



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105658612 A

(43) 申请公布日 2016. 06. 08

(21) 申请号 201380080425. 1

(22) 申请日 2013. 10. 22

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2016. 04. 22

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2013/066136 2013. 10. 22

(87) PCT国际申请的公布数据
W02015/060827 EN 2015. 04. 30

(71) 申请人 英派尔科技开发有限公司
地址 美国特拉华州

(72) 发明人 J·P·克莱茵

(74) 专利代理机构 北京市铸成律师事务所
11313

代理人 郝文博 郝名悦

(51) Int. Cl.

C07C 51/16(2006. 01)

C07C 253/00(2006. 01)

C07C 209/22(2006. 01)

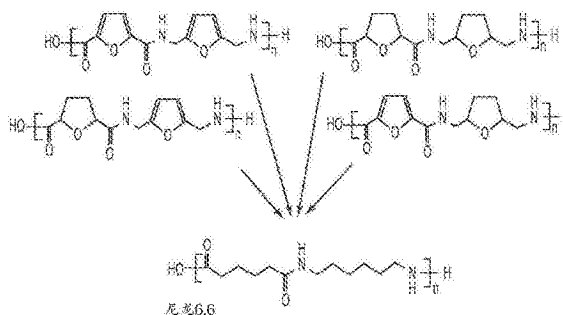
权利要求书7页 说明书10页 附图4页

(54) 发明名称

用于生产尼龙 6, 6 的方法和化合物

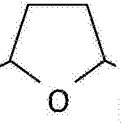
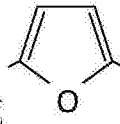
(57) 摘要

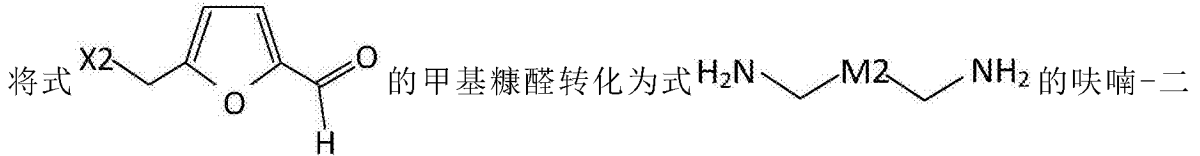
环二羧酸和环二胺的间聚物可被用于生产尼龙 6, 6。双取代呋喃化合物可被用于生产呋喃-二羧酸和 / 或呋喃-二胺的原料。呋喃-二羧酸和呋喃-二胺可被共聚以生产用于尼龙 6, 6 的聚合物前体。聚合物前体可被氢化和 / 或脱氧以生产尼龙 6, 6。

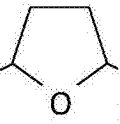
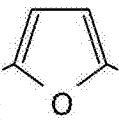


1. 一种生产尼龙6,6的方法,所述方法包括:

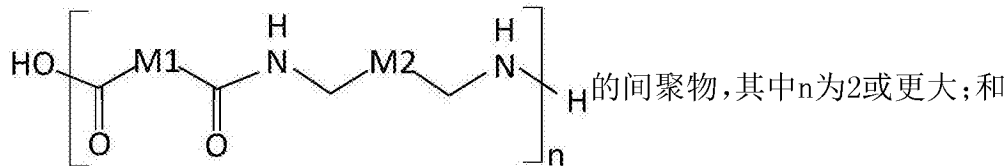


化合物,其中X1为-OH或-卤素,M1为  或 , 和R为H或烷基;



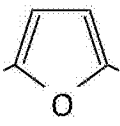
胺,其中X2为-OH或-卤素,M2是  或  ;

将所述呋喃-二羰基化合物和所述呋喃-二胺共聚以形成具有结构



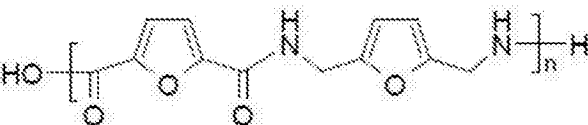
将所述共聚物转化为尼龙6,6。

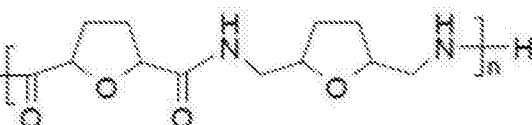
2. 如权利要求1所述的方法,其中将所述共聚物转化为尼龙6,6包括催化加氢、催化加氢脱氧或其组合。

3. 如权利要求1所述的方法,其中M1和M2为 , 以及将所述共聚物转化为尼龙6,6

包括催化加氢和催化加氢脱氧。

4. 如权利要求3所述方法,其中所述催化加氢包括在至少一种加氢催化剂和至少一种

溶剂存在的情况下,使共聚物  和氢反应,以生产

中间体四氢呋喃共聚物  。

5. 如权利要求4所述的方法,其中所述加氢催化剂包括铂、钯、铑、钌、镍、钴、铁、钼、铱、铇、金或其任意组合。

6. 如权利要求4所述的方法,其中所述催化加氢脱氧包括在至少一种加氢脱氧催化剂、至少一种溶剂和至少一种卤素源存在的情况下,使中间体四氢呋喃聚合物和氢反应,以生

产所述尼龙6,6。

7. 如权利要求6所述的方法,其中:

所述加氢脱氧催化剂包括铂、钨、铈、钨、镍、钴、铁、钼、铌、铪、金或其任意组合;和
所述卤素源包括碘化氢、溴化氢或其组合。

8. 如权利要求3所述方法,其中X1为-OH,所述甲基糠醛为5-羟甲基糠醛,以及转化所述
甲基糠醛为呋喃-二羰基化合物包括氧化所述5-羟甲基糠醛为呋喃-2,5-二羧酸。

9. 如权利要求8所述的方法,其中所述氧化包括在溶剂中将5-羟甲基糠醛和氧化催化
剂结合,以生产第一混合物,和使所述第一混合物与氧化剂接触。

10. 所如权利要求9所述的方法,其中:

所述氧化催化剂包括Mn(III)-沙仑复合物、铂、钨、铬(VI)氧化物、氯铬酸吡啶盐、铋
(III)氧化物、2-碘酰基苯甲酸、乙酰丙酮氧钒或其任意组合;和

所述氧化剂包括次氯酸钠、氧、高碘酸、铬(VI)氧化物、氯铬酸吡啶盐、过氧化氢、叔丁
基氢过氧化物、过硫酸氢钾、高锰酸钾或其任意组合。

11. 如权利要求3所述方法,其中X1为-OH,所述甲基糠醛为5-羟甲基糠醛,以及转化甲
基糠醛为呋喃-二胺包括氧化5-羟甲基糠醛为呋喃-2,5-二醛,以及还原氨基化所述呋喃-
2,5-二醛。

12. 如权利要求11所述的方法,其中氧化5-羟甲基糠醛包括在溶剂中结合5-羟甲基糠
醛和氧化剂。

13. 如权利要求12所述的方法,其中所述氧化剂包括氧、硝酸铈铵、次氯酸钠、二乙酸碘
苯、过氧化氢、铬(VI)氧化物、氯铬酸吡啶盐、高锰酸盐或其任意组合。

14. 如权利要求12所述的方法,其中在溶剂中结合5-羟甲基糠醛和氧化剂包括用所述
溶剂包含氧化催化剂。

15. 如权利要求14所述的方法,其中所述氧化催化剂包括铜(II)盐、铜(I)盐、钴(II)
盐、锰(II)盐、钨、钒酸盐、铁或其任意组合。

16. 如权利要求11所述的方法,其中呋喃-2,5-二醛的还原氨基化包括:

在溶剂中结合呋喃-2,5-二醛和氨等同物以形成中间体二亚胺;和

在溶剂中用还原剂处理所述中间体二亚胺以生产2,5-二(氨基甲基)呋喃。

17. 如权利要求16所述的方法,其中:

所述氨等同物包括氨、乙酸铵、羟胺或其任意组合;和

所述还原剂包括氢、硼氢化钠、氰基硼氢化钠、乙酰氧基硼氢化钠或其任意组合。

18. 如权利要求16所述的方法,其中用还原剂处理所述中间体二亚胺包括在所述溶剂
中用还原催化剂处理所述中间体二亚胺。

19. 如权利要求18所述的方法,其中所述还原催化剂包括镍、钨、铂、铈或其任意组合。

20. 如权利要求11所述的方法,进一步包括由生物质生产所述5-羟甲基糠醛。

21. 如权利要求20所述的方法,其中由生物质生产所述5-羟甲基糠醛包括:

由所述生物质分离己糖;和

使所述己糖脱水,以形成所述5-羟甲基糠醛。

22. 如权利要求1所述的方法,其中所述共聚包括缩聚。

23. 如权利要求22所述的方法,其中所述缩聚包括:

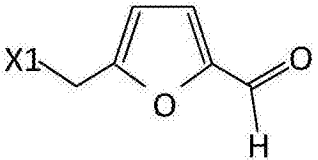
将所述呋喃-二羰基化合物和活化剂结合,以生产活化的羧酸衍生物;和
将所述活化的羧酸衍生物和所述呋喃-二胺结合,以生产所述间聚物。

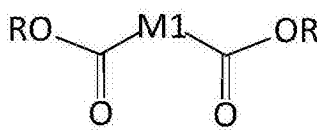
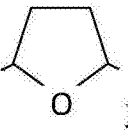
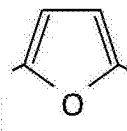
24. 如权利要求23所述的方法,其中所述活化剂包括亚硫酰氯或N-羟基琥珀酰亚胺与碳二亚胺。

25. 如权利要求1所述的方法,其中X1为-OH,R为-CH₃,所述甲基糠醛为5-羟甲基糠醛,以及将所述甲基糠醛转化为呋喃-二羰基化合物包括催化氧化所述5-羟甲基糠醛为呋喃-2,5-二羧酸二甲酯、四氢呋喃-2,5-二羧酸二甲酯或其组合。

26. 如权利要求1所述的方法,其中n为大约5到大约1000。

27. 一种生产尼龙6,6的方法,所述方法包括:

将式  的甲基糠醛,其中X1为-OH或-卤素,转化成式

 的呋喃-二羰基化合物,其中M1为  或 , 和R为H或烷基;

基;

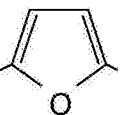
将所述呋喃-二羰基化合物和六亚甲基二胺共聚,以形成具有结构

 的聚酰胺,其中n为2或更大;和

转化所述聚酰胺为尼龙6,6。

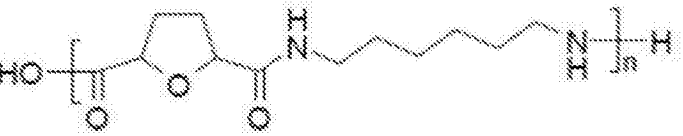
28. 如权利要求27所述的方法,其中n为大约5到大约1000。

29. 如权利要求27所述的方法,其中转化所述聚酰胺为尼龙6,6包括催化加氢、催化加氢脱氧或其组合。

30. 如权利要求27所述的方法,其中M1为  以及将所述聚酰胺转化为尼龙6,6包括催化加氢和催化加氢脱氧。

括催化加氢和催化加氢脱氧。

31. 如权利要求29所述的方法,其中所述催化加氢包括在至少一种加氢催化剂和至少一种溶剂存在的情况下,使聚酰胺  和氢反

应,以生产中间体四氢呋喃聚合物  。

32. 如权利要求31所述方法,其中所述加氢催化剂包括铂、钨、铈、钨、镍、钴、铁、钼、铈、铈、金或其任意组合。

33. 如权利要求31所述方法,其中所述催化加氢脱氧包括在至少一种加氢脱氧催化剂、

至少一种溶剂和至少一种卤素源存在的情况下,使所述中间体四氢呋喃聚合物和氢反应,以生产所述尼龙6,6。

34. 如权利要求33所述方法,其中:

所述加氢脱氧催化剂包括铂、钯、铑、钌、镍、钴、铁、钼、铈、铪、金或其任意组合;和所述卤素源包括碘化氢、溴化氢或其组合。

35. 如权利要求30所述方法,其中X1为-OH,所述甲基糠醛为5-羟甲基糠醛,以及将甲基糠醛转化为呋喃-二羰基化合物包括氧化所述5-羟甲基糠醛为呋喃-2,5-二羧酸二甲酯。

36. 如权利要求35所述方法,其中所述氧化包括将5-羟甲基糠醛和氧化催化剂在溶剂中结合,以生产第一混合物,和使所述第一混合物和氧化剂接触。

37. 如权利要求30所述方法,其中X1为-OH,所述甲基糠醛为5-羟甲基糠醛,以及将甲基糠醛转化为呋喃-二羰基化合物包括氧化所述5-羟甲基糠醛为呋喃-2,5-二羧酸。

38. 如权利要求37所述方法,其中所述氧化包括在溶剂中结合5-羟甲基糠醛和氧化催化剂,以生产第一混合物,和使所述第一混合物和氧化剂接触。

39. 如权利要求38所述方法,其中:

所述氧化催化剂包括Mn(III)-沙仑复合物、铂、钯、铬(VI)氧化物、氯铬酸吡啶盐、铋(III)氧化物、2-碘酰基苯甲酸、乙酰丙酮氧钒或其任意组合;和

所述氧化剂包括次氯酸钠、氧、高碘酸、铬(VI)氧化物、氯铬酸吡啶盐过氧化氢、叔丁基氢过氧化物、过硫酸氢钾、高锰酸钾或其任意组合。

40. 如权利要求37所述方法,进一步包括由生物质生产所述5-羟甲基糠醛。

41. 如权利要求40所述的方法,其中由生物质生产所述5-羟甲基糠醛包括:由所述生物质分离己糖;和

使所述己糖脱水以形成所述5-羟甲基糠醛。

42. 如权利要求27所述的方法,其中R为甲基。

43. 如权利要求27所述的方法,其中所述共聚包括缩聚。

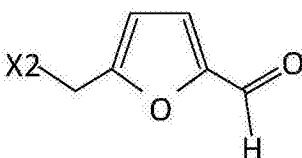
44. 如权利要求43所述的方法,其中所述缩聚包括:

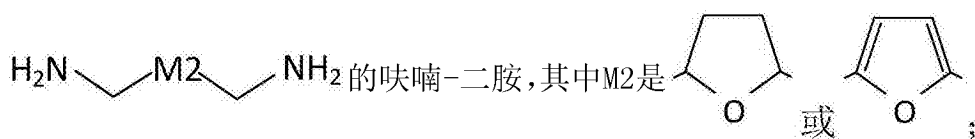
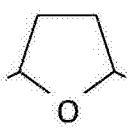
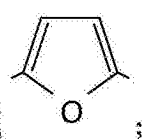
将所述呋喃-二羰基化合物和活化剂结合,以产生活化的羧酸衍生物;和

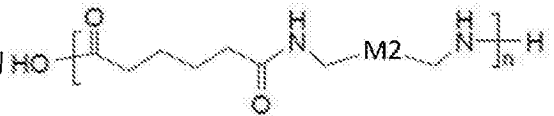
将所述活化的羧酸衍生物和所述六亚甲基二胺结合,以生产所述聚酰胺。

45. 如权利要求44所述的方法,其中所述活化剂包括亚硫酰氯或N-羟基琥珀酰亚胺与碳二亚胺。

46. 一种生产尼龙6,6的方法,所述方法包括:

将式  的甲基糠醛,其中X2为-OH或-卤素,转化为式

 的呋喃-二胺,其中M2是  或  ;

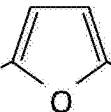
将所述呋喃-二胺和肥酸共聚以形成具有结构 

的聚酰胺,其中n为2或更大;和

转化所述聚酰胺为尼龙6,6。

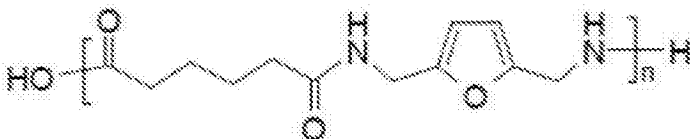
47.如权利要求46所述的方法,其中n为大约5到大约1000。

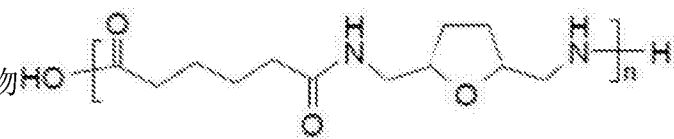
48.如权利要求46所述的方法,其中转化所述聚酰胺为尼龙6,6包括催化加氢、催化加氢脱氧或其组合。

49.如权利要求46所述的方法,其中M2为  以及转化所述聚酰胺为尼龙6,6包括

催化加氢和催化加氢脱氧。

50.如权利要求49所述的方法,其中所述催化加氢包括在至少一种加氢催化剂和至少

一种溶剂存在的情况下,使聚酰胺  和氢

反应,以生产中间体四氢呋喃聚合物 

51.如权利要求50所述的方法,其中所述加氢催化剂包括铂、钯、铑、钌、镍、钴、铁、钼、铈、铪、金或其任意组合。

52.如权利要求50所述的方法,其中所述催化加氢脱氧包括在至少一种加氢脱氧催化剂、至少一种溶剂和至少一种卤素源存在的情况下使所述中间体四氢呋喃聚合物和氢反应。

53.如权利要求52所述的方法,其中:

所述加氢脱氧催化剂包括铂、钯、铑、钌、镍、钴、铁、钼、铈、铪、金或其任意组合;和
所述卤素源包括碘化氢、溴化氢或其组合。

54.如权利要求49所述的方法,其中X1为-OH,所述甲基糠醛为5-羟甲基糠醛,以及转化甲基糠醛为呋喃-二胺包括氧化所述5-羟甲基糠醛为呋喃-2,5-二醛,随后还原氨基化所述呋喃-2,5-二醛。

55.如权利要求54所述的方法,其中氧化5-羟甲基糠醛包括在溶剂中结合5-羟甲基糠醛和氧化剂。

56.如权利要求55所述的方法,其中所述氧化剂包括氧、硝酸铈铵、次氯酸钠、二乙酸碘苯、过氧化氢、铬(VI)氧化物、氯铬酸吡啶盐、高锰酸盐或其任意组合。

57.如权利要求55所述的方法,其中在溶剂中结合5-羟甲基糠醛和氧化剂包括包含氧化催化剂。

58.如权利要求57所述的方法,其中所述氧化催化剂包括铜(II)盐、铜(I)盐、钴(II)盐、锰(II)盐、钌、钒酸盐、铁或其任意组合。

59.如权利要求54所述的方法,其中所述呋喃-2,5-二醛的还原氨基化包括:

在溶剂中结合呋喃-2,5-二醛和氨等同物,以形成中间体二亚胺;和在溶剂中用还原剂处理所述中间体二亚胺,以生产2,5-二(氨基)呋喃。

60. 如权利要求59所述的方法,其中:

所述氨等同物包括氨、乙酸铵、羟胺或其任意组合;和

所述还原剂包括氢、硼氢化钠、氰基硼氢化钠、乙酰氧基硼氢化钠或其任意组合。

61. 如权利要求59所述的方法,其中在溶剂中用还原剂处理所述中间体二亚胺进一步包括用还原催化剂处理所述中间体二亚胺。

62. 如权利要求61所述的方法,其中所述还原催化剂包括镍、钯、铂、铑或其任意组合。

63. 如权利要求54所述的方法,进一步包括由生物质生产所述5-羟甲基糠醛。

64. 如权利要求63所述的方法,进一步包括:

由所述生物质分离己糖;和

使所述己糖脱水,以形成所述5-羟甲基糠醛。

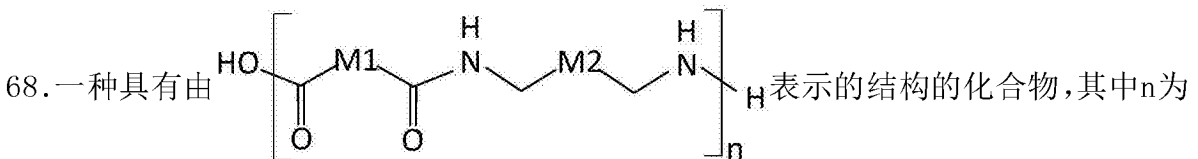
65. 如权利要求46所述的方法,其中所述共聚包括缩聚。

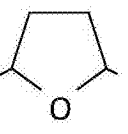
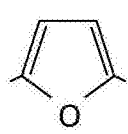
66. 如权利要求65所述的方法,其中所述缩聚包括:

将所述肥酸和活化剂结合,以生产活化的羧酸衍生物;和

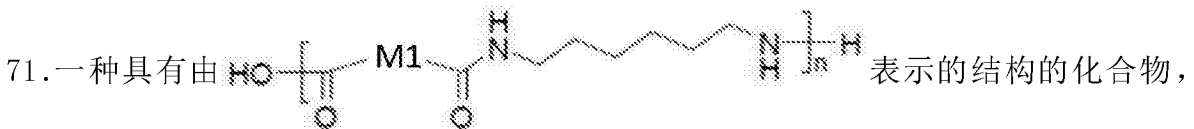
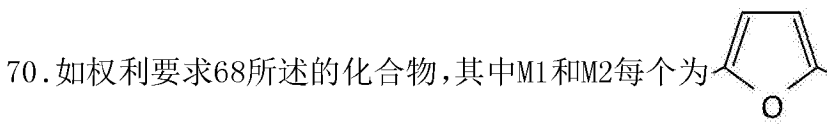
将所述活化的羧酸衍生物和所述呋喃-二胺结合,以生产所述间聚物。

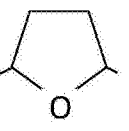
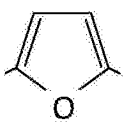
67. 如权利要求66所述的方法,其中所述活化剂包括亚硫酸氯或N-羟基琥珀酰亚胺与碳二亚胺。



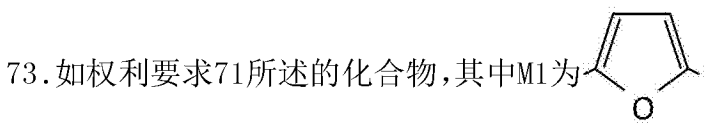
2或更大,以及M1和M2各自独立地为  和  中的至少一个。

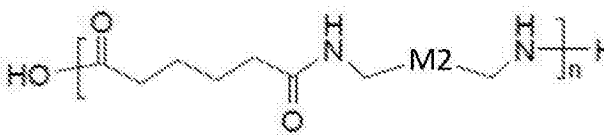
69. 如权利要求68所述的化合物,其中n为大约5到大约1000。

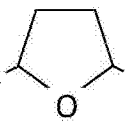
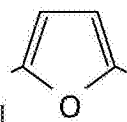


其中n为2或更大,以及M1是  和  中的至少一个。

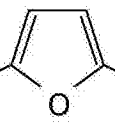
72. 如权利要求71所述的化合物,其中n为大约5到大约1000。

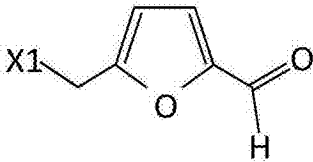


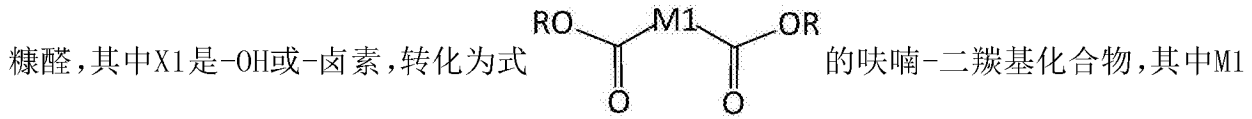
74. 一种具有由  表示的结构的化合物, 其

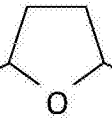
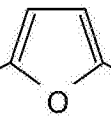
中n为2或更大, 以及M2是  和  中的至少一个。


75. 如权利要求74所述的化合物, 其中n为大约5到大约1000。

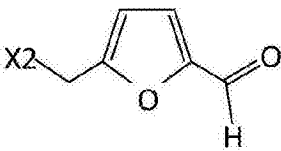
76. 如权利要求74所述的化合物, 其中M2是 。

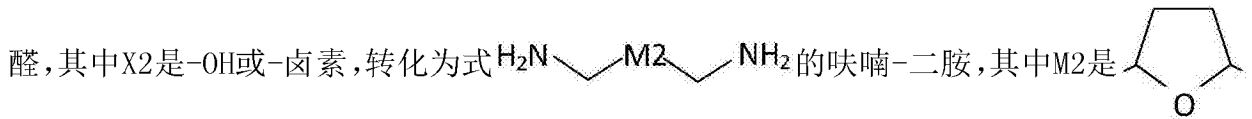
[0006] 在一个实施方式中,生产尼龙6,6的方法包括将式  的甲基糠醛,其中X1是-OH或-卤素,转化为式

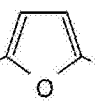
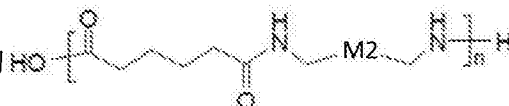


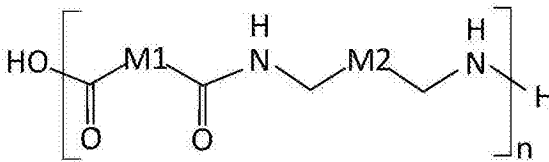
是  或  和R是H或烷基。呋喃-二羰基化合物可与六亚甲基二胺共聚以形成

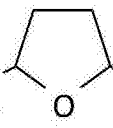
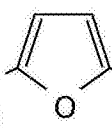
具有结构  的聚酰胺,其中n为2或更大,以及聚酰胺可被转化为尼龙6,6。

[0007] 在一个实施方式中,生产尼龙6,6的方法包括将式  的甲基糠醛,其中X2是-OH或-卤素,转化为式

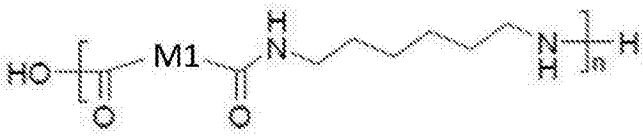
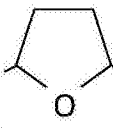
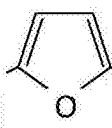


或  呋喃-二胺可与脂肪酸共聚以形成具有结构  的聚酰胺,其中n为2或更大,以及聚酰胺可被转化为尼龙6,6。

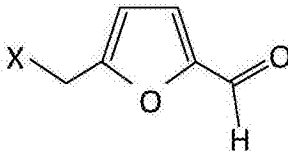
[0008] 在一个实施方式中,化合物可具有通过 

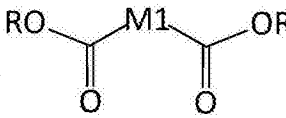
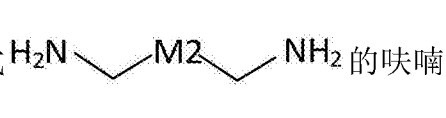
显示的结构,其中n为2或更大,以及M1和M2各自独立地为  和  的至少一个。

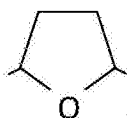
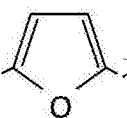
[0009] 在一个实施方式中,化合物可具有通过

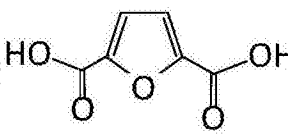
 显示的结构,其中n为2或更大,以及M1是  和  的至少一个。

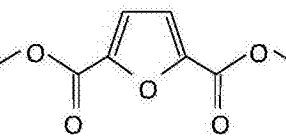
自于生物质,以此降低对石油化学上衍生的原料的需求。HMF可由生物质衍生的纤维素或己糖单糖生产,己糖单体比如葡萄糖和果糖,以及因此HMF可由可再生生物材料或废物流产品(waste stream products)生产。己糖可被脱水以生产HMF。

[0022] 如图1所示,式  的甲基糠醛,其中X为-OH或-卤素之一,可被转

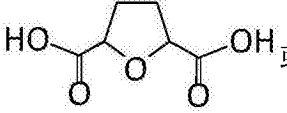
化为式  的呋喃-二羰基化合物,或式  的呋喃-

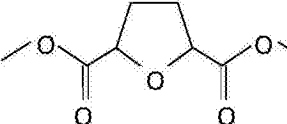
二胺,其中M1和M2可独立地为四氢呋喃  或芳香族的呋喃  之一和R可为-H或烷基。

[0023] 在一个实施方式中,其中图1中的X为-OH,甲基糠醛将为5-羟甲基糠醛。二羰基化合物可通过将5-羟甲基糠醛氧化为呋喃-2,5-二羧酸  或呋喃-2,5-二

羧酸二甲酯  被生产。氧化可包括在溶剂中混合5-羟甲基糠醛和氧化

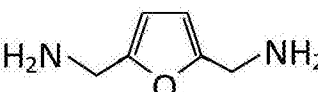
催化剂以生产第一混合物,和使第一混合与氧化剂接触。氧化催化剂可包括Mn(III)-沙仑复合物、铂、钨、铬(VI)氧化物、氯铬酸吡啶盐(pyridinium chlorochromate)、铋(III)氧化物、2-碘酰基苯甲酸、乙酰丙酮氧钒(vanadyl acetylacetonate)、金、铈(IV)氧化物、或其任意组合。氧化剂可包括次氯酸钠、氧、高碘酸、铬(VI)氧化物、氯铬酸吡啶盐、过氧化氢(hydrogen peroxide)、叔丁基氢过氧化物(tert-butyl hydroperoxide)、过硫酸氢钾、高锰酸钾、或其任意组合。

[0024] 在一个实施方式中,四氢呋喃-2,5-二羧酸  或四氢呋喃-2,5-二羧酸二甲酯(tetrahydrofuran-2,5-dicarboxylic acid dimethyl ester)

 也可由5-羟甲基糠醛被生产。在一个变化中,例如,5-羟甲基糠醛可

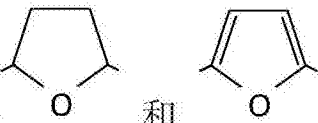
被氧化为呋喃-2,5-二羧酸,和呋喃-2,5-二羧酸可被氢化以生产四氢呋喃-2,5-二羧酸。

[0025] 二胺可由5-羟甲基糠醛通过以下方式被生产:氧化5-羟甲基糠醛为呋喃-2,5-二醛,之后还原氨基化呋喃-2,5-二醛为2,5-二(氨基甲基)呋喃(2,5-bis(aminomethyl)furan)

 氧化可包括在有或没有氧化催化剂的情况下在溶剂中将5-羟甲

或2,5-二(氨基)四氢呋喃共聚以生产图2显示的四种共聚物中的任一种。在图3显示的可选实施方式中,和使用与上述讨论类似的方法,呋喃-2,5-二羧酸和四氢呋喃-2,5-二羧酸

也可与六亚甲基二胺共聚以生产通式 $\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{M1}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{H}$ 的共聚

物,其中M1是  的至少一个。如图所示3,用六亚甲基二胺的共聚物也

可如上述讨论的通过氢化和/或脱氧以生产尼龙6,6。

[0033] 在一个实施方式中,用六亚甲基二胺的共聚物(图3上端的2个共聚物)可通过将六亚甲基二胺和呋喃-2,5-二羧酸二甲酯或四氢呋喃-2,5-二羧酸二甲酯共聚而生产,而不是将六亚甲基二胺和呋喃-2,5-二羧酸或四氢呋喃-2,5-二羧酸共聚。在另一个可选实施例(未显示)中,呋喃-2,5-二羧酸二甲酯或四氢呋喃-2,5-二羧酸二甲酯之一或两者可与2,5-二(氨基)呋喃或2,5-二(氨基)四氢呋喃之一或两者反应,以生产前体共聚物,如图2显示。

[0034] 二甲酯可由5-羟甲基糠醛生产。例如,5-羟甲基糠醛可在溶剂和催化剂存在的情况下用氧处理为呋喃-2,5-二羧酸二甲酯。

[0035] 在可选的实施方式中,和使用与上述讨论类似的方法,2,5-二(氨基)呋喃或2,5-二

(氨基)四氢呋喃也可与己二酰氯共聚以生产通式 $\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{M2}-\text{NH}-\text{H}$

的共聚物,其中M2是  中的至少一个。如图3所示,用肥酸的共聚物也可

通过如上述讨论的氢化和/或脱氧以生产尼龙6,6。

[0036] 在上述反应的变化中,任意2,5-二(氨基)呋喃、2,5-二(氨基)四氢呋喃和六亚甲基二胺中的任一种或组合可与呋喃-2,5-二羧酸、四氢呋喃-2,5-二羧酸、呋喃-2,5-二羧酸二甲酯、四氢呋喃-2,5-二羧酸二甲酯、和己二酰氯中的任一个或组合共聚,以生产各种不同的用于尼龙6,6的共聚物前体。用羧基和胺试剂的混合物,形成共聚物的单元(羧基单元和胺单元)可在共聚物的整个长度上为无规的。图5提供了无规共聚物前体的代表,所述无规共聚物前体可用所有8种上述直接显示的试剂的混合物生产。

[0037] 鉴于以上讨论,生物质成分可被用以生产用于尼龙6,6的聚合物前体,其中(4)中的一些在图2中被显示,其中(4)中的一些在图3中被显示。

[0038] 实施例

[0039] 实例1:用于尼龙6,6的第一聚合物前体

[0040] 图3描述由5-羟甲基糠醛生产尼龙6,6前体的方法的代表。5-羟甲基糠醛获得自生物质,比如源自生物质的纤维素、己糖,或也可获得自可选的非石油化学来源。

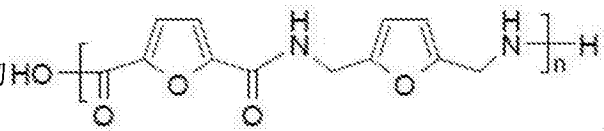
[0041] 在第一反应过程中,5-羟甲基糠醛(1当量(equivalent))、在活性炭(activated carbon)上的10%的铂和碳酸钠水溶液(1当量)的混合物在大约100°C被加热的同时被用氧

气(大约150psi)处理。在大约2小时之后,催化剂通过过滤去除。滤液用10%氢氯酸(2.2当量)处理。固体被过滤,用水洗涤和在减压下干燥以生产呋喃-2,5-二羧酸。包括1%二甲基甲酰胺的亚硫酸氯(3当量)被缓慢加入固体呋喃-2,5-二羧酸(1当量)。混合物在大约80°C被加热大约4个小时。通过鼓泡通过氢氧化钾水溶液捕获逸出的气体。当气体逸出停止,未反应的亚硫酸氯通过常压蒸馏去除。减压蒸馏(vacuum distillation)残余物(110°C,9mm Hg)产生呋喃-2,5-二羰基二氯化物(furan-2,5-dicarbonyl dichloride)。

[0042] 在第二反应过程中,5-羟甲基糠醛(1当量)、在活性炭催化剂上的钨(0.01当量金属)和作为溶剂的甲苯的混合物被氧气(大约290psi)处理,同时在大约110°C被加热大约1小时。在过滤去除催化剂之后,甲苯通过减压蒸发被移除以产生2,5-二甲酰基呋喃(2,5-diformylfuran)。2,5-二甲酰基呋喃(1当量)、羟胺盐酸盐(2当量)、乙酸钾(2当量)和50%含水乙醇的混合物在大约50°C被加热大约1小时。沉淀被滤出,用水洗涤和减压下干燥以产生2,5-二甲酰基呋喃二肟(2,5-diformylfuran dioxime)。2,5-二甲酰基呋喃二肟(1当量)、雷尼镍(Raney nickel)(每毫摩尔二肟大约5克)和作为溶剂的四氢呋喃的混合物在热压罐用氢气处理(大约50巴)。当没有更多的氢被吸收,在氩气下催化剂通过过滤去除和用四氢呋喃漂洗。结合的滤液(combined filtrate)在减压下被浓缩以产生2,5-二(氨甲基)呋喃,2,5-二(氨甲基)呋喃通过对其二氢溴化物盐(dihydrobromide salt)重结晶而纯化。

[0043] 来自第一过程的呋喃-2,5-二羰基二氯化物和2,5-二(氨甲基)呋喃的二氢溴化物盐之后被结合以生产第一聚合物前体。2,5-二(氨甲基)呋喃(1当量)的二氢溴化物盐被溶解在氢氧化钾水溶液中。向在冰浴中冷却的该溶液中,加入作为溶剂的二氯甲烷中的呋喃-2,5-二羰基二氯化物(1当量)的溶液。混合物被用力搅拌大约30分钟,用甲醇处理和过滤。固体用水和甲醇洗

涤,之后在减压下干燥以产生第一前体聚合物



其中n为大约5到大约1000。

[0044] 实例2:用于尼龙6,6的第二聚合物前体

[0045] 可选的尼龙6,6前体也可由5-羟甲基糠醛生产。5-羟甲基糠醛获得自生物质,比如源自生物质的纤维素、己糖,或也可获得自可选的非石油化学来源。

[0046] 在第一反应过程中,5-羟甲基糠醛(1当量)、在活性炭上的10%铂和碳酸钠水溶液(1当量)的混合物在大约100°C被加热的同时被用氧气(大约150psi)处理。在大约2小时之后,催化剂通过过滤去除。滤液用10%氢氯酸(2.2当量)处理。固体被过滤,用水洗涤和在减压下干燥以生产呋喃-2,5-二羧酸。包括1%二甲基甲酰胺的亚硫酸氯(3当量)被缓慢加入至固体呋喃-2,5-二羧酸(1当量)。混合物在大约80°C被加热大约4个小时。通过鼓泡通过氢氧化钾水溶液捕获逸出气体。当气体逸出停止,未反应的亚硫酸氯通过常压蒸馏去除。减压蒸馏残余物(110°C,9mm Hg)产生呋喃-2,5-二羰基二氯化物。

[0047] 之后,六亚甲基二胺,代替2,5-二(氨甲基)呋喃,与呋喃-2,5-二羰基氯化物(furan-2,5-dicarbonyl chloride)共聚以生产第二聚合物前体。六亚甲基二胺(1当量)被溶解在氢氧化钾水溶液中。向在冰浴中冷却的该溶液中,加入作为溶剂的二氯甲烷中的呋喃-2,5-二羰基二氯化物(1当量)的溶液。混合物被用力搅拌大约30分钟,用甲醇处理和过滤。固体用水和甲醇洗涤,之后在减压下干燥以产生第二前体聚合物



[0049] 可选地,第二聚合物前体可通过将呋喃-2,5-二羧酸二甲酯和六亚甲基二胺共聚来生产。

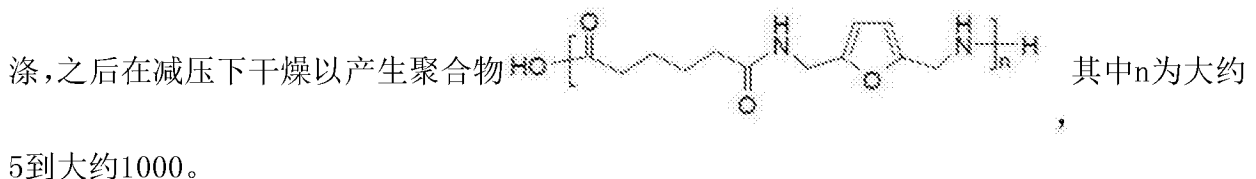
[0050] 5-羟甲基糠醛(1当量)、2.1%铈(IV)氧化物纳米粒子上的金(0.003当量金)和甲醇的混合物在大约130℃被加热,同时用氧气(大约10巴)处理。大约5小时之后,催化剂通过过滤去除和滤液在减压下被浓缩以产生呋喃-2,5-二羧酸二甲酯。呋喃-2,5-二羧酸二甲酯(1当量)和六亚甲基二胺的混合物在大约160℃被加热大约3小时以产生第二聚合物前体。

[0051] 实例3:用于尼龙6,6的第三聚合物前体

[0052] 可选的尼龙6,6前体也可由5-羟甲基糠醛被生产。5-羟甲基糠醛获得自生物质,比如源自生物质的纤维素、己糖,或也可获得自可选的非石油化学来源。

[0053] 5-羟甲基糠醛(1当量)、在活性炭催化剂上的钨(0.01当量金属)和作为溶剂的甲苯的混合物被氧气(大约290psi)处理,同时在大约110℃被加热大约1小时。在过滤去除催化剂之后,甲苯通过减压蒸发被去除以产生2,5-二甲酰基呋喃。2,5-二甲酰基呋喃(1当量)、羟胺盐酸盐(2当量)、乙酸钾(2当量)和50%含水乙醇在大约50℃被加热大约1小时。沉淀被滤出,用水洗涤和减压下干燥以产生2,5-二甲酰基呋喃二肟。2,5-二甲酰基呋喃二肟(1当量)、雷尼镍(每毫摩尔二肟大约5克)和作为溶剂的四氢呋喃的混合物在热压罐中用氢气(大约50巴)处理。当没有更多的氢被吸收,在氩气下催化剂通过过滤去除和用四氢呋喃漂洗。结合的滤液(combined filtrate)在减压下被浓缩以产生2,5-二(氨甲基)呋喃,2,5-二(氨甲基)呋喃通过对其二氢溴化物盐(dihydrobromide salt)重结晶而纯化。

[0054] 之后,己二酰氯,代替呋喃-2,5-二羧基二氯化物,与2,5-二(氨甲基)呋喃的二氢溴化物盐共聚以生产第三聚合物前体。2,5-二(氨甲基)呋喃(1当量)的二氢溴化物盐被溶解在氢氧化钾水溶液中。向在冰浴冷却的该溶液中,加入作为溶剂的二氯甲烷中的己二酰氯(1当量)的溶液。混合物被用力搅拌大约30分钟,用甲醇处理和过滤。固体用水和甲醇洗



[0055] 实例4:尼龙6,6的生产

[0056] 来自实例1-3中的任意聚合物中的一种或组合(1当量)、在二氧化硅上的5%钨((0.01当量钨)、碘化氢(1当量)和乙酸溶剂的混合物在大约160℃被加热,同时用氢气(大约50个大气压)处理。在3小时之后,混合物被冷却和过滤以去除催化剂。溶剂通过在减压下蒸馏被去除。盐通过用水洗涤残余物被去除以产生尼龙6,6。

[0057] 因此,实例显示了尼龙6,6可由甲基糠醛被生产,甲基糠醛源自生物质,以此降低对石油化学上衍生的原料的需求。

[0058] 本公开并不限于所描述的特定的系统、设备和方法,因为它们可变化。说明书中使用的术语仅是为了描述特定版本或实施方式的目的,并不意图限制范围。

[0059] 在上面详细说明中,参考了形成其一部分的附图。在附图中,类似的符号通常表示

类似的组件,除非上下文另外指出。在详细说明、附图和权利要求中描述的示意性实施方式并不意味着是限制性的。可使用其他实施方式,并且在不背离本文呈现的主题的精神和范围的情况下,可进行其他改变。容易理解,本公开的方面,如本文大体上描述的和图中阐释的,可以各种不同的构造布置、替换、组合、分开和设计,所有这些明确考虑在本文中。

[0060] 本公开在预期作为各个方面的示例说明的本申请中所述的特定实施方案方面不受限制。如对本领域技术人员显而易见的,在不背离其精神和范围下,可以进行许多更改和改变。除了本文列举的那些,由上述描述,在本公开范围内的功能等效的方法和装置都对本领域技术人员是显而易见的。这样的更改和变化意欲落入附加权利要求书的范围内。本公开仅受附加权利要求书的各项以及相当于这些权利要求所赋予权利的全部范围一起的限制。应当理解,该公开内容不限于当然可以变化的特定方法、试剂、化合物、组合物或生物系统。还应当理解,本文所使用的术语仅出于描述特定实施方案的目的,而不意欲是限制的。

[0061] 如在该文档中使用,单数形式“一个(a)”、“一个(an)”和“所述”包括复数提及物,除非上下文明确另外指出。除非另外定义,本文使用的所有的技术和科学术语具有如本领域普通技术人员通常理解的含义。本公开决不解释为认可本公开中描述的实施方式由于之前的发明而不能早于这些公开。如在该文档中使用,术语“包括”意思是“包括但不限于”。

[0062] 尽管就“包含(comprising)”各种组分或步骤(解释为意思“包括但不限于”)方面描述各种组合物、方法和设备,但是该组合物、方法和设备也可“基本上由各种组分和步骤组成”或“由各种组分或步骤、组成”,并且此术语应被理解为限定基本上是封闭的成员组。

[0063] 关于本文中基本上任何复数和/或单数术语的使用,当适合于上下文和/或应用时,本领域技术人员可以将复数转换为单数和/或将单数转换为复数。为了清楚起见,本文可清楚地给出多种单数/复数变换。

[0064] 本领域技术人员应当理解,通常,本文中并且特别是在所附权利要求(例如,所附权利要求的主体)中使用的术语通常意欲作为“开放性”术语(例如,术语“包括”应当解释为“包括但不限于”,术语“具有”应当解释为“至少具有”,术语“包含”应当解释为“包含但不限于”等)。本领域技术人员应当进一步理解,如果意欲引入特定数量的权利要求列举项,则这样的意图将在权利要求中明确地列举,并且在不存在这种列举项的情况下,不存在这样的意图。例如,为了有助于理解,以下所附权利要求可以包含引导性的短语“至少一个”和“一个或多个”的使用以引入权利要求列举项。然而,即使当同一个权利要求包含引导短语“一个或多个”或“至少一个”和不定冠词比如“一个”或“一种”时,这种短语的使用不应当解释为暗示由不定冠词“一个”或“一种”引入的权利要求列举项将包含这样引入的权利要求列举项的任何特定权利要求限定为仅包含一个这种列举项的实施方案(例如,“一个”和/或“一种”应当解释为指“至少一个”或“一种或多种”);这同样适用于以引入权利要求列举项的定冠词的使用。另外,即使明确地叙述特定数量的所引入的权利要求列举项,本领域技术人员应当认识到将这种列举项解释为意指至少所叙述的数量(例如,没有其他修饰的单纯列举项“两个列举项”意指至少两个列举项,或者两个以上列举项)。此外,在其中使用类似于“A、B和C等中的至少一个”的惯例的那些情况下,通常这种表述意味着本领域技术人员应当理解的惯例(例如,“具有A、B和C中的至少一个的体系”应当包括,但不限于具有单独的A、单独的B、单独的C、A和B一起、A和C一起、B和C一起、和/或A、B和C一起等的体系)。在其中使

用类似于“A、B和C等中的至少一个”的惯例的那些情况下,通常这种表述意味着本领域技术人员应当理解的惯例(例如,“具有A、B和C中的至少一个的体系”应当包括,但不限于具有单独的A、单独的B、单独的C、A和B一起、A和C一起、B和C一起、和/或A、B和C一起等的体系)。本领域技术人员应当进一步理解实际上呈现两个或多个可选择术语的任何转折性词语和/或短语,无论在说明书、权利要求书还是附图中,都应当理解为包括术语的一个、术语的任何一个或全部两个术语的可能性。例如,短语“A或B”应当理解为包括“A”或“B”或“A和B”的可能性。

[0065] 此外,当公开内容的特征或方面以马库什组的方式描述时,本领域技术人员将认识到,该公开内容由此也以任何单独的成员或马库什组的成员的亚组的方式描述。

[0066] 如本领域技术人员应当理解的,用于任何和所有目的,如在提供书写描述的方面,本文公开的所有范围也包括任何和所有可能的子范围及其子范围的组合。任何所列范围可以容易地被认为是充分描述并能够使同一范围可以容易地分解为至少两等份、三等份、四等份、五等份、十等份等。作为非限制性实例,本文所讨论的每个范围可以容易地分解为下三分之一、中间三分之一和上三分之一等。如本领域技术人员也应当理解的,所有语言比如“高达”、“至少”等包括所叙述的数字并且是指可以随后分解为如上所述的子范围的范围。最后,如本领域技术人员应当理解的,范围包括每个单独的成员。因此,例如,具有1-3个单元的组是指具有1、2或3个单元的组。类似地,具有1-5个单元的组指具有1、2、3、4或5个单元的组,以此类推。

[0067] 各种上面公开的和其特征和功能,或其可选方式可组合成许多其他不同的系统或应用。各种目前其无法预料的或不可预料的可选形式、修饰、变型或改善可随后被本领域技术人员作出,其每个也旨在包括在公开的实施方式内。

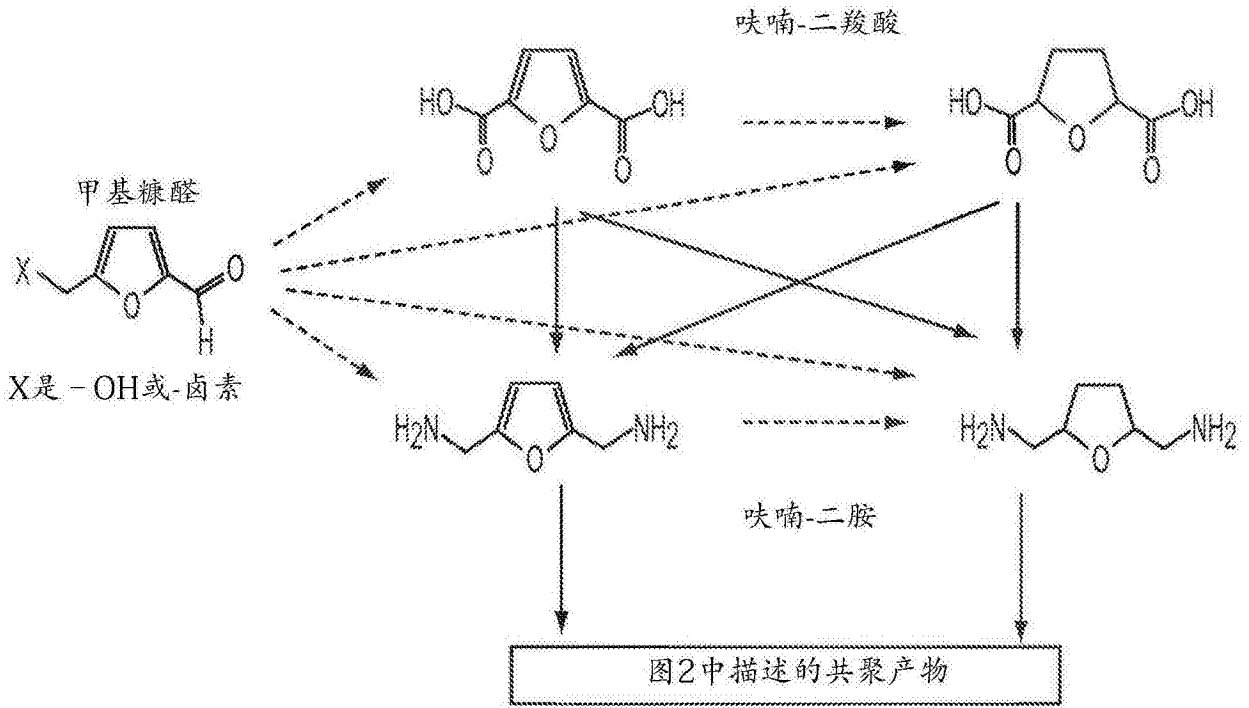


图1

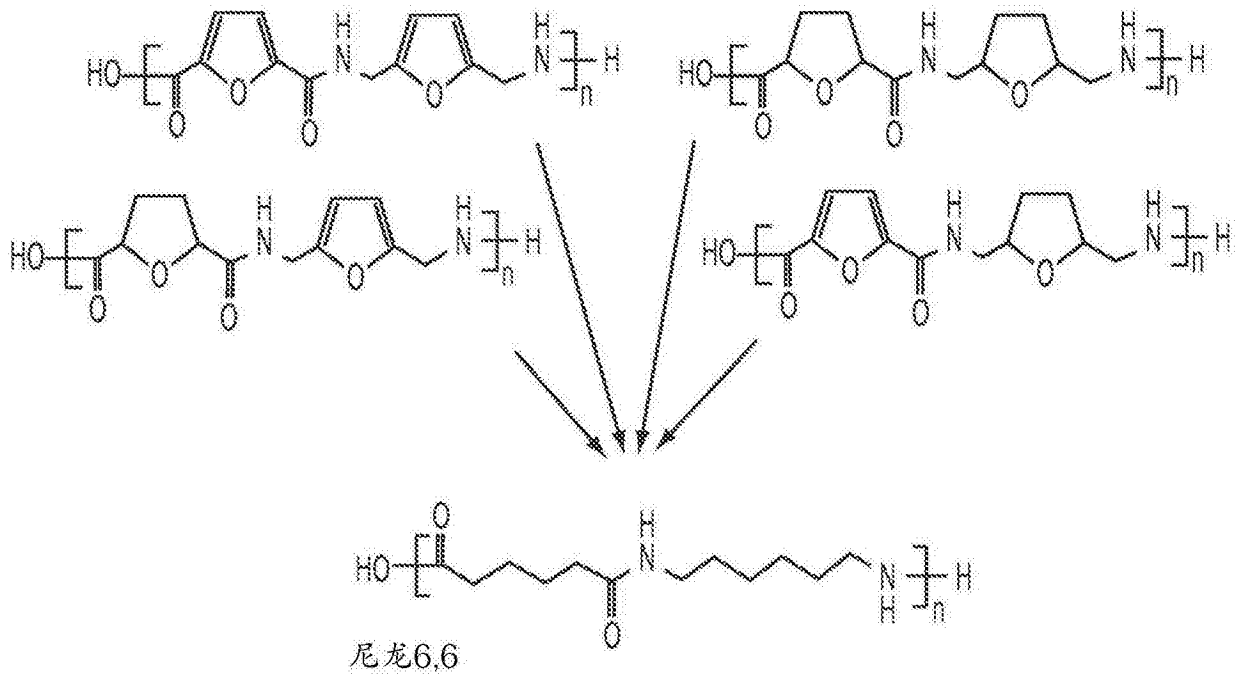


图2

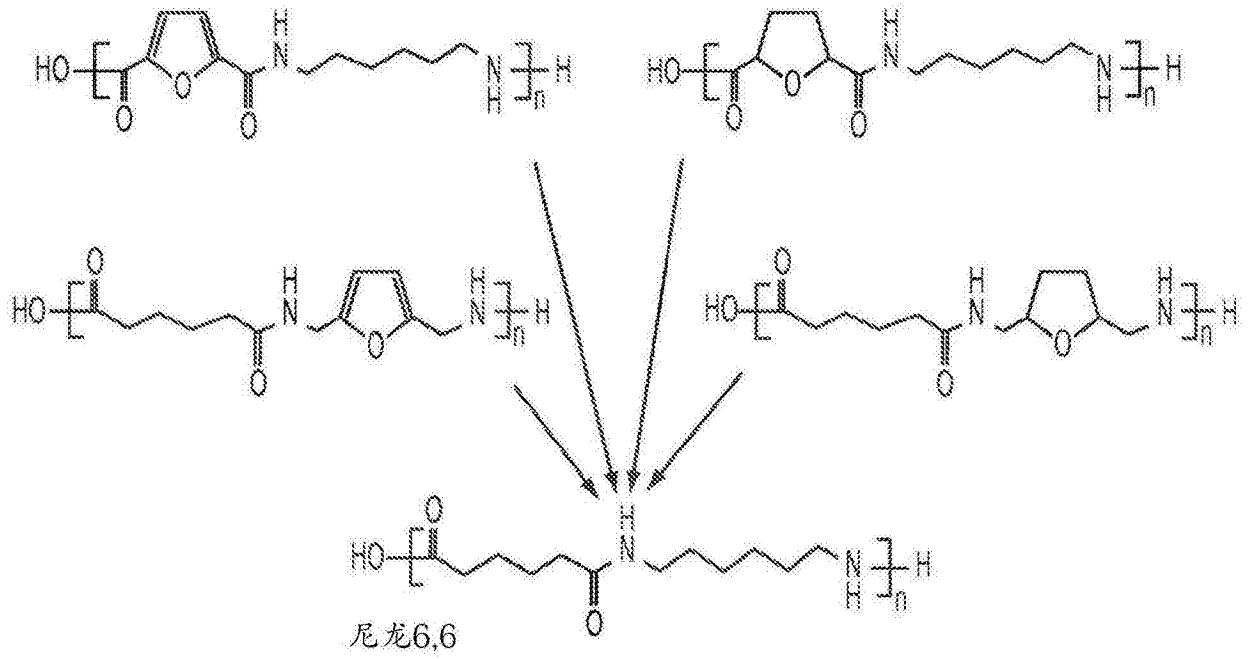


图3

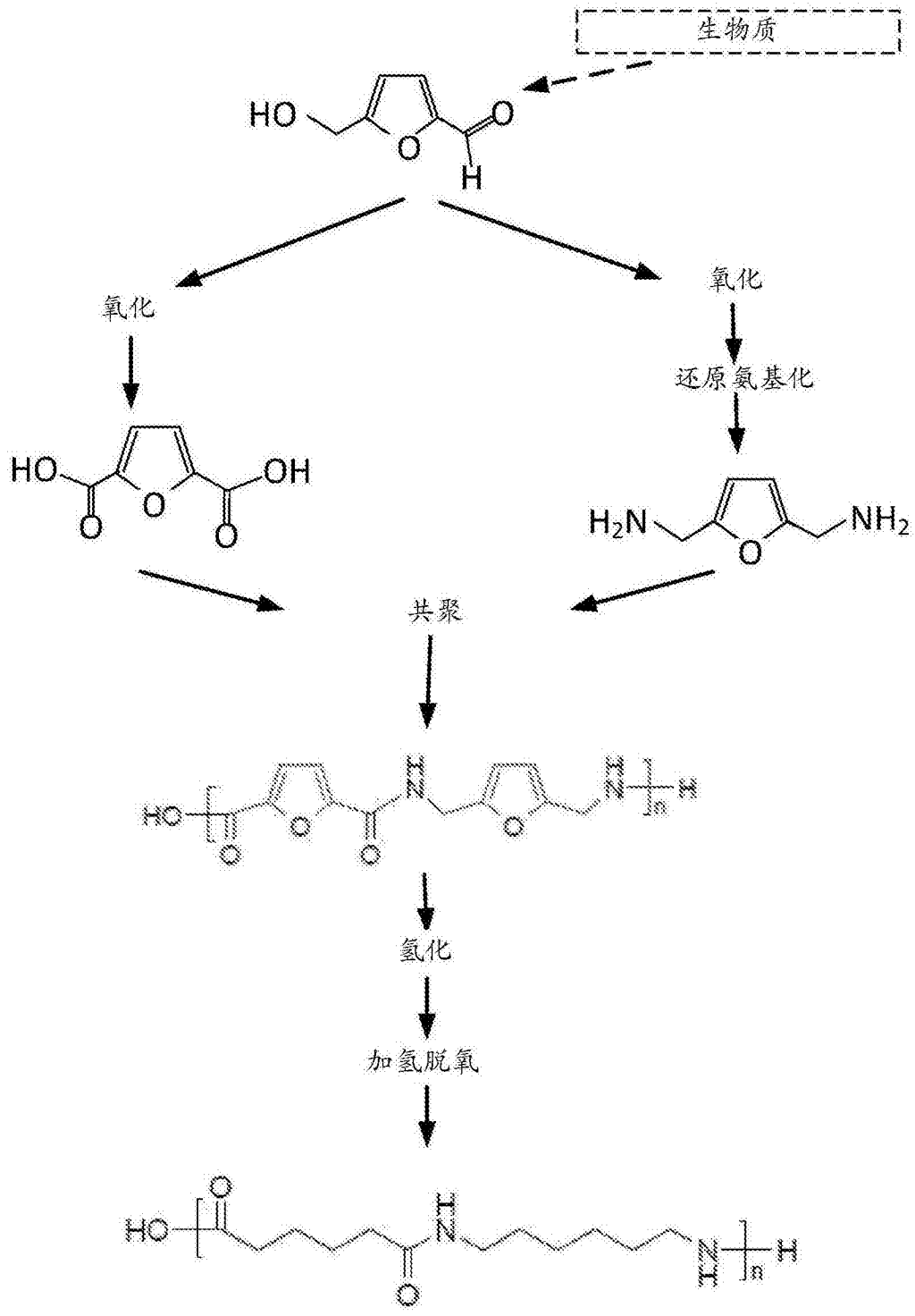
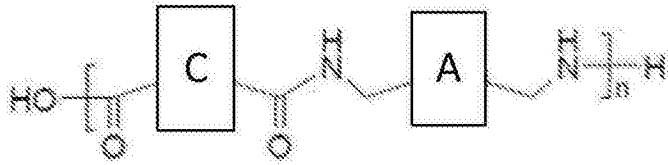


图4



其中在每个括号单元中，C和A独立和自由选自



图5