



## [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00817452.0

[45] 授权公告日 2005 年 1 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1183182C

[22] 申请日 2000.11.7 [21] 申请号 00817452.0

[30] 优先权

[32] 1999.12.23 [33] NL [31] 1013939

[86] 国际申请 PCT/NL2000/000811 2000.11.7

[87] 国际公布 WO2001/048054 英 2001.7.5

[85] 进入国家阶段日期 2002.6.20

[71] 专利权人 DSM IP 财产有限公司

地址 荷兰海尔伦

[72] 发明人 C·E·科宁 R·鲁尔肯斯

N·F·哈尔森 A·A·范格宁

审查员 唐少华

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 邵红

权利要求书 2 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 聚酰胺的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种聚酰胺的制备方法，该方法包括在至少一个步骤中聚合至少包括(a)伯氨基碳酰胺和(b)氨基羧酸和/或内酰胺的组合物。其中组合物包含：(a)10-90wt%伯氨基碳酰胺；(b)10-90wt%氨基羧酸和/或内酰胺；(c)0-4wt%水；该用量基于化合物用量之和(a+b+c)计。优选化合物用量之和(a+b+c)占组合物总量的至少75wt%，更优选至少85wt%，最优选至少90wt%。该方法制备的聚酰胺-6具有大于2.2的 $\eta_{rel}$ 值。该方法特别适于从包括6-氨基己酰胺，6-氨基己酸和/或 $\epsilon$ -己内酰胺的组合物制备聚酰胺-6(聚己酰胺)。组合物优选通过在水中通过对5-甲酰基戊酸酯进行氨基化还原得到，优选使用5-甲酰基甲基戊酸酯。5-甲酰基戊酸酯可以从例如丁二烯通过(a)羰基化和(b)加氢甲酰化反应得到。

1. 一种制备聚酰胺的方法，该方法包括在至少一步中聚合包括至少 (a) 伯氨基碳酰胺和 (b) 氨基酸和/或内酰胺的组合物，其中组合物包含：
- 5 (a) 10—90wt%伯氨基碳酰胺；  
(b) 10—90wt%氨基酸和/或内酰胺；  
(c) 0—4wt%水；  
该用量基于化合物用量之和 (a+b+c) 计。
2. 根据权利要求1的方法，其中组合物包含：
- 10 (a) 20—80wt%伯氨基碳酰胺；  
(b) 20—80wt%氨基酸和/或内酰胺；  
(c) 0—2wt%水；  
该用量基于化合物用量之和 (a+b+c) 计。
3. 根据权利要求1的方法，其中组合物包含：
- 15 (a) 30—70wt%伯氨基碳酰胺；  
(b) 30—70wt%氨基酸和/或内酰胺；  
(c) 0—1wt%水；  
该用量基于化合物用量之和 (a+b+c) 计。
4. 根据权利要求1的方法，其中化合物用量之和 (a+b+c) 占组合物总
- 20 量的至少75wt%。
5. 根据权利要求1的方法，其中化合物用量之和 (a+b+c) 占组合物总量的至少85wt%。
6. 根据权利要求1制备聚酰胺—6的方法，其中伯氨基碳酰胺是6—氨基己酰胺，氨基酸是6—氨基己酸，内酰胺是  $\epsilon$ —己内酰胺。
- 25 7. 根据权利要求6制备聚酰胺—6的方法，其中的组合物是在水的存在下，进行5—甲酰基戊酸酯的氨基化还原得到的。
8. 根据权利要求7的方法，其中5—甲酰基戊酸酯是5—甲酰基甲基戊酸酯。
9. 根据权利要求6制备聚酰胺—6的方法，其中从丁二烯连续通过 (a) 羰基化和 (b) 加氢甲酰化和 (c) 对连续所得到的中间产物的混合物还原氨基化
- 30 来得到组合物。

10. 根据权利要求6制备聚酰胺-6的方法, 其中 (a) 6-氨基己酰胺和 (b) 6-氨基己酸和/或  $\epsilon$ -己内酰胺的比例 (a/b) 为3/1至1/3。
11. 根据权利要求1的方法, 其中组合物包含少于0.1wt%的氨基己腈。
12. 根据权利要求1的方法, 其中聚合反应是在VK塔中在温度240°C至275  
5 °C和压力约 (0.5-100)  $\cdot 10^5$ Pa下进行的。
13. 一种由权利要求1-12任一项的方法制得的聚酰胺。
14. 权利要求13中所述聚酰胺在生产纤维、注塑和挤塑部件和薄膜中的应用。
15. 由权利要求14所述聚酰胺制得的纤维、注塑或挤塑部件或薄膜。

## 聚酰胺的制备方法

5 本发明涉及一种制备聚酰胺的方法，该方法包括在至少一个步骤中聚合至少包括 (a) 伯氨基碳酰胺和 (b) 氨基酸和/或内酰胺的组合物。

该方法可从WO-A-9943734的实施例得知，它公开了在高温和高压下和非均相金属氧化物催化剂的存在下，从包含6-氨基己腈、6-氨基己酰胺、6-氨基己酸、 $\epsilon$ -己内酰胺和水的组合物制备聚酰胺-6。

10 WO-A-9943734公开的方法缺点在于不能得到较高的相对粘度，特别是聚酰胺-6的 $\eta_{rel}$ 大于2.2。在本申请的范围中， $\eta_{rel}$ 被理解为在1wt%的甲酸溶液中测得的相对粘度。WO-A-9943734公开的方法另一缺点在于组合物中包含一定量的氨基己腈。需要用大量的、至少50%的水来水解和随后聚合该化合物。在基于一步缩聚方法中，大量的水不利于得到高的 $\eta_{rel}$ 。另一个缺点是依据  
15 据WO-A-9943734得到聚酰胺需要几步反应（至少3步）。依据WO-A-9943734，另一个缺点是得到 $\eta_{rel}$ 最低1.6和最高2.2的聚酰胺-6需要使用一种催化剂。具有如此低的 $\eta_{rel}$ 的聚酰胺-6没有经济价值；特别是，它不适于制造纤维、薄膜、模制部件。依据WO-A-9943734的方法的另一个缺点是聚合反应要在高压下进行，例如压力55.10<sup>5</sup>Pa。

20 本发明的目标是提供一种没有现有方法显现的缺点的制备聚酰胺的方法。特别是本发明的目的是制备具有大于2.2的 $\eta_{rel}$ 值的聚酰胺-6。

发明人吃惊的发现如果组合物至少包括

- (a) 10-90wt%伯氨基碳酰胺；
- (b) 10-90wt%氨基酸和/或内酰胺；
- 25 (c) 0-4wt%水；

就可以制备这类的聚酰胺，该用量基于各化合物用量之和(a+b+c)计。

优选各化合物用量之和(a+b+c)占组合物总量的至少75wt%，更优选至少85wt%，最优选至少90wt%。

令人吃惊地，在本发明方法中即使是少量的氨基腈也会对制备的聚酰胺的  
30  $\eta_{rel}$ 值有大的负面影响。优选组合物包含少于0.1wt%氨基碳腈，更优选少于

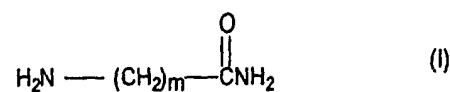
0.05wt%，最优选少于0.01wt%，用量相对于全部组合物计。该影响在WO-A-9943734中没有公开。

优选本发明组合物包含20—80 wt%，更优选30—70wt%伯氨基碳酰胺。

5 优选本发明组合物包含20—80 wt%，更优选30—70wt%氨基酸和/或内酰胺。

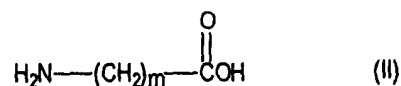
优选本发明组合物包含少于2 wt%，更优选少于1wt%的水。

本发明方法聚合的组合物中的伯氨基碳酰胺是具有如下分子式 (I) 的化合物



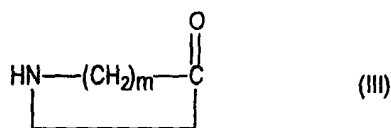
10 其中m=3至12，优选m=4至7。特别合适的化合物是6-氨基己酰胺 (m=5)。

氨基酸是具有分子式 (II) 的化合物



其中m=3至12，优选m=4至7。特别合适的氨基酸化合物是6-氨基己酸 (m=5)。

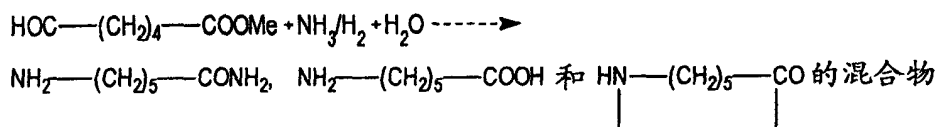
15 内酰胺是具有分子式 (III) 的化合物



其中m=3至12，优选m=4至7。特别合适的内酰胺化合物是ε-己内酰胺 (m=5)。

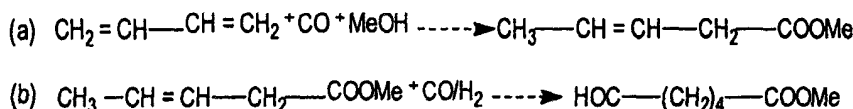
20 本发明组合物可任选地包括氨基酸酯、仲或叔氨基碳酰胺和氨基酸化合物的低聚物。合适的氨基酸酯的例子是酯基含C<sub>1-14</sub>烷基基团的氨基酸酯，例如烷基基团为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基和叔丁基。氨基酸酯的例子是6-氨基己甲酯和6-氨基己乙酯。低聚物的例子是ε-己内酰胺的环状低聚物。按总组合物计优选组合物中包含最多25wt%，更优选最多  
25 15wt%，最优选最多5wt%的这些化合物。

该方法特别适于从包括6-氨基己酰胺，6-氨基己酸和/或ε-己内酰胺的组合物制备聚酰胺-6（聚己酰胺）。该组合物可以从前述所提到的能买到的各个化合物混合得到。然而，本发明的一个特别适合的实施方案是对5-甲酰基戊酸酯进行氨基化还原，例如5-甲酰基甲基戊酸酯，进行例如下式的反应：



这些反应的例子在EP-A-729943、EP-A-729944、US-A-4766237、US-A-4730041、US-A-4731445和US-A-5068398中已公开。这样的组合物一般包含（a）6-氨基己酰胺和（b）6-氨基己酸和/或ε-己内酰胺，a/b比例=3/1至1/3，特别是2/1至1/2。该比例特别适合于实施本发明的方法。经过还原氨基化直接得到的混合物还包含一定量的水和醇，例如甲醇，但可以容易地全部或部分除去它们，例如通过蒸发或蒸馏。这种组合物（醇和水已经几乎全部除去）可直接聚合得到聚酰胺-6。因此本发明涉及一种制备聚酰胺-6的方法，其中通过在水存在下对5-甲酰基戊酸酯进行氨基化还原得到组合物，优选使用5-甲酰基甲基戊酸酯。

5-甲酰基戊酸酯例如可以从丁二烯通过（a）羰基化和（b）加氢甲酰化得到，例如如下反应：



（a）步反应已在WO-9933779和WO-9838151中公开。（b）步反应已在WO-9518089和WO-9733854中公开。因此本发明还涉及一种制备聚酰胺-6的方法，其中从丁二烯开始通过连续的（a）羰基化、（b）加氢甲酰化和（c）连续所得到的中间产物混合物的还原氨基化来得到组合物。

用本发明方法制备的聚酰胺-6具有至少2.2的 $\eta_{\text{rel}}$ 值和低浓度的ε-己内酰胺环状二聚物。

本发明方法的一个突出优点是不需催化剂，导致最终产物（聚酰胺）不含

催化剂残余物，或不需催化剂失活或从反应混合物或者聚酰胺中除去催化剂的步骤。另一个优点是可以在用于大工业规模的 $\epsilon$ -己内酰胺聚合装置中进行制备，例如Kunststoff Handbuch（塑料手册）1, Becker/Braun, Hanser Verlag, 在1990年公开的，特别是聚合反应是在VK塔装置中进行的（VK = Vereinfacht  
5 KONTINUERLICH（简化连续））。在该方案中，在温度240°C至275°C和压力（0.5—100） $\cdot 10^5$ Pa下，本发明组合物被送到垂直管式反应器或一系列管式反应器的顶部，优选压力（0.5—20） $\cdot 10^5$ Pa，更优选压力（0.5—1.1） $\cdot 10^5$ Pa。在水存在的影响下，通过内酰胺（如果存在的话）的开环引发在反应塔的第一部分的聚合反应，其后在塔的下一部分发生缩聚和加聚，此时水和氨除去。停留时间定为10-  
10 20小时以达到足够高的聚合。在聚合反应中，聚合物、单体和低聚物之间达到平衡，使得离开聚合塔的聚酰胺包含10wt%的单体和2wt%的低聚物，特别是己内酰胺的环状低聚物。如果在VK塔前使用了在类似VK条件下制备低分子量聚酰胺的预聚合反应，总聚合时间可以减少几小时。

对于离开VK塔的聚酰胺可以应用本领域技术人员公知的方式接着进行浓  
15 缩以提高相对粘度，例如到4.0，使得聚酰胺适用例如用于薄膜。

反应混合物也可以包括常用的链长调节剂和本领域技术人员公知的支化剂，加入常用的添加剂例如二氧化钛、成核剂、稳定剂、抗氧化剂、粘土颗粒、玻璃纤维、纳米材料和它们的混合物。

适用的链长调节剂可以是单官能羧酸，例如脂肪族和芳香族羧酸，特别是  
20 丙酸、醋酸、苯甲酸和单官能胺，特别是环己胺、十三烷基胺、苜基胺、三丙酮二胺和它们的混合物，双官能羧酸，例如脂肪族和芳香族二羧酸，特别是己二酸、壬二酸、癸二酸、十二碳二酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸和双官能胺，特别是己二胺、亚二甲苯基二胺和氨基二环己基甲烷。

适用的支化剂是包含能与聚酰胺的端基反应的三官能团的化合物，特别是  
25 N, N', N''-（三一己酸）三聚氰胺和基于聚胺的树枝状化合物，例如DE-A-19654179公开的物质。

本发明也涉及用本发明方法制备出的聚酰胺。除了酸和氨端基基团外，聚酰胺还包含一定量的酰胺端基基团。

参考下面非限定性实施例对本发明进行了进一步的说明。

30 实施例

### 实施例 I：聚酰胺—6 (PA 6) 的制备

在一个内径约4cm容积150ml的圆柱型玻璃反应器上安装加热夹套和回流冷凝器（用15—20℃的水作为冷凝剂），使用聚四氟乙烯磁性搅拌器，在反应器内加入8.10g  $\epsilon$ -己内酰胺（DSM公司，Heerlen，荷兰）、3.06g 6-氨基己酸  
5 (Aldrich，美国)和8.84g 6-氨基己酰胺（Syncom，Groningen，荷兰）。向反应器内通入氮气，在大气压下将各成分加热到265℃反应12小时。这些反应条件与以  $\epsilon$ -己内酰胺在工业规模生产PA 6的反应条件几乎相同。反应中释放的水和氨在氮气下回流。然后将反应产物（聚酰胺）冷却到室温并粉碎。在萃取前  
10 由HPLC测量低聚物的浓度，特别是己内酰胺的环二聚物（CD）的浓度；羧基和氨端基的浓度是用沸水萃取（三次两小时）后，通过滴定测量的；相对粘度  $\eta_{rel}$  值是用沸水(三次两小时)萃取后，用1wt%甲酸溶液测量的。结果概括在表2中。用差热扫描量热仪以10℃/min的速度测得 $T_m$ 。

### 实施例 II—IV 和对比实施例A

使用大量其他组合物和反应条件重复了实施例 I，结果列于表1。

15 这些实施例显示制得的聚酰胺  $\eta_{rel}$  值大于2.2而且环二聚物浓度与只从  $\epsilon$ -己内酰胺反应得到的聚合物的浓度没有显著差别（相对实施例A）。聚酰胺可以在后续步骤中后缩合成所需要的聚合。得到的  $\eta_{rel}$  值足够高，可直接用作纤维，作为注模部件、挤出模塑部件和用作薄膜。

表1: 反应混合物组成。

| 实施例 | ACAM           | ACA           | CAP          | 水             | T/P/time                                  |
|-----|----------------|---------------|--------------|---------------|---|
| I   | 8.842<br>(44%) | 3.06<br>(15%) | 8.1<br>(41%) | 0             | 265°C/0.1MPa/12 小时                        |
| II  | 8.842<br>(43%) | 3.06<br>(15%) | 8.1<br>(40%) | 0.407<br>(2%) | 265°C/0.1MPa/12 小时                        |
| III | 8.842<br>(44%) | 3.06<br>(15%) | 8.1<br>(41%) | 0             | 265°C/0.1MPa/12 小时<br>+265°C/0.01MPa/4 小时 |
| IV  | 8.842<br>(43%) | 3.06<br>(15%) | 8.1<br>(40%) | 0.407<br>(2%) | 265°C/0.1MPa/12 小时<br>+265°C/0.01MPa/4 小时 |
| A   | 0              | 3.06<br>(25%) | 8.1<br>(68%) | 0.8<br>(7%)   | 265°C/0.1MPa/12 小时                        |

单位为克和wt%

ACAM: 6-氨基己酰胺

ACA: 6-氨基己酸

5 CAP: ε-己内酰胺

表2: 聚酰胺的性质。

| 实施例 | $\eta_{rel}^*$ | $[NH_2]^*$<br>(meq/kg) | $[CO_2H]^*$<br>(meq/kg) | [CAP]<br>(wt%) | [CD]<br>(wt%) | $T_m^{2**}$<br>(°C) |
|-----|----------------|------------------------|-------------------------|----------------|---------------|---------------------|
| I   | 2.43           | 55                     | 31                      | 7.2            | 0.5           | 220                 |
| II  | 2.43           | 53                     | 25                      | 7.4            | 0.6           | 221                 |
| III | 2.80           | 45                     | 40                      | 5.3            | 0.4           | 220                 |
| IV  | 3.35           | 36                     | 15                      | 5.4            | 0.5           | 220                 |
| A   | 2.62           | 49                     | 40                      | 8.0            | 0.5           | 221                 |

\* 在萃取和干燥后测量 (在90%甲酸溶液中)

10 \*\*使用Mettler Toledo Star System (DSC) 测量熔融温度 $T_m^2$  (第二加热曲线的峰值)。在氮气气氛下, 用加热和冷却速率为10°C/min进行测量。聚酰胺样品从20°C连续加热到260°C, 冷却到20°C并从20°C加热到260°C。