

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08G 69/20

C08G 69/18

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99803375.8

[43]公开日 2001 年 4 月 18 日

[11]公开号 CN 1292011A

[22]申请日 1999.2.22 [21]申请号 99803375.8
[30]优先权
[32]1998.2.26 [33]DE [31]19808190.1
[86]国际申请 PCT/EP99/01135 1999.2.22
[87]国际公布 WO99/43735 德 1999.9.2
[85]进入国家阶段日期 2000.8.28
[71]申请人 BASF 公司
地址 德国路德维希港
[72]发明人 R·莫尔施拉德特 V·希尔德布兰德特
G·皮珀 E·福克斯

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 刘元金 周慧敏

权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 聚酰胺的制备

[57]摘要

本发明涉及一种生产聚酰胺的方法,其是在作为多相催化剂的金属氧化物存在下由内酰胺的聚合反应制备,该金属氧化物置于压制件内,使其能够从反应混合物中藉机械方式排除,并且在聚合反应期间或完成时,自反应混合物中排除。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种在作为多相催化剂的金属氧化物存在下, 由内酰胺进行聚合反应制备聚酰胺的方法, 其包括金属氧化物是以能够从反应混合物中藉机械方式排除的形式使用, 并且在聚合反应期间或完成时, 自反
5 应混合物中排除。

2. 如权利要求第 1 项的方法, 其中该金属氧化物催化剂的使用形式为颗粒、挤出物、固定床或涂布催化剂的填充单元或内容物。

3. 如权利要求第 1 或 2 项的方法, 其中该金属氧化物催化剂选自氧化锆、氧化铝、氧化镁、氧化铈、氧化镧、二氧化钛、 β -沸石和片
10 状硅酸盐。

4. 如权利要求第 3 项的方法, 其中所使用的金属氧化物催化剂为二氧化钛, 其中至少有 70 重量% 为锐钛矿形式。

5. 如权利要求第 1 项至第 4 项中任一项的方法, 其中该金属氧化物催化剂是与酸性共催化剂呈均相溶液一同用于反应混合物中。

15 6. 如权利要求第 5 项的方法, 其中该酸性共催化剂是选自有机一元与二元羧酸、无机酸、其盐类或其混合物。

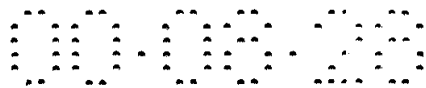
7. 如权利要求第 1 项至第 6 项中任一项的方法, 其中内酰胺的聚合反应在作为链调节剂及/或共催化剂的有机一元羧酸、二元羧酸或其混合物存在下进行。

20 8. 如权利要求第 1 项至第 7 项中任一项的方法, 其中该聚合反应是在至少两个阶段中进行, 第一阶段是在加压下进行, 其中反应混合物(多相催化剂除外)是以单一液相存在, 而后一阶段作为后缩合反应则是在 0.01 至 10×10^5 帕 的压力范围内进行, 而多相催化剂可在任一阶段或两个阶段中存在。

25 9. 如权利要求第 8 项的方法, 其中若有多相催化剂存在, 则反应是在 190 至 300°C 的温度范围内进行; 若多相催化剂不存在, 则反应是在 220 至 350°C 的温度范围内进行。

10. 如权利要求第 1 项至第 9 项中任一项的方法, 其中反应是在占整个反应混合物的小于 10 重量% 的水存在下进行。

30 11. 一种聚酰胺, 其可由如权利要求第 1 项至第 10 项中任一项的方法制得。



说明书

聚酰胺的制备

5 本发明涉及一种在作为多相催化剂的金属氧化物存在下，由内酰胺的聚合反应来制备聚酰胺的方法。

本水解聚合反应方法是由内酰胺制备聚酰胺的最重要方法中的一种。已知酸性催化剂能加速内酰胺的聚合反应。

举例而言，在己内酰胺的水解聚合反应中，基于调节链长的目的而使用单与二官能基酸，其优点为：和以碱调节的聚酰胺相比较，其可改善时空产率。EP-A 0 462 476 提及在耐纶-6 制备中使用二羧酸。然而，酸性化合物如对苯二甲酸、己二酸或间苯二甲酸，会与所得聚合物链的氨端基发生反应，因而对能够缩合的端基数及缩聚反应的速率有决定性的影响。因此当以熔体及以固相缩合时，所能使用的反应性酸性调节剂的量受所需最终分子量与所要求的时空产率的限制。

酸性且能够缩合的调节剂不仅降低聚合反应的时空产率，同时还降低氨端基数，因此有损于聚酰胺，尤其是耐纶纤维的染色性质，因为氨端基在许多应用中，对于将染料结合到聚合物上扮演主要的角色。

20 GB-B 1 148 508 提出将酸性盐类，例如： TiCl_2 、 AlCl_3 、 SiCl_4 及 FeCl_3 添加至反应混合物中，以加速水解聚合反应方法。

DE-C 2 554 788 提到使用细分割形式的 TiO_2 、 V_2O_5 、 CrO_3 、 MnO_2 、 CuO 、 CuO_2 、 CoO_3 、 MoO_3 及 WO_3 等金属氧化物作催化剂，视情况在另外的离子化辐射效应下。催化剂的用量为 0.1 至 50 重量%，其与聚合物熔体一同自反应器中排放出来，并且残留在聚合物中。使用上述盐类和金属氧化物的缺点是依催化剂的种类而定。比如，最终产物可能会变色，或者聚合物的机械及流变性质可能会严重恶化。亦已知在催化剂或填充物含量极低时，聚合物性能的恶化在纺丝应用中会变得很显著。

30 DD 280 766 提出使用由碳酸钙、硫酸钡和 TiO_2 所组成的催化剂系统，其上涂覆一层硅胶酯混合物，以预防最终产物的变色。在这个情况中，催化剂同样会以 2 至 10 重量%的量残留在产物中，在特定



此外，对于上述催化剂及包含金属氧化物且残留在最终产物的催化剂混合物而言，必须假设其有相当显著的光和热不稳定性，因为已知未涂覆的反应性金属氧化物具有显著的光催化效应，因而加速聚合物的降解作用。

本发明的目的是提供一种由内酰胺制备聚酰胺的方法，具有改善的时空产率及改善的聚合反应经济效益，却没有上述会产生不利影响的产物和加工性能。

我们已发现本目的可根据本发明，在作为多相催化剂的金属氧化物存在下，由内酰胺的聚合反应制备聚酰胺的方法来达到，该方法包括金属氧化物是以能够从反应混合物中藉机械除去的形式使用，并且在聚合反应期间或完成时自反应混合物中除去。催化剂能以颗粒、挤出物、固定床或涂覆催化剂的填充单元或内容物的形式使用。

在聚合反应器中使用金属氧化物或金属氧化物混合物作固定床催化剂，和无固定床催化剂存在的聚合反应相比，其可大幅加速分子量的增长，于是聚合反应可有利地在低温和低水含量下进行。

反应混合物在达到所需最终粘度之前或之后和催化剂物质分离。

根据本发明制备聚酰胺，所有已知单体可在本发明催化剂存在下聚合。在本发明方法的较佳实施方案中，所使用的起始单体为ε-己内酰胺。下文中“己内酰胺”优选是指“ε-己内酰胺”。

可使用已知的金属氧化物作为多相催化剂，例如氧化锆、氧化铝、氧化镁、氧化铈、氧化镧，较佳为二氧化钛，以及 β -沸石和片状硅酸盐。特佳者为锐钛矿形式的二氧化钛。二氧化钛中，较佳至少有70重量%，特佳至少90重量%为锐钛矿形式，尤其基本上完全是锐钛矿形式最佳。已发现硅胶、沸石及经掺杂的金属氧化物（所使用的掺杂物例子有钨、铜或氟化物），可在所叙述反应物的反应中提供相当程度的改善。适合的催化剂中，特别值得注意的是：它们都是布朗斯台德酸。根据本发明，多相催化剂具有能够藉机械方式，例如利用筛网或过滤器，将聚合物熔体和催化剂分离的宏观形式。本发明建议使用挤出物或颗粒形式的，或作为填充单元的涂层形式的催化剂。

在其他实施方案中，内酰胺在上述多相催化剂存在下，与均匀溶

解的酸性共催化剂，或不同催化活性化合物的混合物进行反应。所使用的共催化剂较佳是选自有机一元和二元羧酸、无机酸、其盐类或其混合物的酸性催化剂，例如上述的羧酸、对苯二甲酸、己二酸、丙酸和间苯二甲酸；或含氧的磷化合物，尤其是磷酸、亚磷酸、次磷酸、其碱金属和碱土金属盐类及铵盐；或含氧的硫化化合物，尤其是硫酸和亚硫酸。

本发明的方法为批次操作或较佳为连续操作。单体与所需共聚用单体、链调节剂及催化剂，或者较佳在加热至反应温度之前，先在聚合反应器中熔融及混合，或者在送入反应器之前，先在单独制备容器中熔融和混合。起始混合物的水含量在 0 至 20 重量% 的范围内，较佳在 0 至小于 10 重量% 的范围内，特佳是在 0.005 至 1 重量% 的范围内。

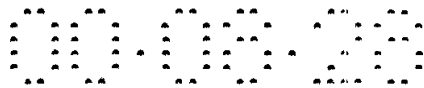
根据本发明进行本方法的方式的特征为：温度-时间和压力-时间曲线依所使用的反应物和催化剂而定。压力和温度与时间的关系则和反应进程、所需分子量分布、或最终产物的粘度、以及欲从反应混合物除去的水量有直接关系。

如果反应混合物连续通过彼此具有不同工艺参数（压力、温度和停留时间）设定的许多加工阶段或步骤，则可改善分子量的增长。在各阶段当中及各阶段之间的压力和温度的时间进程并不一定是常数或不连续，反而可分别做单调和连续地改变。

两阶段方法

最好，聚合反应是以至少两阶段或至少两步来进行，第一步是在高压下进行，其中反应混合物（多相催化剂除外）是以单一液相存在，而后一步作为后缩合反应较佳是在 0.01 至 10×10^5 帕的压力范围内进行，而多相催化剂可存在于任一个步骤或两个步骤中。在此情况下，加热至所需反应温度之后，反应混合物是在第一阶段中于高压下进行反应，而在第二阶段中则是于低压下进行反应。低压相阶段可确保排出所生成的缩合产物。从技术上说，所有的阶段可在单一反应器中实施。如果反应混合物在固定床催化剂存在下的反应，仅在一个生产阶段中进行，阶段的空间分离是可行的。

如果要将生产阶段分离, 金属氧化物催化剂较佳用于第一生产阶段, 因为反应混合物在第一阶段期间有相当低的粘度, 使得所得预聚



物熔体可更有效地和催化剂分离。在此情况下，已转化的反应混合物和固定床催化剂的必要分离，是由例如将反应混合物转移至不含固定床催化剂的第二反应器中来进行。本实施方案的优点为反应物和催化剂表面有良好的接触。

5 在其他步骤中，在一个密闭反应器中，反应混合物作为一种气-液两相系统存在于第一生产阶段中。所存在的气体体积不得改变，所以分子量增长受聚合物熔体的既定水含量及气体体积所限制。接续阶段，尤其是产物的后缩合反应，较佳是由将反应混合物分离出固定床催化剂来进行，例如将中间物转移至不含催化剂的反应器体积中。

10 由内酰胺和小于 1 重量% 的水在催化剂存在下聚合，可在聚酰胺制备中得到高分子量。在此情况下，最好还是在低压下缩聚至所需最终粘度之前，将预聚物熔体与固定床催化剂分离。在一种使用极少水来制备聚酰胺的较佳方法中，聚合反应的第一阶段在密闭系统中于高压下进行，其中反应混合物是以单一液相或是气-液两相系统存在，
15 亦即，未除去缩合产物，而且接续阶段在低压下以便进行后缩合反应。

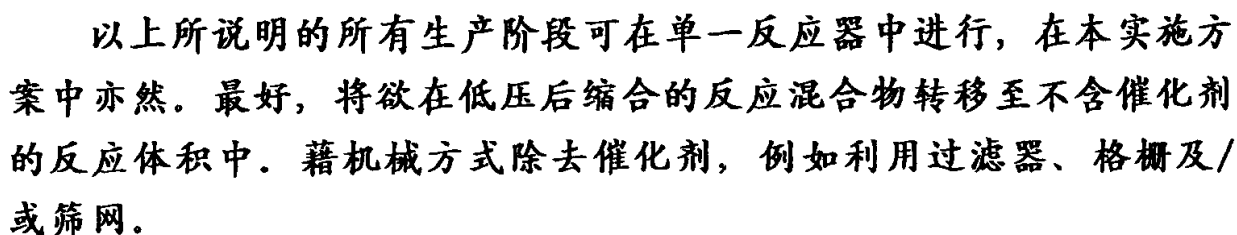
 如果反应混合物在固定床催化剂存在下反应，则混合物的整体温度较佳在 190 至 300℃ 的范围内，更佳在 220 至 290℃ 的范围内，特佳在 230 至 280℃ 的范围内。在此，温度下限视聚合度和熔体的水含量而定，因为要绝对避免液-固相的转变。当未使用固定床催化剂时，整体温度较佳在 220 至 350℃ 的范围内，更佳在 240 至 290℃ 的范围内，特佳在 260 至 280℃ 的范围内。

20 催化剂物料填充所使用的反应容器的方式为：使反应溶液的所有体积单元所能利用的催化剂表面面积最大。若需要，可将反应混合物
25 循环以改善反应物在催化剂表面的交换。

 如下文的实例所示，即使没有后缩合反应，亦即只利用一种生产阶段，亦可在密闭反应系统中达到足以为许多应用所需的粘度。

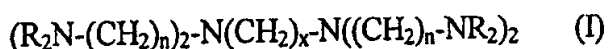
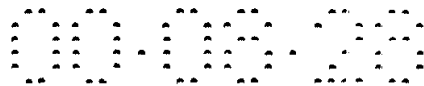
三阶段方法

30 在其他较佳实施方案中，反应混合物是在三阶段中反应。第一高压阶段，其中反应物是以单一液体相存在，接着是在一个开口反应器中的两相高压阶段，其能够除去缩合产物。最后，在第三低压阶段中，由后缩合反应及有效除去水来达到所需的聚合度。



在催化剂混合物存在下进行后缩合反应是可行的。在后缩合反应阶段之前将催化剂和反应混合物分离，能增加催化剂使用时间。因此，最好反应混合物（在减压至低压前）经由筛网、格栅及/或过滤器而转移至一个不含催化剂的反应器中，其过滤极限为 20 微米，以便留住催化剂，如此可将其自反应混合物中分离出来。

具有至少 3 个氨基的胺例子有次氨基三烷基胺、尤其是次氨基三乙基胺；二亚烷基三胺，尤其是二亚乙基三胺；三亚烷基四胺及四亚烷基五胺，亚烷基部分较佳为亚乙基部分。此外，可使用树状体 (dendrimers) 作为胺。树状体较佳有通式 I:



其中

R 是 H 或 $-(CH_2)_n-NR^1_2$, 其中

R^1 是 H 或 $-(CH_2)_n-NR^2_2$, 其中

R^2 是 H 或 $-(CH_2)_n-NR^3_2$, 其中

5 R^3 是 H 或 $-(CH_2)_n-NH_2$,

n 是从 2 至 6 的整数, 且

x 是从 2 至 14 的整数。

最好, n 是 3 或 4, 尤其是 3, 且 x 是 2 至 6 的整数, 较佳为 2 至 4, 尤其是 2。R 基亦可彼此无关地具有所述的意义。最好 R 是氢原子或一种 $-(CH_2)_n-NH_2$ 基。

适合的羧酸为具有 3 至 10 个羧酸基, 较佳 3 或 4 个羧酸基者。较佳的羧酸为具有芳香环及/或杂环核者。例子有苜基、萘基、蒽、联苯、三苯基或杂环如吡啶、联二吡啶、吡咯、吡啶、咪唑、噻吩、嘌呤、喹啉、菲、吡啶、酞菁、萘菁。较佳为 3, 5, 3', 5'-联苯四羧酸、酞菁、萘菁、3, 5, 5', 5'-联苯四羧酸、1, 3, 5, 7-萘四羧酸、2, 4, 6-吡啶三羧酸、3, 5, 3', 5'-联二吡啶四羧酸、3, 5, 3', 5'-二苯甲酮四羧酸、1, 3, 6, 8-吡啶四羧酸、特佳为 1, 3, 5-苯三羧酸(均苯三甲酸)及 1, 2, 4, 5-苯四羧酸。这些化合物是市售的或能按照在 DE-A-43 12 182 中所说明的方法制得。如果使用邻位取代的芳香族化合物, 较佳由选择适合的反应温度来预防酰亚胺的形成。

20 这些物质至少为三官能基, 较佳至少四官能基的。官能基数目可从 3 至 16, 较佳从 4 至 10, 特佳从 4 至 8。本发明的方法系使用至少三官能基胺或至少三官能基羧酸来进行, 但不使用这些胺或羧酸的混合物。然而, 少量的至少三官能基胺可存在于三官能基羧酸中, 反之亦然。

各物质是以每克聚酰胺有 1 至 50 微摩尔的量存在, 较佳每克聚酰胺有 1 至 35, 特佳从 1 至 20 微摩尔。各物质较佳是以每克聚酰胺有 3 至 150, 特佳从 5 至 100, 尤其是 10 至 70 当量微摩尔的量存在。该当量是以官能氨基或羧酸基的数目为基准。

二官能基羧酸或二官能基胺是用来当作链伸长剂。这些物质具有能够和氨基反应的 2 个羧酸基，或可和羧酸反应的 2 个氨基。除了羧酸基或氨基，二官能基羧酸或胺并未包含任何能够与氨基或羧酸基反应的其他官能基。最好，它们根本不含任何另外的官能基。适合的二官能基胺的例子为那些与二官能基羧酸形成盐类者。其可为直链脂肪族，例如 C_{1-14} -亚烷基二胺，较佳 C_{2-6} -亚烷基二胺，例如己二胺。它们亦可为环脂肪族。例子有异佛尔酮二胺、脲脂胺 (laromine)。支链脂肪族二胺同样可以使用，一个例子为维他胺 (Vestamin) TMD (三甲基六亚甲基二胺，来自 Hüls AG)。所有的胺在碳骨架上都可各别经 C_{1-12} 烷基，较佳 C_{1-14} -烷基取代。

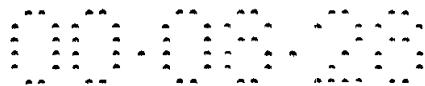
二官能基羧酸为例如可和二官能基二胺形成盐类者。其可为直链脂肪二羧酸，其较佳为 C_{4-20} -二羧酸。例子有己二酸、壬二酸、癸二酸、辛二酸。其亦可为芳香族。例子有间苯二甲酸、对苯二甲酸、萘二羧酸以及二聚脂肪酸。

反应混合物中亦可加入添加剂与填充剂，脂肪族与芳香族链调节剂如单和二官能基胺及酸，热稳定剂，光稳定剂，以及能够改良聚合物染色力的物质。不能均匀溶解在反应混合物中的物质，例如颜料和填充剂，较佳在固定床催化剂存在下所进行的生产阶段之后加至反应混合物中。

颜料和染料一般以最高 4，较佳从 0.5 至 3.5，尤其是从 0.5 至 3 重量% 的量存在。

用来着色热塑性塑料的颜料为众所熟知的，参见例如 R. Gächter 和 H. Müller 所著的“合成材料添加剂手册” (Taschenbuch der Kunststoffadditive)，第 494 至 510 页，Carl Hanser 出版社，1983。所欲提的最佳颜料组为白色颜料，例如氧化锌、硫化锌、铅白 ($2PbCO_3, Pb(OH)_2$)、锌钡白、锑白和二氧化钛。在二氧化钛最常见的结晶同质多晶体 (金红石和锐钛矿) 中，金红石形式较佳用作本发明模塑组合物的白色颜料。

可根据本发明使用的黑色颜料为氧化铁黑 (Fe_3O_4)、尖晶石黑 ($Cu(Cr, Fe)_2O_4$)、锰黑 (二氧化锰、二氧化硅和氧化铁的混合物)、钴黑和锑黑，以及，特佳者为碳黑，其通常是以炉或气黑的形式使用 (G. Benzing 所著的一般着色颜料 (Pigmente für Anstrichmittel))



第 78 页之后，菁英出版社 (Expert-Verlag) (1988))。

应当理解，按照本发明可以使用无机彩色颜料如氧化铬绿，或有机彩色颜料如偶氮颜料及酞菁以得到某些色彩。这些颜料通常可自市面上购得。

5 混合使用上述颜料或染料可进一步提供优点，例如碳黑和铜酞菁，因为这通常有助于染料在热塑性塑料中分散。

可添加至本发明的热塑性组合物的抗氧化剂及热稳定剂包括：例如周期表 I 族金属元素的卤化物，例如卤化钠、卤化钾、卤化锂，视情况与铜 (I) 卤化物一起使用，例如氯化物、溴化物或碘化物。这些
10 卤化物，尤其是铜的卤化物，亦可包含富含电子的 π -配位体。这类铜配合物的例子有：卤化铜和三苯膦的配合物。进一步还可使用氯化锌和氯化铟。其他可能的为空间位阻酚类、氢醌，这种基团的经取代的代表物，二级芳香胺，视需要与含磷的酸及其盐类一起使用，以及这些化合物的混合物，较佳以混合物重量为基准，含量最高为 1 重量
15 %。

UV 稳定剂的例子为各种经取代的间苯二酚、水杨酸酯、苯并三唑和二苯甲酮，其通常是以最高 2 重量 % 的量使用。

通常以最高 1 重量 % 的量包含于热塑性物料的润滑剂与脱模剂为硬脂酸、硬脂醇、硬脂酸烷基醇及 N-烷基硬脂酰胺，以及季戊四醇
20 与长链脂肪酸所形成的酯类。亦可使用硬脂酸的钙盐、锌盐、或铝盐，以及二烷基酮，例如二硬脂酮。

本发明的聚酰胺，尤其是耐纶-6 及其共聚物，可用来制备纤维或织物及建筑材料。例如在 EP-A-O 462 476 中叙述了适合的方法。

在较佳实施方案中，可由先以己内酰胺水溶液萃取聚酰胺，然后
25 以水萃取，及/或进行气相萃取而减少低分子量成分的含量，例如根据本发明所制备的聚酰胺中的己内酰胺，直链和环式状低物等。

由以下实例说明本发明。

实例

所有实例是将在固定床催化剂存在下，在密闭反应器的单阶段方法
30 及在开口反应器且具备另外减压阶段的两阶段方法中所进行的己内酰胺聚合反应，和没有固定床催化剂存在的相同聚合反应作比较。对照了使用不同温度和停留时间，以及在起始混合物中使用高或低水

含量的生产程序。

分析

相对粘度 (RV)，为分子量增长和聚合度的一种度量，其是于 96 % 浓度的硫酸中，若是经萃取物料的情况中，则以 1 重量 % 浓度溶液，
5 而在未萃取聚合物的情况中，则是以 1.1 重量 % 浓度溶液，在 25℃ 下，利用乌氏粘度计来测量。未萃取聚合物在分析以前在减压下干燥 20 小时。

在经萃取聚己内酰胺上的氨端基和羧端基由酸滴定法测定。氨基是在 70:30 (重量份数) 酚/甲醇溶剂中，以过氯酸来滴定。羧端基则
10 是在苯甲醇溶剂中，以氢氧化钾溶液来滴定。

在萃取方面，将 100 重量份聚己内酰胺和 400 重量份转化水，在 100℃ 回流下搅拌 32 小时，并在除去水之后，在 100℃、减压下慢慢干燥 20 小时，亦即，无后缩合反应的风险。

催化剂

15 所使用的多相催化剂为挤出物形式的二氧化钛，其具有 4 毫米的直径及 5 至 20 毫米范围的长度。催化剂的二氧化钛皆是锐钛矿 (Finnti, S150 型)。

在批次容器中进行的制备：实例 1-8

20 所有操作都是在有或没有催化剂颗粒的压力釜中进行，颗粒床完全覆盖反应混合物，其包含 10 重量 % 的水。在反应物，看情况，和催化剂被送入后，即将压力釜密封，泄气并反复以氮气吹扫。加热阶段在最高 18 巴的压力 (以手动阀门调节) 下达到所需反应温度，然后将压力釜减压至周围压力 (约 1 巴)，如此可将所生成的预聚物熔体后缩合。温度、压力和步骤说明都列于表 1。后缩合反应与减压的
25 时间及反应温度都有改变。

表 1: 批次容器的示范操作

步骤	压力釜内的己内酰胺..
A	..加 10 重量% 的水, 加热 85 分钟至 270℃, 压力藉减压维持在 18 巴, 系统经 60 分钟减压至 1 巴, 并在 270℃ 和 1 巴下, 进行后缩合 1 小时.
B	..加 10 重量% 的水, 加热 85 分钟至 270℃, 压力藉减压维持在 18 巴, 系统经 60 分钟减压至 1 巴, 排出压力釜, 而没有进行后缩合反应.
C	..加 10 重量% 的水, 加热 85 分钟至 270℃, 压力藉减压维持在 18 巴, 系统经 20 分钟减压至 1 巴, 排空压力釜, 而没有进行后缩合反应.
D	..加 10 重量% 的水, 加热 85 分钟至所需反应温度 T, 压力藉减压维持在 18 巴, 系统经 60 分钟减压至 1 巴, 排空压力釜, 而没有进行后缩合反应.
E	..加 0.4 重量% 的水, 加热 85 分钟至 270℃, 压力藉减压维持在 18 巴, 系统经 60 分钟减压至 1 巴, 排出压力釜, 没有进行后缩合反应.

各表概括聚合物的产物性质随步骤的变化。牵涉到不同反应时间的实验列于表 2, 而牵涉不同反应温度的实验则列于表 3。表 1 说明

5

实验室压力釜的步骤。

表 2: 己内酰胺在二氧化钛催化剂存在下的水解聚合反应。反应时间的变化

本发明实例/ 比较实例	催化剂	步骤 (见表 1)	RV	AEG	CEG
1	有	A	2.38	83	32
比较 C1	没有	A	2.38	67	68
2	有	B	1.98	96	79
比较 C2	没有	B	1.86	111	106
3	有	C	2.01	99	87
比较 C3	没有	C	1.74	136	131

RV: 相对粘度

AEG: 氨基含量

CEG: 羧基含量

实例显示，当聚合反应在固定床催化剂存在下进行，粘度随反应时间增加而相当快速地增加。此外，即使反应温度只有 230℃，催化剂的存在仍提供高产物粘度（见表 3）。

表 3: 己内酰胺在二氧化钛催化剂存在下的水解聚合反应。反应温度的变化

本发明实例/ 比较实例	催化剂	步骤 (见表 I)	T[℃]	RV	AEG	CEG
4	有	D	270	1.98	96	79
比较 C4	没有	D	270	1.86	111	106
5	有	D	250	1.94	103	91
比较 C5	没有	D	250	1.78	127	124
6	有	D	230	1.92	106	103
比较 C6	没有	D	230	1.60	171	165
7	有	D	210	1.70	138	130
比较 C7	没有	D	210	1.00	—	—
8	有	E	250	2.73	40	80
比较 C8	没有	E	250	1.05	—	—

密闭反应器中进行的实验：实例 9-16

将己内酰胺加上，以所用单体质量为基准计，50 重量% TiO₂ 颗粒和 0.6 重量% 水，一起送入玻璃反应器中，然后在氮气下将其密封。反应混合物连同固定床催化剂占据反应体积的约 2/3。经过反应时间 2、4、8 或 16 小时后，在几分钟内，将已加热至所选择的反应混合物整体温度的反应器冷却下来，倒空。然后，将所得聚合物造粒，并进行分析。

产物相对粘度和反应时间的关系列于表 4 及表 5，其提供明显证据，即聚合反应在固定床金属氧化物催化剂存在下大幅地加速。

表 4: 在 230℃ 的密闭反应器中, 己内酰胺在二氧化钛催化剂存在下的水解聚合反应。反应时间的变化

本发明实例/ 比较实例	催化剂	反应时间	T[℃]	RV
9	有	2	230℃	1.68
比较 C9	没有	2	230℃	1.02
10	有	4	230℃	2.08
比较 C10	没有	4	230℃	1.02
11	有	8	230℃	2.40
比较 C11	没有	8	230℃	1.18
12	有	16	230℃	2.40
比较 C12	没有	16	230℃	2.29

表 5: 在 250℃ 的密闭反应器中, 己内酰胺在二氧化钛催化剂存在下的水解聚合反应。反应时间的变化

本发明实例/ 比较实例	催化剂	反应时间	T[℃]	RV
13	有	2	250℃	1.97
比较 C13	没有	2	250℃	1.02
14	有	4	250℃	2.10
比较 C14	没有	4	250℃	1.21
15	有	8	250℃	2.15
比较 C15	没有	8	250℃	2.16
16	有	16	250℃	2.15
比较 C16	没有	16	250℃	2.51