(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2016 年 7 月 14 日 (14.07.2016)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2016/110079 A1

(51) 国际专利分类号:
C08G 69/16 (2006.01) *C08G 69/24* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2015/083914

(22) 国际申请日: 2015 年 7 月 13 日 (13.07.2015)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201510010169.X 2015 年 1 月 8 日 (08.01.2015) CN

(71) 申请人: **华东理工大学 (EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY)** [CN/CN]; 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。

(72) 发明人: **赵黎明 (ZHAO, Liming)**; 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 **魏杰 (WEI, Jie)**; 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 **钱军 (QIAN, Jun)**; 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 **马娟 (MA, Juan)**; 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 **汤晓峰 (TANG, Xiaofeng)**; 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 **邬迎阳 (WU, Yingyang)**; 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 **邱勇隽 (QIU, Yongjun)**; 中国上海市徐汇区梅陇路 130, Shanghai 200237 (CN)。

(74) 代理人: **上海科盛知识产权代理有限公司 (SHANGHAI KESHENG INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY)**; 中国上海市徐汇区斜土路 2601 号 T1 幢 25C-D 室, Shanghai 200030 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

[见续页]

(54) **Title**: METHOD FOR PREPARING ENVIRONMENTALLY-FRIENDLY NYLON POLYBUTYROLACTAM

(54) **发明名称** : 一种绿色尼龙聚丁内酰胺的制备方法

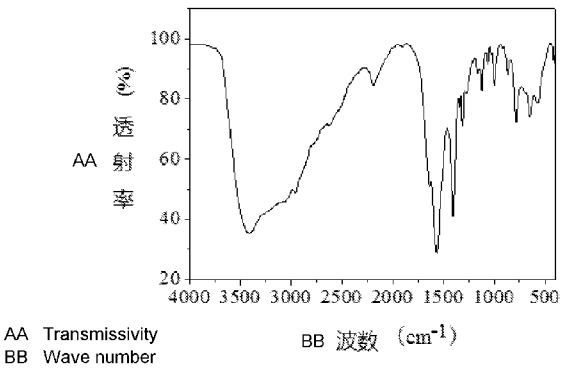


图 1

(57) **Abstract**: The present invention relates to a method for preparing an environmentally-friendly nylon polybutyrolactam (PA4), the method comprising: decomposing by melting a bio-based raw material, namely γ-aminobutyric acid, under reduced-pressure and high-temperature conditions, and purifying the same to obtain butyrolactam; and subsequently performing reduced-pressure polymerization to obtain an environmentally-friendly nylon polybutyrolactam. Compared with the prior art, the synthetic raw material of the present invention is synthesized via a biological method, and the raw material can be widely sourced, thus addressing the prob - lem of supply of a raw material for large-scale PA4 production, and reducing a reaction cost. In addition, the entire reaction process has simple conditions and simplified steps, and the conversion from lab production to large-scale industrial production is easy to realize.

(57) **摘要**: 本发明涉及一种绿色尼龙聚丁内酰胺的制备方法，该方法是将生物基原料 γ-氨基丁酸在减压高温条件下熔融分解并纯化得到丁内酰胺，然后再经减压聚合得到绿色尼龙聚丁内酰胺。与现有技术相比，本发明的合成原料是通过生物方法合成的，来源广泛，解决了 PA4 大规模生产的原材料供应问题，降低了反应成本，而且整个反应过程的条件简单，合成步骤简化，易于实现从实验室向工业化大规模生产的转化。

WO 2016/110079 A1

(84) **指定国** (除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则 4.17 的声明:

— 发明人资格(细则 4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

一种绿色尼龙聚丁内酰胺的制备方法

技术领域

本发明涉及高分子材料合成领域，特别涉及一种以生物基材料γ-氨基丁酸为原料制备绿色尼龙聚丁内酰胺的方法。

背景技术

PA4 又称聚丁内酰胺(polybutyrolactam)，聚酰胺 4(polyamide 4)，是一种半透明或乳白色热塑性树脂，相对密度 d=1.22～1.24，熔点 260～265℃。室温下溶于氯化锌或其他无机盐溶液，也能溶于过热水中，在 0.1mol/dm3(0.1mol/L)的氢氧化钠、盐酸中于 100℃发生水解，比其他尼龙有更好的热稳定性。主要用于合成纤维、人造革、合成纸等，用 PA4 制得的人造革有弹性、多孔性、并无静电产生，亦可用注塑、挤塑的方法加工成塑料制品。

由于尼龙 4 具有与棉、丝极为相似的亲水性，且可作为拉丝纤维，成膜剂或其它成型化合物，其纤维商品的研究长期来受到重视。尼龙 4 比其它合成纤维更接近天然纤维，尼龙 4 的吸湿率曲线与棉的吸湿率曲线于相对湿度 45%时交叉。在此湿度以下棉的吸湿率比尼龙高，在此以上则尼龙 4 的吸湿率比棉高，两者的吸湿率性能接近，尼龙 4 可以替代棉纤维满足人类的相关需求。

尼龙 4 是由丁内酰胺经过阴离子开环聚合得到的聚合物，其结构主要由酰胺键和次甲基组成。次甲基为疏水性基团，如尼龙 610、1010、12 这些次甲基数目在 7 以上的聚合物，几乎能得到完全的疏水性，而且酰胺键的量也相对减少，所以不能充分形成完全的纤维。又如尼龙 3、2 类聚合物，虽然吸湿性优异，但加工性能变差，所以综合材料的吸湿性和加工性能，在所有尼龙产品中，尼龙 4 是最好的选择。

一般情况下，聚酰胺类产品，如尼龙 6、尼龙 66，在自然环境下是不能降解的，但是尼龙 4 却有优异的生物降解性，而且尼龙 4 的熔点为 260℃左右，又赋予其良好的热性能和力学性能，再者，相比于其它的尼龙材料来说，尼龙 4 具有优异的生物降解性和生物相容性，在组织工程方面具有广阔的应用前景，为生物医学材料开拓了一条广阔的途径。

尼龙 4 一般的生产工艺为：在催化剂存在下，丁内酰胺开环聚合生成线性高分子聚合物。在美国专利 US4187370 公开了一种由 α -吡咯烷酮（丁内酰胺）制备尼龙 4 的工艺：将计算好的纯化的 2-吡咯烷酮加入一个装有真空蒸馏气体进口的反应器中，加入 85.7%纯无水氢氧化钾，用氮气洗涤反应器，然后在减压的情况下蒸馏 2-吡咯烷酮以除去吡咯烷酮和氢氧化钾反应生成的水，反应溶液冷却至 30 摄氏度，在真空条件下通入计算好的二氧化碳至溶液中，通过添加氮气使反应器达到常压。在搅拌的情况下将混合物加热，并在维持在 50 摄氏度下 12 小时，然后转移至另外一个容器中，在搅拌的情况下 2%的硫酸水溶液计量加入产品反应混合物中直至 PH 为 7，将反应物离心即可得到高分子量的尼龙 4 固体。该方法是属于典型的阴离子开环聚合方法。

尼龙 4 工业化生产的关键仍是丁内酰胺的来源，目前丁内酰胺主要利用化学法以化石基原料生产，具有多条生产工艺：塔费首先在 1907 年于实验室中，用丁二酰亚胺电解还原制得 4-丁内酰胺，由于电耗大，产品收率低和原料不易得等原因。该法没有实现工业化；Reppe 法以乙炔和甲醛为原料，在高温高压下加氢生成 1,4-丁二醇，脱氢环化生成 4-丁内酯，然后氨解反应生成丁内酰胺，Reppe 法是最早实现工业化的生产方法，美国通用苯胺和胶片公司，德国的 BASF 公司均曾采用此路线生产 4-丁内酰胺；顺丁烯二酸酐法，此法又有一步法和两步法，美国石油化学公司用一步法，用顺丁烯二酸酐(以下简称顺酐) 与氢气、氯，加温加压一步得到丁内酰胺，日本三菱化学公司采用两步法，由顺酐催化加氢生成 4-丁内酯，然后再氨化生成 4-丁内酰胺；丙烯酸甲酯或乙酯与氢氰酸反应得到氰基丙陵甲酯或乙酯，然后再加氢得到丁内酰胺；另外从丙烯腈或丁二烯为原料都可以制备得到丁内酰胺。这些方法都须使用不可再生资源作为原料，经过高温高压反应生产得到丁内酰胺，这样使得丁内酰胺的生产成本居高不下，导致 PA4 的成本居高不下，大大限制了 PA4 的应用。

丁内酰胺不仅可做聚合物的单休，而且又是一种重要的工业溶剂和医药、化工原料。丁内酰胺全世界年消耗量约 l5 万吨，主要生产商有美国通用苯胺和孜片公司(GAF) 德国巴斯夫公司(BASF)、日本的三菱化学公司等。国内只有两家生产，年产量不足 500 吨。由于原材料的研制使得 PA4 这一优良的合成纤维产品在我国尚未工业化生产。

中国发明专利 ZL201010522612.9 公开了一种生物基尼龙聚丁内酰胺的制备方法，该方法包括以下步骤：将生物质原料通过发酵转化得到谷氨酸，再经谷氨酸脱羧酶进行酶转化并提取纯化得到γ- 氨基丁酸，最后经高压聚合得到生物基尼龙聚丁内酰胺。与现有技术相比，本发明无需以丁内酰胺为原料时的开环聚合，解决 PA4 大规模生产的原材料供应问题，同时，利用生物转化工艺取代化学高温高压过程，大大降低了生产成本，使得 PA4 的大规模应用成为可能。但是，该方法还存心以下问题：第一，高压聚合得到的聚丁内酰胺条件苛刻，难以在工业化中大规模生产；第二，这种一步法合成的聚丁内酰胺分子量较低，有待改进。

发明内容

本发明的目的就是为了克服上述现有技术存在的缺陷而提供一种活性高、稳定性好、成本低的用于 CO 偶联反应合成草酸酯的催化剂及其制备方法。

本发明的目的可以通过以下技术方案来实现：一种用于 CO 偶联反应合成草酸酯的催化剂，其特征在于，该催化剂以金属丝网为骨架，该金属丝网表面涂覆一层载体涂层，载体涂层表面负载活性组分和助剂。

所述的金属丝网的材料为能耐受超过 1000℃温度的合金钢，金属丝网的孔径范围为 5 目~100 目。

所述的载体涂层由氧化铝、氧化硅、氧化钛中的一种或几种物质组成，载体涂层可以是一层也可以是本发明的目的就是为了克服上述现有技术存在的缺陷而提供一种绿色尼龙聚丁内酰胺的制备方法。

本发明的目的可以通过以下技术方案来实现：一种绿色尼龙聚丁内酰胺的制备方法，其特征在于，该方法是将生物基原料γ-氨基丁酸在减压高温条件下熔融分解并纯化得到丁内酰胺，然后再经减压聚合得到绿色尼龙聚丁内酰胺。

所述的方法具体包括以下步骤：

（1）高温熔融：γ-氨基丁酸在氮气氛围，搅拌，然后在 200-225℃的高温条件下充分熔融，得到含少量水分的微黄色油状液体丁内酰胺；

（2）真空纯化：将制备好的含少量水分的微黄色油状液体丁内酰胺置于 70℃的真空干燥箱中，使水分蒸发后得到纯化的微黄色油状液体丁内酰胺；

（3）减压聚合：将催化剂加入到纯化后的丁内酰胺中，通氮气除去反应器中的空气，油浴加热至 50℃，搅拌连续反应，直至催化剂与丁内酰胺反应完全，然后再加入引发剂，保持聚合条件不变，继续反应 8~15h，后加入甲酸，对聚合物进行封端，最后将反应产物经水和丙酮清洗后干燥，得白色固体产品尼龙 4。

所述的γ-氨基丁酸是由生物质原料通过发酵转化，再经谷氨酸脱羧酶进行酶转化并提取纯化得到的。可参照专利 ZL201010522612.9 公开的方法制得γ-氨基丁酸。

整个反应过程都是在氮气速率为 3-5ml/min 的条件下进行的。

所述的减压聚合过程中，丁内酰胺、催化剂、引发剂的质量比为 1:(0.25-0.375):(0.5-0.75)。

所述的催化剂为钠、氢氧化钠或氢氧化钾。

所述的引发剂为苯甲酰氯或癸二酰氯。

所述的聚合反应结束后还可以加入甲酸封端。

步骤（2）所得的中间产物丁内酰胺的纯度高于 99.6%。

步骤（3）所得白色固体产品尼龙 4 的分子量在 1 万以上。

与现有技术相比，本发明的合成原料是通过生物方法合成的，来源广泛，降低了反应成本，而且整个反应过程的条件简单，合成步骤简化，易于实现从实验室向工业化大规模生产的转化。本发明采用γ-氨基丁酸为原料，通过高温熔融法制得丁内酰胺中间产物，由于γ-氨基丁酸为小叶状结晶（甲醇-乙醚）、针状结晶（水-乙醇），熔点 202℃（在快速加热下分解）。在 25℃时解离常数 Ka3.7×10-11, Kb1.7×10-10。易溶于水，微溶于热乙醇，不溶于其他有机溶剂。在熔点温度以上分解形成吡咯烷酮和水。外观：白色结晶或结晶性粉末。采用熔融法能够省去后期处理溶剂以及催化剂的步骤。同专利 ZL201010522612.9 相比，该方法合成的高分子分子量大，合成条件易于实现。真空纯化的目的是为了避免与空气中氧气的接触得到纯度更高的丁内酰胺。该催化剂是以阳离子开环的方法打开聚合反应。

附图说明

图 1 为γ-氨基丁酸的红外谱图；

图 2 为实施例 1 中得到的丁内酰胺的红外谱图；

图 3 为实施例 1 中得到的丁内酰胺的核磁共振谱图；

图 4 为实施例 2 中得到的尼龙 4 的红外谱图；

图 5 为实施例 2 中得到的尼龙 4 的 X 射线衍射谱图；

图 6 为实施例 2 中得到的尼龙 4 的核磁共振谱图；

图 7 为实施例 5 中得到的尼龙 4 的核磁共振谱图。

具体实施方式

下面结合附图和具体实施例对本发明进行详细说明。

实施例 1

（1）高温熔融：取 80g 的γ-氨基丁酸于 500ml 的三口烧瓶中，使γ-氨基丁酸尽可能的均匀铺展，紧挨烧瓶内壁，丢入磁力搅拌子后架入磁力搅拌油浴锅中。三口烧瓶分别连接氮气罐、分水管与冷凝设备和温度计，并调节氮气速率为 3ml/min。首先设置加热温度为 190℃，观察γ-氨基丁酸的熔融情况，升至 190℃后保温二十分钟，然后每隔 10 分钟温度上调 5℃，直至 225℃后，再使反应进行 1 小时，关闭加热电源，待其自然冷却。将得到的液体置于玻璃仪器中，放置待用。

（2）真空纯化：将制备好的液体置于 70℃的真空干燥箱中，使水分蒸发 24 小时后，得到纯化的微黄色油状液体约为 50g，即丁内酰胺。γ-氨基丁酸的红外谱图如图 1 所示，制得的丁内酰胺的红外谱图和核磁共振谱图如图 2-3 所示，可以看出图 1 在 750cm^{-1}、1250cm^{-1} 和 1500cm^{-1} 的特征峰说明了该物质为γ-氨基丁酸；图 2 在 720cm^{-1}、1280cm^{-1} 和 1600cm^{-1} 的特征峰说明了该物质为γ-丁内酰胺；图 3 在 2.2、2.35、3.4 处的特征峰说明了该物质为γ-丁内酰胺。

（3）减压聚合：取 20g 的丁内酰胺和 5g 的钠置于 500ml 的四口烧瓶中，丢入磁力搅拌子后架入磁力搅拌油浴锅中，四口烧瓶分别连接氮气罐，冷凝设备、恒压漏斗和温度计，并调节氮气速率为 3ml/min。设置油浴温度为 50℃，在搅拌下反应 3h 后，再加入 10g 的苯甲酰氯，保持聚合条件不变，继续反应 8h 后加入 120ml 的甲酸，对聚合物进行封端，然后用体积比为 1：1 的水和丙

酮的混合物清洗反应产物 3 次，洗去未反应的单体，再经干燥后，得白色固体产品尼龙 4，称重约 10g。

实施例 2

（1）高温熔融：取 100g 的γ-氨基丁酸于 500ml 的三口烧瓶中，使γ-氨基丁酸尽可能的均匀铺展，紧挨烧瓶内壁，丢入磁力搅拌子后架入磁力搅拌油浴锅中。三口烧瓶分别连接氮气罐、分水管与冷凝设备和温度计，并调节氮气速率为 5ml/min。设置加热温度为 220℃， 使反应进行 2-3 小时，直至分水管中的水量不再增加，关闭加热电源，待其自然冷却。将得到的液体置于玻璃仪器中，放置待用。

（2）真空纯化：将制备好的液体置于 70℃的真空干燥箱中，使水分蒸发 36 小时后，得到纯化的微黄色油状液体约 65g，即丁内酰胺。

（3） 减压聚合：取 30g 的丁内酰胺和 7.5g 的氢氧化钾置于 500ml 的三口烧瓶中，丢入磁力搅拌子后架入磁力搅拌油浴锅中，三口烧瓶分别连接冷凝设备、恒压漏斗和真空蒸馏装置，并调节氮气速率为 5ml/min。设置油浴温度为 50℃，在搅拌下反应 5h 后，再加入 15g 的癸二酰氯，保持聚合条件不变，继续反应 10h 后，关闭加热电源，自然冷却后，用体积比为 1：1 的水和丙酮的混合物清洗反应产物 3 次，洗去未反应的单体，再经干燥后，得白色固体产品尼龙 4，称重约 15g。

取聚合得到的尼龙 4 固体 10g，在氮气氛围下进行二步固态缩聚提高分子量，由粘度法测得，尼龙 4 的分子量有显著性的提高。所得尼龙 4 的红外谱图、X 射线衍射谱图和核磁共振谱图如图 4-6 所示，可以看出图 4 在 730cm^{-1}、1000cm^{-1} 和 1580cm^{-1} 的特征峰说明了该物质为尼龙 4；图 3 在 13、17、27、29、31、42、44、52 的特征峰说明了该物质为尼龙 4；图 6 在 2.2、2.35、3.4 处的特征峰说明了该物质为尼龙 4。

实施例 3

取实施例 2 中真空纯化过程得到的丁内酰胺 30g 于 500ml 的三口烧瓶中，加入 10g 的氢氧化钾，架入温度为 50℃的磁力搅拌油浴锅中，三口烧瓶分别连接冷凝设备、恒压漏斗和真空蒸馏装置，并调节氮气速率为 5ml/min，搅拌下连续反应，直到氢氧化钾与丁内酰胺反应完全后，再加入 22g 的苯甲酰氯，保

持聚合条件不变，继续反应 15h 后，关闭加热电源，自然冷却后，用体积比为 1：1 的水和甲醇的混合物清洗反应产物 2 次，再用大量的丙酮清洗 2 次，洗去未反应的单体，最后经干燥后，得白色固体产品尼龙 4，称重约 15g。

实施例 4

（1）取 5.2g 的γ-氨基丁酸溶于 250ml 的甲苯中，再加入 15g 的 Al2O3，整个反应于 500ml 的三口烧瓶中，使用电磁炉加热至 80℃，回流反应 8h。反应结束后，将整个玻璃仪器冷却至室温，过滤催化剂等，将过滤得到的产物用体积比 1:1 的甲苯氯仿混合溶剂清洗，最后旋转蒸发除溶剂，得到黄色油状液体丁内酰胺。

（2）减压聚合：取 20g 的丁内酰胺和 5g 的钠置于 500ml 的四口烧瓶中，丢入磁力搅拌子后架入磁力搅拌油浴锅中，四口烧瓶分别连接氮气罐，冷凝设备、恒压漏斗和温度计，并调节氮气速率为 3ml/min。设置油浴温度为 70℃，在搅拌下反应 6h 后，再加入 10g 的苯甲酰氯，保持聚合条件不变，继续反应 10h 后加入 120ml 的甲酸，对聚合物进行封端，然后用体积比为 1：1 的水和丙酮的混合物清洗反应产物 3 次，洗去未反应的单体，再经干燥后，得白色固体产品尼龙 4，称重约 8g。

实施例 5

取 50g 化学法制得的丁内酰胺和 13g 的钠，将其至于四口烧瓶中，丢入磁力搅拌子后架入磁力搅拌油浴锅中，四口烧瓶分别连接氮气罐，冷凝设备、恒压漏斗和温度计，并调节氮气速率为 4ml/min。设置油浴温度为 50℃，在搅拌下反应 3h 后，再加入 26g 的苯甲酰氯并将其溶于四氢呋喃，保持聚合条件不变，继续反应 15h 后加入 120ml 的甲酸，对聚合物进行封端，然后用体积比为 1：1 的水和丙酮的混合物清洗反应产物 3 次，洗去未反应的单体，再经干燥后，得白色固体产品尼龙 4，称重约 28g。所得尼龙 4 的核磁共振谱图如图 7 所示，可以看出图 7 在 2.2、2.35、3.4 处的特征峰说明了该物质为尼龙 4。

权 利 要 求

1. 一种绿色尼龙聚丁内酰胺的制备方法，其特征在于，该方法是将生物基原料γ-氨基丁酸在减压高温条件下熔融分解并纯化得到丁内酰胺，然后再经减压聚合得到绿色尼龙聚丁内酰胺。

2. 根据权利要求 1 所述的一种绿色尼龙聚丁内酰胺的制备方法，其特征在于，所述的方法具体包括以下步骤：

（1）高温熔融：γ-氨基丁酸在氮气氛围，搅拌，然后在 200-225℃的高温条件下充分熔融，得到含少量水分的微黄色油状液体丁内酰胺；

（2）真空纯化：将制备好的含少量水分的微黄色油状液体丁内酰胺置于 70℃的真空干燥箱中，使水分蒸发后得到纯化的微黄色油状液体丁内酰胺；

（3）减压聚合：将催化剂加入到纯化后的丁内酰胺中，通氮气除去反应器中的空气，油浴加热至 50℃，搅拌连续反应，直至催化剂与丁内酰胺反应完全，然后再加入引发剂，保持聚合条件不变，继续反应 8~15h，最后将反应产物经水和丙酮清洗后干燥，得白色固体产品尼龙 4。

3. 根据权利要求 2 所述的一种绿色尼龙聚丁内酰胺的制备方法，其特征在于，所述的γ-氨基丁酸是由生物质原料通过发酵转化，再经谷氨酸脱羧酶进行酶转化并提取纯化得到的。

4. 根据权利要求 2 所述的一种绿色尼龙聚丁内酰胺的制备方法，其特征在于，整个反应过程都是在氮气速率为 3-5ml/min 的条件下进行的。

5. 根据权利要求 2 所述的一种绿色尼龙聚丁内酰胺的制备方法，其特征在于，所述的减压聚合过程中，丁内酰胺、催化剂、引发剂的质量比为 1:(0.25-0.375):(0.5-0.75)。

6. 根据权利要求 2 所述的一种绿色尼龙聚丁内酰胺的制备方法，其特征在于，所述的催化剂为钠、氢氧化钠或氢氧化钾。

7. 根据权利要求 2 所述的一种绿色尼龙聚丁内酰胺的制备方法，其特征在于，所述的引发剂为苯甲酰氯或癸二酰氯。

8. 根据权利要求 2 所述的一种绿色尼龙聚丁内酰胺的制备方法，其特征在

于，所述的聚合反应结束后加入甲酸封端。

9. 根据权利要求 2 所述的一种绿色尼龙聚丁内酰胺的制备方法，其特征在于，步骤（2）所得的中间产物丁内酰胺的纯度高于 99.6%。

10. 根据权利要求 2 所述的一种绿色尼龙聚丁内酰胺的制备方法，其特征在于，步骤（3）所得白色固体产品尼龙 4 的分子量在 1 万以上。

附 图

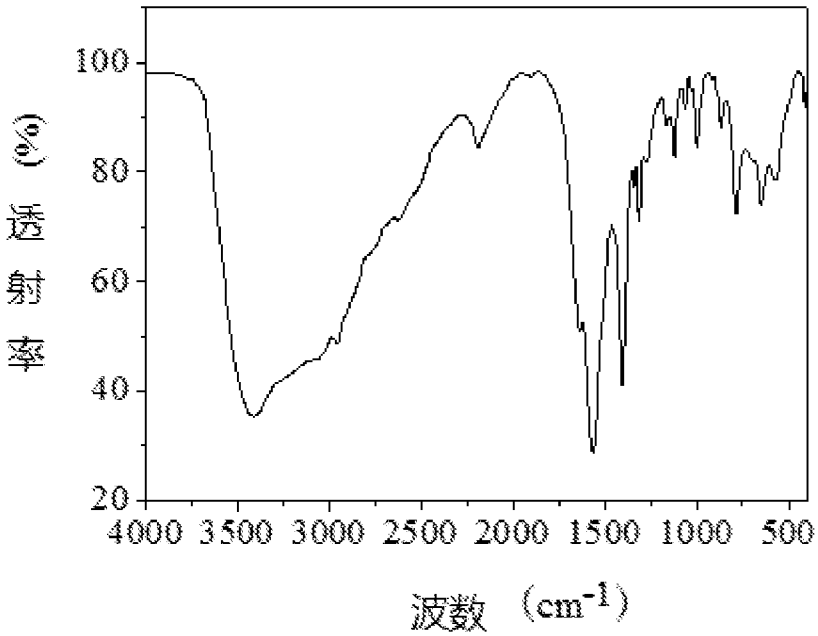

100
80
60
40
20
透射率 (%)
4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500
波数 (cm-1)

图 1

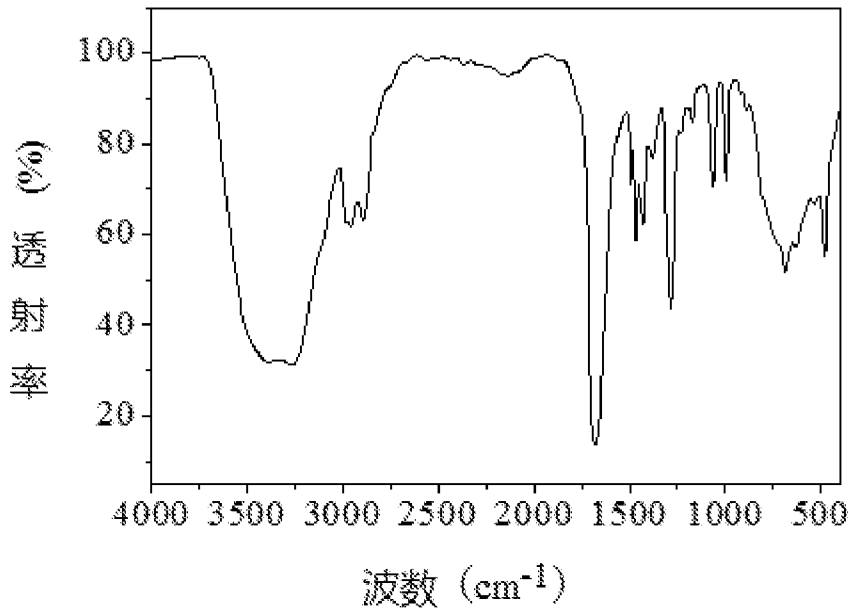

100
80
60
40
20
透射率 (%)
4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500
波数 (cm-1)

图 2

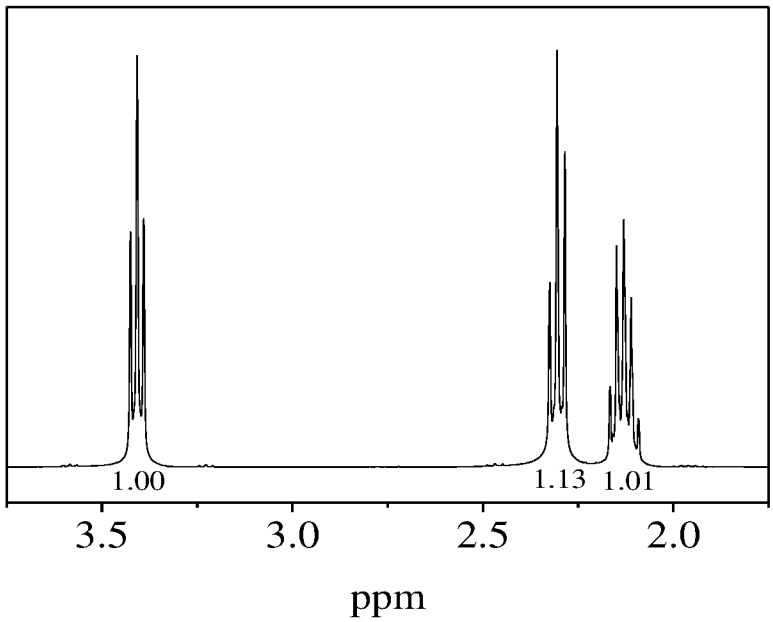

1.00
1.13
1.01
3.5
3.0
2.5
2.0
ppm

图 3

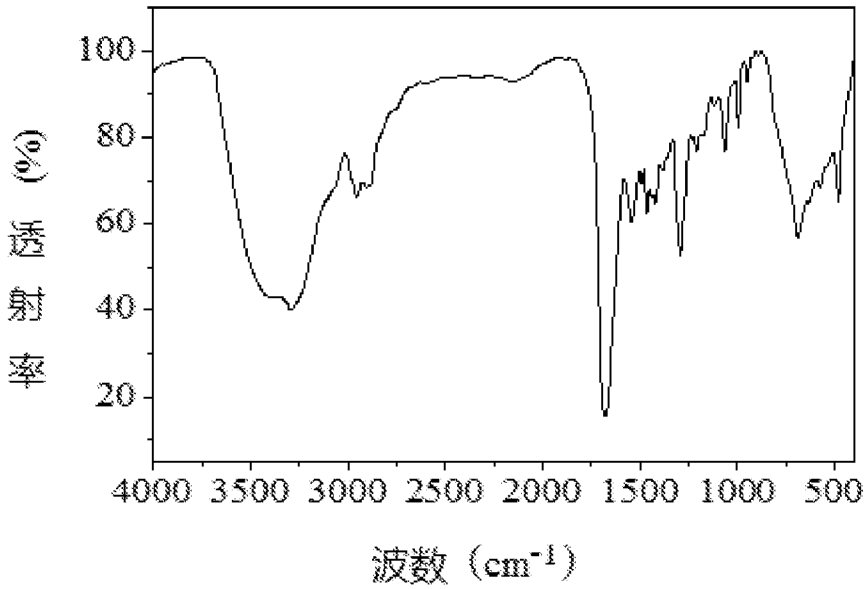

100
80
60
40
20
透射率 (%)
4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500
波数 (cm-1)

图 4

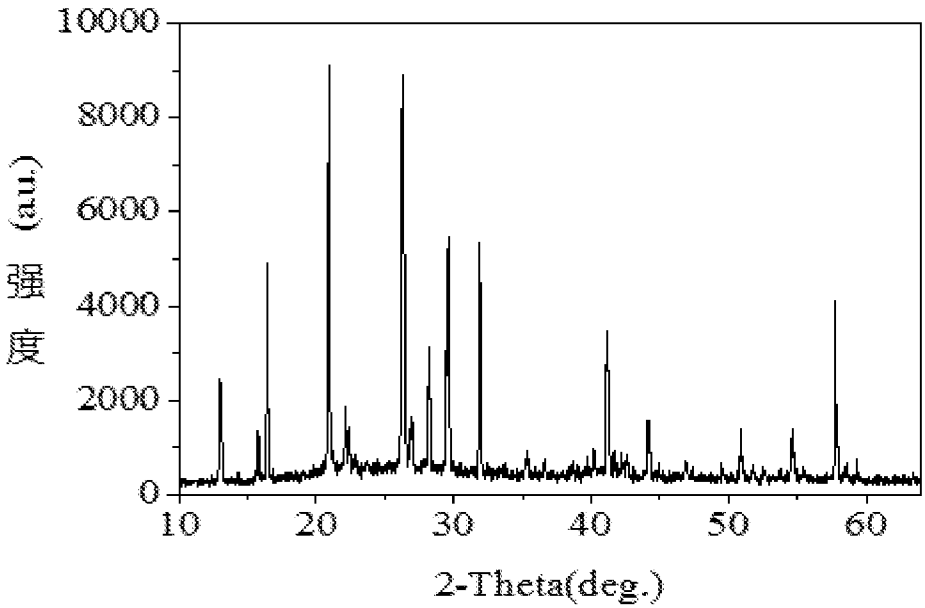

10000
8000
6000
4000
2000
0
强度 (a.u.)
10
20
30
40
50
60
2-Theta(deg.)

图 5

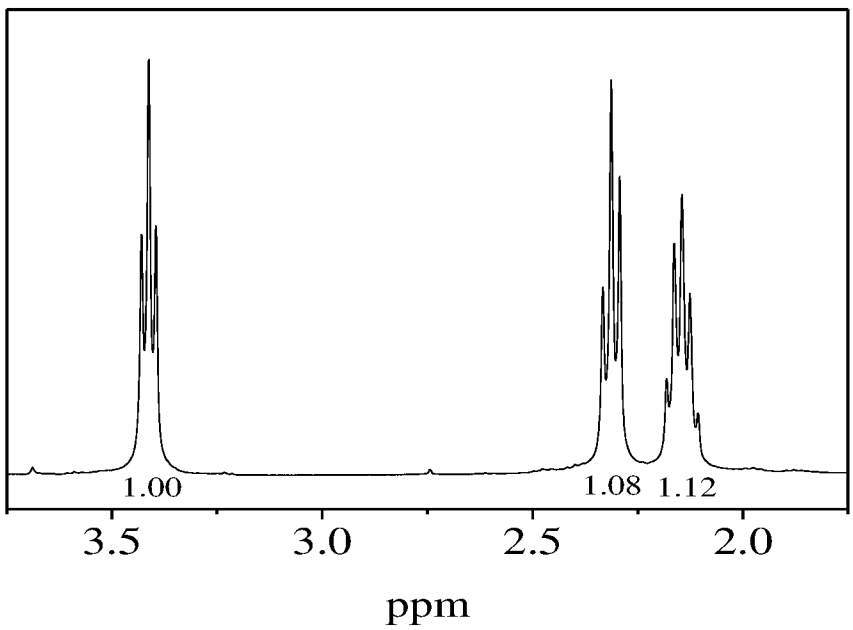

1.00
1.08
1.12
3.5
3.0
2.5
2.0
ppm

图 6

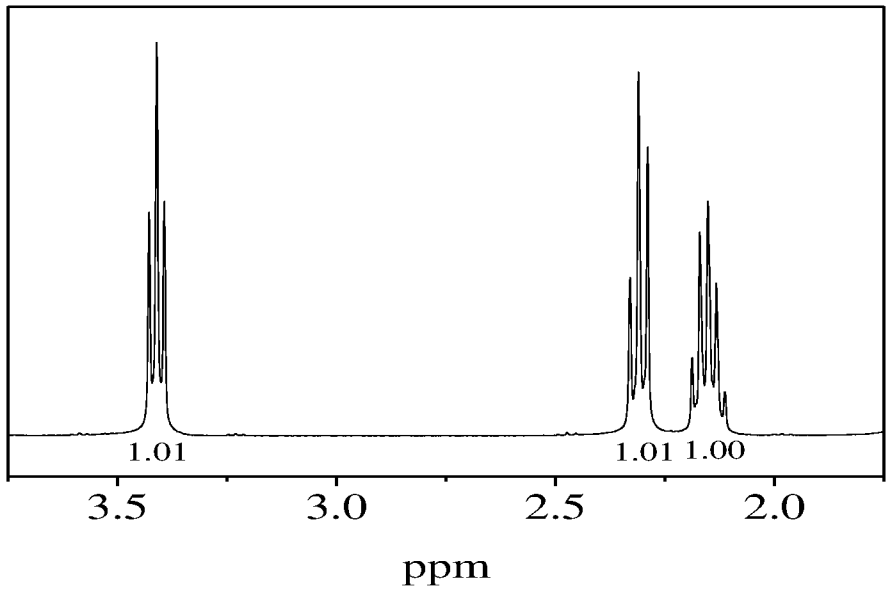


图 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2015/083914

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 69/16 (2006.01) i; C08G 69/24 (2006.01) i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G 69/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; CNTXT; VEN; CNKI: +butyrolactam, +pyrrolidone, +aminobutyric+, polyamide, nylon

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	CN 104558589A (EAST CHINA SCIENTICE & TECHNOLOGY UNIVERSITY) 29 April 2015 (29.04.2015) claims 1-10	1-10
Y	KR 20090128767 A (KOREA RES INST CHEM TECH) 16 December 2009 (16.12.2009) description, paragraphs [0036]-[0062]	1-10
Y	JP 2009159840 A (DOKURITSU GYOSEI HOJIN SANGYO GIJUTSU SO) 23 July 2009 (23.07.2009) claims 1-11	1-10
Y	JP 2011211993 A (DOKURITSU GYOSEI HOJIN SANGYO GIJUTSU SO) 27 October 2011 (27.10.2011) claims 1-9	1-10
Y	JP 2012214496 A (DOKURITSU GYOSEI HOJIN SANGYO GIJUTSU SO) 08 November 2012 (08.11.2012) claims 1-6	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 September 2015	23 September 2015
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer WU, Jingao Telephone No. (86-10) 62084414

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2015/083914

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 20110123136 A (HYUNDAI MOTOR CO., LTD.) 14 November 2011 (14.11.2011) the whole document	1-10
A	CN 101974151 A (EAST CHINA SCI & TECHNOLOGY UNIVERSITY) 16 February 2011 (16.02.2011) the whole document	1-10
A	CN 101945997 A (BASF SE) 12 January 2011 (12.01.2011) claim 27	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2015/083914

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104558589 A	29 April 2015	None	
KR 20090128767 A	16 December 2009	KR 100986158 B1	07 October 2010
JP 2009159840 A	23 July 2009	None	
JP 2011211993 A	27 October 2011	None	
JP 2012214496 A	08 November 2012	None	
KR 20110123136 A	14 November 2011	None	
CN 101974151 A	16 February 2011	CN 101974151 B	27 February 2013
CN 101945997 A	12 January 2011	JP 2015119707 A	02 July 2015
		EP 2247724 A1	10 November 2010
		US 8771998 B2	08 July 2014
		JP 2011512144 A	21 April 2011
		US 2010324258 A1	23 December 2010
		WO 2009103547 A1	27 August 2009
		CN 101945997 B	03 December 2014
		CN 104357431 A	18 February 2015
		US 2014256005 A1	11 September 2014
		KR 20110004368 A	13 January 2011

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2015/083914

A. 主题的分类

C08G 69/16(2006.01)i; C08G 69/24(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C08G 69/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用）)

CNABS;CNTXT;VEN;CNKI:氨基丁酸，丁内酰胺，吡咯烷酮，聚酰胺，尼龙，+butyrolactam，+pyrrolidone，+aminobutyric+，polyamide，nylon

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
P，X	CN 104558589 A (华东理工大学) 2015年 4月 29日 (2015-04-29) 权利要求1-10	1-10
Y	KR 20090128767 A (KOREA RES INST CHEM TECH) 2009年 12月 16日 (2009-12-16) 说明书第36-62段	1-10
Y	JP 2009159840 A (DOKURITSU GYOSEI HOJIN SANGYO GIJUTSU SO) 2009年 7月 23日 (2009-07-23) 权利要求1-11	1-10
Y	JP 2011211993 A (DOKURITSU GYOSEI HOJIN SANGYO GIJUTSU SO) 2011年 10月 27日 (2011-10-27) 权利要求1-9	1-10
Y	JP 2012214496 A (DOKURITSU GYOSEI HOJIN SANGYO GIJUTSU SO) 2012年 11月 8日 (2012-11-08) 权利要求1-6	1-10
A	KR 20110123136 A (HYUNDAI MOTOR CO LTD) 2011年 11月 14日 (2011-11-14) 全文	1-10

☑ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

"X" 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

"Y" 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

"&" 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2015年 9月 10日	2015年 9月 23日

ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 中国 传真号 (86-10)62019451	吴进高 电话号码 (86-10)62084414

表 PCT/ISA/210 (第2页) (2009年7月)

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 101974151 A (华东理工大学) 2011年 2月 16日 (2011 - 02 - 16) 全文	1-10
A	CN 101945997 A (巴斯夫欧洲公司) 2011年 1月 12日 (2011 - 01 - 12) 权利要求27	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2015/083914

检索报告引用的专利文件			公布日（年/月/日）	同族专利			公布日（年/月/日）
CN	104558589	A	2015年 4月 29日	无			
KR	20090128767	A	2009年 12月 16日	KR	100986158	B1	2010年 10月 7日
JP	2009159840	A	2009年 7月 23日	无			
JP	2011211993	A	2011年 10月 27日	无			
JP	2012214496	A	2012年 11月 8日	无			
KR	20110123136	A	2011年 11月 14日	无			
CN	101974151	A	2011年 2月 16日	CN	101974151	B	2013年 2月 27日
CN	101945997	A	2011年 1月 12日	JP	2015119707	A	2015年 7月 2日
				EP	2247724	A1	2010年 11月 10日
				US	8771998	B2	2014年 7月 8日
				JP	2011512144	A	2011年 4月 21日
				US	2010324258	A1	2010年 12月 23日
				WO	2009103547	A1	2009年 8月 27日
				CN	101945997	B	2014年 12月 3日
				CN	104357431	A	2015年 2月 18日
				US	2014256005	A1	2014年 9月 11日
				KR	20110004368	A	2011年 1月 13日