同觸媒。另外，可添加一種以上之觸媒成分，以促進或提昇此等反應製程。代表性之觸媒種類包含含氧之磷化合物、含氧之硼化合物、含氧之硫化合物、含金屬之化合物、如銅或錳、脂族或芳族羧酸、及路易斯酸。觸媒特定實例包含磷酸、亞磷酸、次亞磷酸、焦磷酸，次磷酸鈉水合物、次磷酸錳(II)單水合物、次磷酸鈣、硫酸水合物、磷鉬酸水合物、胺基磺酸、硫酸氫鈉、氫硫酸胺、磷鎢酸、乙酸鋅二水合物、硫酸鋅七水合物、乙酸銅(II)單水合物、乙酸鈣、二醇酸、己二酸、異苯二酸、對苯二酸、5-磺基異苯二甲酸、三氟甲烷磺酸鋁、乙酸錳(II)四水合物、溴化十四烷基甲基銨、12-鉬矽酸水合物、2-吡啶基膦酸、5-硫異苯二酸及其混合物。

若製程中使用觸媒，則有效量之觸媒為促進或提昇二腈水解、醯胺聚合及/或二腈與二胺反應所用之量。該有效量將隨不同觸媒而變，但一般而言以一莫耳二腈為準，為0.10至500毫莫耳，較好1.0至200毫莫耳，更好2.0至10毫莫耳之觸媒。

雖然本發明者發現本發明並不需輔觸媒，但為有效的製造聚醯胺，本發明亦可使用輔觸媒。該輔觸媒可包含上述任何觸媒。

如本技藝已知，反應混合物中可添加其他成分。例如可添加包含熱安定劑之安定劑、聚合觸媒、加工助劑、顏料、抗氧化劑等。

執行醯胺製造所需反應之有效量二腈、二胺、水及視情

五、發明說明(7)

況之觸媒混合在一起，且加於反應器或分別添加於反應器中及摻合。可使用任何所需之反應器且為本技藝已知。適宜之反應器包含攪拌之高壓釜、未攪拌之高壓釜、管柱型反應器、管狀反應器及環狀反應器。

再者，本方法一般在無空氣中進行。空氣可藉已知方法移除。實例包含以氮氣沖洗反應器或各反應器，如氮氣或氫氣，將反應器抽真空及以惰性氣體充填，且以惰性氣體加壓，接著抽氣至大氣壓。此等移除空氣之方法可依需要重複多次。

接觸步驟後，二腈、二胺、水及視情況之觸媒之反應混合物在反應器中加熱至約180至240°C，較好190至230°C，更好200至220°C之第一高溫。製程溫度範圍係由反應速率決定。溫度低於180°C時，反應速率通常太低以致於無法經濟地利用。溫度超過240°C時，會形成明顯量之副產物，如三胺。反應溫度在該反應整個過程中可維持一定或可改變。

通常，此步驟中可使用任何壓力。然而，本發明者發現本方法可在比先前技藝更低之壓力下進行，而使三胺副產物產量較少。例如，此步驟之反應壓力可在0.689至3.45 MPa (100至500 psig)，較好1.03至1.79 MPa (125至400 psig)，更好150至260 psig之間。此步驟可在自發壓力或抽氣下進行。反應壓力可藉抽氣設定控制。尤其，抽氣壓力可設定至可抽出部分之水。較好，抽氣壓力設定確使大部分之水未被抽出。

加熱及使反應混合物維持在第一高溫之步驟時間係依反

五、發明說明(8)

應溫度、製程設計、反應觸媒種類以及量等而定。一旦反應混合物到達所需之第一高溫時，通常使該溫度維持0.10至20小時，較好0.1至15小時，更好0.1至10小時之間。

加熱至第一高溫且溫度維持0.10至20小時後，在加熱至第二高溫前並不需使反應混合物冷卻。另外，製程自第一次加熱至第二次加熱為連續。因此，在第一高溫下維持一段時間後，使反應混合物加熱至250至350°C，較好260至325°C，更好270至300°C之第二高溫，同時藉由將水泵浦入反應器中沖洗反應，且經由抽氣移除部分添加之水。

此步驟之溫度範圍係藉水解反應、聚合反應等之速率決定。當溫度低於250°C時，反應速率通常過低至無法經濟地利用。當溫度超過350°C時，可能形成明顯量之副產物。製程溫度在整個反應過程可維持一定或可改變。

到達250至350°C之第二高溫之前或之後，將水添加於反應器中沖洗。水添加於反應之速率可依據反應規模、反應器大小、反應器設計、反應溫度等明顯改變。通常，水之添加速率需為有助於移除胺(其可促進鹽胺聚合)之有效量。通常，該水量以1莫耳胺為準為每小時0.01至100莫耳之間。水之添加速率以1莫耳胺為準，較好為每小時0.10至75莫耳，更好在0.10至10莫耳水之間。再者，沖洗速率在整個製程中可為一定，速率可改變或沖洗可關掉或打開。沖水水解製程可在任一階段打開。

有些添加於混合物中之水可藉已知方法移除，如抽氣。雖然並不需移除全部之水，但至少需移除部分添加於步驟

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(9)

中之水，以使胺有效移除。

此步驟可在超過大氣壓之任何反應壓力下進行。例如，反應壓力可為約0.172至3.44 MPa (25至500 psig)。較好，反應壓力約0.689至2.41 MPa (100至350 psig)之間，更好0.965至1.79 MPa(140至260 psig)之間。反應壓力可藉抽氣設定而控制。

加熱且使反應混合物維持在第二高溫之步驟時間為反應溫度、製程設計、反應觸媒種類以及量之函數。一旦反應混合物到達所需之第二高溫時，通常使該溫度維持0.10至10小時，較好0.10至8小時，更好0.10至4小時之間。

反應混合物可留在與第一次高溫之相同反應器中，或可在不同反應器中進行第二次升溫。例如，可將第一次高溫反應器中之反應混合物飼入第二個反應器中。此可藉由具有將反應混合物飼入已加熱至第二高溫之高壓釜或管柱型反應器中之管狀反應器進行。該反應器可為本技藝已知者，包含(但並不限)攪拌之高壓釜、未攪拌之高壓釜、管柱型反應器、管狀反應器或環狀反應器。

本發明方法可視情況包含在第二高溫加熱步驟之後及回收聚醯胺之前之額外步驟。第三個視情況步驟包含使反應混合物維持在250至350°C之溫度，同時使反應壓力降低至大氣壓。此可使醯胺進一步聚合，用以製備所需分子量之聚醯胺，尤其是較高分子量之聚醯胺。第三步驟一般稱為最終步驟。

製程之第三種溫度範圍係由聚合速率與產物聚合物熔點

五、發明說明(10)

決定。尤其，聚合物需熔化，且溫度需足夠高至獲得合理之反應速率。然而，溫度必須不能過高，以至於使聚合物明顯降解。第三種溫度一般約250至350°C間，較好260至325°C間，且最好270至300°C間。此溫度可與第二高溫相同或不同，只要在約250至約350°C之間即可。

雖然可維持在第三種溫度，但最終壓力需降低至大氣壓或更低。使壓力降低至大氣壓或更低之速率並無限制，但較好儘可能在經濟考量下進行。

此步驟之時間為足以形成所需分子量聚合物之時間。該時間為特定反應物、所需產物、反應溫度、反應壓力等之函數。通常，此步驟需要0.1至5小時，較好0.25至3小時。

該第三加熱步驟之反應器設計可與上述製程階段中所用之反應器相同或不同，且係選自己知之適宜反應器。

尤其，本發明方法係以連續方式進行。例如，在移到下一加熱步驟之前並不需使製程中斷以冷卻反應。再者，不同階段中並不需中斷製程以添加額外之反應物。據此，該方法由於不需使連續反應中斷以製備聚醯胺，而可以以簡單方式製備聚醯胺。

本發明者發現本發明製備之產物與習知產物比較，其三胺之污染較低。三胺含量可藉由例如聚醯胺水解之氣相層析測量。例如，當本方法中使用二胺(六亞甲基二胺)時，可測量到三胺(雙六亞甲基三胺(BHMT))之量。三胺含量愈高，則污染愈大。本發明之一具體例中，依本發明製備之聚醯胺之三胺含量低，如約1000 ppm或更少。本發明之另一

五、發明說明 (¹¹)

具體例中，聚醯胺之三胺含量為900 ppm或更少，較好為500 ppm或更少，更好為400 ppm或更少，且最好為200 ppm或更少。

本發明製備之產物尚可藉其相對黏度特性化。相對黏度係指在25°C下以虹吸黏度計測量之溶液與溶劑黏度之比。溶劑為含10重量%水之甲酸。溶液為溶劑中溶解8.4重量%聚醯胺聚合物者。此試驗係以ASTM標準試驗方法D 789為準。本發明聚醯胺之相對黏度通常在10至100，較好在15至65之間。

產物可依據其聚醯胺端基而分析。尤其，胺及酸端基係以已知方法如滴定，以每百萬克聚合物之莫耳數測量。例如，依實例製備之聚合物係依據1973年John Wiley & Sons公司出版之工業分析手冊，第17卷，293-294頁之方法分析。通常，聚合物之胺端基為每百萬克之聚合物低於150莫耳，較好每百萬克聚合物低於110莫耳。再者，聚合物之酸端基為每百萬克之聚合物低於400莫耳，較好每百萬克聚合物低於250莫耳。

本發明聚醯胺可用於任何已知聚醯胺之應用。例如，該等聚醯胺可用於纖維、塑料、薄膜及模製化合物。

實例

本發明將藉下列非限制之特定具體例加以說明。各實例中，係依據下列方法分析產物：己二腈水解量及產物係以高壓液態層析(HPLC)分析測定；聚合物樣品之相對黏度(RV)係以含8.4重量%聚合物之90.0%甲酸溶液測定；聚醯胺

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

結

五、發明說明 (12)

端基分析係以滴定測定；且雙六亞甲基三胺(BHMT)量係以聚醯胺水解物之氣相層析(GC)分析測定。

實例 1

此實例證明藉由使二腈、二胺、水及觸媒之混合物加溫至180-240°C之第一溫度，及加熱至250-350°C之第二溫度並配合以水沖洗反應器，及使溫度維持在250-350°C，同時使壓力降低至大氣壓而製備聚醯胺。

於室溫下，使40.00克己二腈、33.26克水及63.12克之69.76重量%六亞甲基二胺水溶液(44.03克當量之六亞甲基二胺)與觸媒、磷酸(0.100克之85重量%磷酸水溶液(0.084克當量之磷酸))於300毫升不銹鋼高壓釜中混合。高壓釜以氮加壓至2.07 MPa (300 psig)，接著解除壓力。該操作合計重複三次。

在攪拌下，使高壓釜在壓力1.72 MPa (250 psig)下加溫至200°C。達200°C後，發現壓力在1.14至1.71 MPa (166-248 psig)之間變化。

在200°C下3小時後，溫度上升至275°C，此時將加壓水以每分鐘0.5毫升之速率注入加壓釜中。經抽氣，使實驗過程中之反應壓力維持在1.70至1.72 MPa (246-250 psig)之間。

在275°C下1小時後，將高壓釜抽氣使壓力下降超過1小時。達到大氣壓後，使高壓釜在275°C維持45分鐘。再使高壓釜冷卻至室溫。

如表1所示，就相對黏度、端基及BHMT含量分析高壓釜之內容物。

五、發明說明 (13)

比較例 1

此比較例證明當達到第二高溫時，未添加加壓水於高壓釜中所得之結果。針對下列改變重複實例 1 之步驟。在室溫下將相同量之己二腈、水、六亞甲基二胺及磷酸添加於 300 毫升不銹鋼高壓釜中。使溫度上升至如實例 1 相同之水平，但未將水注入反應器中。當到達 200°C 之第一溫度後，觀察壓力範圍為 1.10 至 1.74 MPa (159-252 psig) 之間。在沒有任何沖洗下達到 275°C 之第二高溫後，發現壓力在 4.03 至 4.65 MPa (584-675 psig) 之間變化。

在 275°C 下 1 小時後，將高壓釜抽氣使壓力下降超過 1 小時，同時使溫度維持在 275°C。達到大氣壓後，使高壓釜在 275°C 維持 45 分鐘。再使高壓釜冷卻至室溫。

如表 1 所示，就相對黏度、端基及 BHMT 含量分析高壓釜之內容物。尤其，依據此實例之方法製備之產物顯示含有 5590 ppm 之高三胺含量之產物。該高三胺含量顯示為明顯污染及雜質之產物。

比較例 2

此比較例亦說明未沖水所得之結果。使用同類及等量之二胺、水、二腈及磷酸重複實例 1 之步驟。然而，在攪拌下使高壓釜加熱至 240°C。在 240°C 下觀察自發性壓力為 2.10 至 3.14 MPa (304-455 psig)。在 240°C 下 70 分鐘後，使高壓釜加熱至 260°C。在 260°C 下觀察自發性壓力為 3.63 至 4.08 MPa (526-592 psig)。在 260°C 下 80 分鐘後，抽氣使壓力降至大氣壓歷時 30 分鐘。當達到大氣壓時，反應混合物在 260°C 維持

五、發明說明 (14)

15分鐘。使高壓釜冷卻至室溫，且分析內容物。

此比較例中產物之分析列於表1中。表1顯示比較例2之方法每百萬克聚合物具有222.3-232.8莫耳胺端基之產物。該高胺量顯示不良之己二腈水解。因此，己二腈水解不良。藉分析進一步證明顯示沒有產生酸端基。最後，以BHMT顯示所得產物具有1684 ppm之高量雜質。

比較例3

此比較例顯示當高壓釜混合物之溫度僅上升至高溫一次時所得之結果。重複實例1之步驟，但使用0.0836克磷酸當作觸媒。含混合物之高壓釜以氮氣加壓至2.07 MPa (300 psig)，且解除壓力。進行該步驟三次，且在攪拌下使高壓釜在壓力1.72 MPa (250 psig)下加溫至275°C。達到275°C後，以每分鐘0.5毫升之速率將水注入高壓釜中。經抽氣，使實驗過程中之反應壓力維持在1.67至1.74 MPa (240-253 psig)之間。在275°C下1小時後，終止沖水，將高壓釜抽氣使壓力下降超過1小時。在大氣壓下，使高壓釜冷卻至室溫，且分析其內容物。

該實例之產物分析示於表1。表1顯示比較例3之方法產生具有高三胺量之產物，因為BHMT含量為1039 ppm。

比較例4

此比較例說明未進行沖水所得之結果。重複實例1之步驟，但使用0.0836克磷酸當作觸媒。再者，與實例1不同之步驟為200°C下之壓力為0.918至1.01 MPa (132-147 psig)。在200°C下3小時後，使溫度上升至275°C。使反應在275°C及壓

(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)

力設定在1.72 MPa (250 psig)下攪拌1小時。未進行沖水。將高壓釜抽氣至大氣壓1小時。再使高壓釜在275°C維持45分鐘，接著冷卻至室溫。

該實例之產物分析示於表1。表1顯示比較例4之方法產生具有明顯的對己二腈水解不利之高胺端基量之產物。又顯示每百萬克聚合物有22.2莫耳之酸端基量，此為所需聚醯胺產量不良之指標。再者，2709 ppm之BHMT含量為高三胺量之指標。

實例2

除下列外，重複實例1之步驟：使用62.24克之69.76重量%六亞甲基二胺水溶液(43.42克當量之六亞甲基二胺)，及使用0.0836克磷酸當作觸媒。在200°C之溫度下，發現壓力在1.12至1.72 MPa (163-250 psig)之間變化。在275°C之該第二溫度下，經抽氣使實驗過程中之反應壓力維持在1.69至1.78 MPa (245-258 psig)之間。分析高壓釜之內容物且示於表1。

實例3

除下列外，重複實例1之步驟：使用62.54克之69.76重量%六亞甲基二胺水溶液(43.63克當量之六亞甲基二胺)，及使用0.0836克磷酸當作觸媒。在200°C之溫度下，發現壓力在1.17至1.58 MPa (170-229 psig)之間變化。在275°C之該第二溫度下，反應壓力在0.965至1.74 MPa (140-253 psig)之間。分析高壓釜之內容物且示於表1。

實例4

除下列外，重複實例1之步驟：使用0.0836克磷酸當作觸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (16)

媒。在200°C之溫度下，發現壓力在1.17至1.58 MPa (170-229 psig)之間變化。在275°C之該第二溫度下，反應壓力在0.965至1.74 MPa (140-253 psig)之間。分析高壓釜之內容物且示於表1。

實例5

此實例證明觸媒混合物之利用性。除下列外重複實例1之步驟：使用0.0205克磷酸及0.0075克次磷酸鈣之觸媒混合物。在200°C溫度下，發現壓力在1.12至1.73 MPa (163-251 psig)之間變化。在275°C之該第二溫度下，反應壓力在1.66至1.72 MPa (241-249 psig)之間。分析高壓釜之內容物且示於表1。

實例6

除下列外重複實例1之步驟：使用0.0205克磷酸及0.0075克次磷酸鈣之觸媒混合物。在200°C之溫度下，發現壓力在1.12至1.73 MPa (163-251 psig)之間變化。在275°C之該第二溫度下，反應壓力在1.66至1.72 MPa (241-249 psig)之間。在275°C下2小時，替代實例1所述之1小時，之後終止沖水；以抽氣使高壓釜降至大氣壓1小時；再使高壓釜在275°C維持45分鐘。如表1所述分析高壓釜之內容物。

實例7

此實例證明藉由使二腈、二胺、水及觸媒之混合物加熱至180-240°C之第一溫度，接著以兩個不同速率，在第二溫度下以水沖洗反應器及加熱至250-350°C之第二溫度。

於室溫下，將40.00克己二腈、33.26克水、及62.24克之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (17)

69.76重量%六亞甲基二胺水溶液(43.42克當量之六亞甲基二胺)與0.0836克磷酸添加於300毫升不銹鋼高壓釜中混合。高壓釜以氮加壓至2.07 MPa (300 psig)，接著解除壓力。該操作合計重複三次。

在攪拌下，使高壓釜在壓力1.72 MPa (250 psig)下加溫至200°C。達到200°C後，發現壓力在1.16至1.54 MPa (168-223 psig)之間變化。

在200°C下3小時後，溫度上升至275°C。達到275°C後，將加壓水以每分鐘5.0毫升之速率注入加壓釜中。經抽氣，使實驗過程中之反應壓力維持在1.71至1.74 MPa (248-252 psig)之間。

在275°C下20分鐘後，使沖水速率降至每分鐘0.5毫升。在275°C下40分鐘後，停止沖水。同時使反應溫度維持在275°C。將高壓釜抽氣使壓力下降超過1小時。達到大氣壓後，使高壓釜在275°C維持45分鐘。再使高壓釜冷卻至室溫。

實例 8

此實例證明在沖水下，藉由使二腈、二胺、水及觸媒之混合物加熱至180-240°C之第一溫度及250-350°C之第二溫度間之各種溫度。

於室溫下，將40.00克己二腈、33.26克水、及62.24克之69.76重量%六亞甲基二胺水溶液(43.42克當量之六亞甲基二胺)與0.0836克磷酸添加於300毫升不銹鋼高壓釜中混合。高壓釜以氮加壓至2.07 MPa (300 psig)，接著解除壓力。該操作合計重複三次。在攪拌下，使高壓釜在壓力1.72 MPa

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (18)

(250 psig)下加溫至220°C。達到220°C後，發現壓力在1.59至1.73 MPa (230-251psig)之間變化。在220°C下3小時後，溫度上升至275°C。在該第二溫度下，將加壓水以每分鐘0.5毫升之速率注入加壓釜中。經抽氣，使實驗過程中之反應壓力維持在1.71至1.74 MPa (248-252 psig)之間。在275°C下1小時後，停止沖水，且將高壓釜抽氣使壓力下降超過1小時。達到大氣壓後，使高壓釜在275°C維持45分鐘。再使其冷卻至室溫。

分析高壓釜之內容物，結過列於表1。

表1

實例	相對黏度	胺端基分析(莫耳/ 百萬克聚合物)	酸端基分析(莫耳/ 百萬克聚合物)	BHMT (ppm)
1	65	93	14.5	860
2	20	18	139.0	148
3	24	19	123.6	415
4	50	30	63.5	499
5	16	21	69.0	413
6	46	106	10.2	1,010
7	15	18	235.2	318
8	15	17	207.7	133
比較例1	19	N.M.	N.M.	5,590
比較例2	16	233	0.0	1,684
比較例3	5	N.M.	N.M.	1,039
比較例4	12	181	22.2	2,709

"N.M."意指未測量

四、中文發明摘要（發明之名稱：由二腈及二胺製造聚醯胺之方法）

本發明有關一種使用連續加熱步驟依連續反應自二腈及二胺製造聚醯胺之方法。尤其，該方法包含使二腈、二胺、水及視情況之觸媒接觸，形成反應混合物；將反應混合物加熱至約180至約240°C間之第一高溫，使該溫度維持約0.10至約20小時，且視情況以抽氣控制該加熱步驟壓力；將反應混合物加熱至約250°C至約350°C之第二高溫，在到達第二高溫之前或之後將水添加於反應混合物中，藉由排除至少部分之水，使第二加熱步驟壓力維持在高於大氣壓，且使該第二高溫維持約0.10至約10小時；及回收聚醯胺。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

英文發明摘要（發明之名稱：PROCESS FOR THE PRODUCTION OF POLYAMIDES FROM DINITRILES AND DIAMINES）

A process for producing polyamides from dinitriles and diamines in a continuous reaction using subsequent heating steps. In particular, the process involves contacting a dinitrile, a diamine, water, and optionally a catalyst to form a reaction mixture; heating the reaction mixture to a first elevated temperature of between about 180 to about 240°C, maintaining said temperature for about 0.10 to about 20 hours, and optionally controlling the pressure in this heating step by venting; heating the reaction mixture to a second elevated temperature of between about 250 to about 350°C, adding water to the reaction mixture before or after the second elevated temperature is reached, maintaining the pressure in the second heating step above atmospheric pressure by venting at least some of the water, and maintaining the second elevated temperature for a period of about 0.10 to about 10 hours; and recovering the polyamide.

申請日期	90、2、12
案 號	090103014
類 別	C08G 6P/04, 6P/28

A4

C4

(以上各欄由本局填註)

中 央 說 明 書 替 換 頁 (94 年 1 月 序)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 新 型 名 稱	中 文	由二腈及二胺製造聚醯胺之方法
	英 文	PROCESS FOR THE PRODUCTION OF POLYAMIDES FROM DINITRILES AND DIAMINES
二、發明 創 作 人	姓 名	1.理察德 艾倫 海耶 RICHARD ALLEN HAYES 2.大衛 尼爾 馬克 DAVID NEIL MARKS 3.哈利 巴布 桑卡拉 HARI BABU SUNKARA 4.瑪利亞 帝 宙斯 凡 艾珍侯文 MARIA DE JESUS VAN EIJDHOVEN
	國 籍	1-4皆美國
	住、居所	1.美國田納西州布藍伍德市米布魯克路6309號 2.美國德來懷州紐華克市渥克路203號 3.美國德來懷州威明頓市林莫園環路5509號第43公寓 4.美國德來懷州威明頓市沙帝布魯克路1592號
三、申請人	姓 名 (名 稱)	盧森堡商伊唯斯科技公司 INVISTA TECHNOLOGIES S.A.R.L.
	國 籍	盧森堡 LUXEMBOURG
	住、居所 (事務所)	瑞士蘇黎士省8001塔爾斯翠斯街80號 TALSTRASSE 80, 8001 ZURICH, SWITZERLAND
	代 表 人 姓 名	查爾斯 E 庫凱 KRUKIEL, CHARLES E

六、申請專利範圍

1. 一種製造聚醯胺之方法，包括：
 - (a)使二腈、二胺及水接觸，形成反應混合物；
 - (b)將反應混合物加熱至180至240°C間之第一高溫；使該溫度維持0.10至20小時；且視情況藉抽除水而控制壓力；
 - (c)使第一高溫下之反應混合物加熱至250至350°C間之第二高溫；到達第二高溫之前或之後，將水添加於反應混合物中；藉由抽除至少部分之水，使步驟(c)中之壓力維持在超過大氣壓；且第二高溫維持0.10至10小時，以製備聚醯胺。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中步驟(a)中，二胺之添加量為二腈莫耳量之10莫耳%，另外步驟(a)中，水之添加量至少為相對於二腈之化學計量量。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中在步驟(c)後，使反應混合物維持在250至350°C之第三溫度下，同時使反應混合物減壓至大氣壓或更低。
4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該第一高溫為200至220°C，及該第二高溫為270至300°C。
5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中二胺係選自包含六亞甲基二胺、四亞甲基二胺、1,12-十二烷二胺、對-二甲苯二胺、1,8-辛二胺、及1,10-癸二胺所成之組群，及二腈係選自包含己二腈、辛二腈、癸二腈、1,12-十二烷二腈、2-甲基-1,5-戊二胺、對-苯二甲腈及其混合物所成之組群。

六、申請專利範圍

6. 如申請專利範圍第5項之方法，其中二胺為六亞甲基二胺及二腈為己二腈。
7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中步驟(a)中使用觸媒。
8. 如申請專利範圍第7項之方法，其中觸媒係選自包含磷酸、亞磷酸、次亞磷酸、焦磷酸，次磷酸鈉水合物、次磷酸錳(II)單水合物、次磷酸鈣、硫酸水合物、磷鉬酸水合物、胺基磺酸、硫酸氫鈉、氫硫酸胺、磷鎢酸、乙酸鋅二水合物、硫酸鋅七水合物、乙酸銅(II)單水合物、乙酸鈣、二醇酸、己二酸、異苯二甲酸、對苯二甲酸、5-磺基異苯二甲酸、三氟甲烷磺酸鋁、乙酸錳(II)四水合物、溴化十四烷基甲基銨、12-鉬矽酸水合物、2吡啶基磷酸、5-磺基異苯二甲酸及其混合物所成之組群。
9. 如申請專利範圍第8項之方法，其中觸媒為磷酸或亞磷酸。
10. 如申請專利範圍第1項之方法，其中步驟(b)中，壓力為0.689至3.44 MPa (100至500 psig)，且步驟(c)中，壓力為0.172至3.44 MPa (25至500 psig)。
11. 如申請專利範圍第10項之方法，其中步驟(b)中，壓力為1.03至1.79 MPa (150至260 psig)，且步驟(c)中，壓力為0.965至1.79 MPa (140至260 psig)。
12. 如申請專利範圍第9項之方法，其中第一高溫係200至220℃之間；其中第二高溫係270至300℃之間；且其中步驟(c)之後，使反應混合物維持在250至350℃之第三高溫，且使反應壓力降至大氣壓；其中第三溫度係與第二高溫

六、申請專利範圍

相同或不同，且其中該二胺為六亞甲基二胺，且該二腈為己二腈。

13. 一種依據如申請專利範圍第1項之方法製備之聚醯胺。

14. 一種依據如申請專利範圍第12項之方法製備之聚醯胺。

15. 一種製造聚醯胺之方法，包括：

(a)使二腈、二胺、水及選擇性之觸媒接觸，形成反應混合物；

(b)將反應混合物加熱至200至220°C間之第一高溫；使該溫度維持0.10至10小時；

(c)使反應混合物加熱至270至300°C之第二高溫；到達第二高溫之前或之後，將水添加於反應混合物中；接著經由抽氣移除部分之水；且第二高溫維持0.10至4小時；

(d)使反應混合物加熱至275至300°C之第三溫度，且維持該第三溫度，其可與第二高溫相同或不同，同時使反應壓力降低至大氣壓力或更低，以製備聚醯胺。

16. 一種依據如申請專利範圍第15項製備之聚醯胺。