

修正  
 88年12月7日  
 案號：88本01645  
 補充

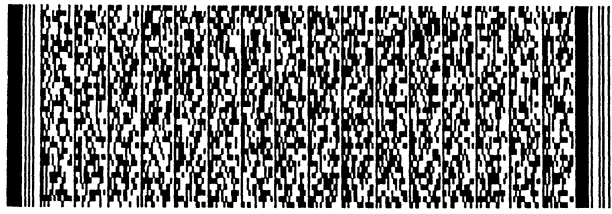
申請日期：88.2.3  
 類別：C08G 69/00

(以上各欄由本局填註)

公告發明專利說明書

500742

一、發明名稱	中文	製備聚醯胺之方法
	英文	PROCESS FOR PRODUCING POLYAMIDES
二、發明人	姓名 (中文)	1. 瑞夫 莫沙德特 2. 法克 希德史布蘭德特 3. 蓋特 皮柏 4. 伊柏哈德 法奇斯
	姓名 (英文)	1. RALF MOHRSLADT 2. VOLKER HILDEBRANDT 3. GUNTER PIPPER 4. EBERHARD FUCHS
	國籍	1. 德國 2. 德國 3. 德國 4. 德國
	住、居所	1. 德國史威茲根市史特那利街5號 2. 德國曼翰市艾姆 布朗尼卡頓街23號 3. 德國貝德 德克翰市沙蘭根索爾路10號 4. 德國富蘭肯索爾市班雪莫 林街5C號
三、申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 德商巴地斯顏料化工廠
	姓名 (名稱) (英文)	1. BASF AKTIENGESELLSCHAFT
	國籍	1. 德國
	住、居所 (事務所)	1. 德國來恩河勞域沙芬市
	代表人姓名 (中文)	1. 安德瑞斯·拜伯拜奇 2. 維拉·史塔克
代表人姓名 (英文)	1. ANDREAS BIEBERBACH 2. VERA STARK	



本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

德國 DE

1998/02/26 19808190.1

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



## 五、發明說明 (1)

本發明係關於一種在作為多相催化劑之金屬氧化物存在下，經由內醯胺之聚合反應來製備聚醯胺的方法。

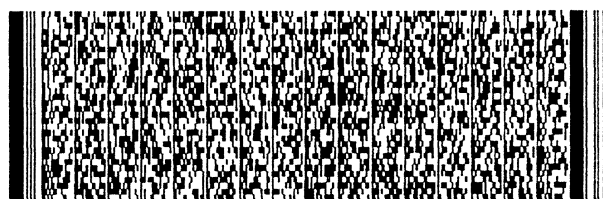
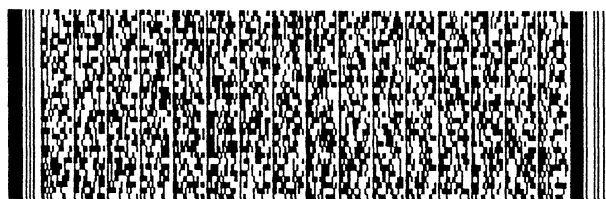
本水解聚合反應方法是由內醯胺製備聚醯胺之重要方法中的一種。已知酸性催化劑能加速內醯胺之聚合反應。

舉例而言，在己內醯胺之水解聚合反應中，基於調節鏈長之目的而使用單與二官能基酸有其優點：和以鹼調節之聚醯胺相比較，其可改善空時產量(space-time yield)。EP-A 0 462 476 提及在耐綸-6 製備中使用二羧酸。然而，酸性化合物如對苯二甲酸、己二酸或間苯二甲酸，會與所得聚合物鏈之胺端基發生反應，因而對能夠縮合之端基數及縮合聚合反應之速率有決定性的影響。因此當在熔融物及在固相中縮合時，所能使用之反應性酸性調節劑的量即會受所需最終分子量與所要求之空時產量所限制。

酸性且能夠縮合之調節劑不僅降低聚合反應之空時產量，同時還降低胺端基數，因此有損聚醯胺，尤其是耐綸纖維的染色性質，因為胺端基在許多應用中，對於將染料結合至聚合物上扮演主要的角色。

GB-B 1 148 508 提出將酸性鹽類，例如： $\text{TiCl}_2$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{SiCl}_4$  及  $\text{FeCl}_3$  添加至反應混合物中，以加速水解聚合反應方法。

DE-C 2 554 788 提到使用細分割形式之  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CrO}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{CuO}_2$ 、 $\text{CoO}_3$ 、 $\text{MoO}_3$  及  $\text{WO}_3$  等金屬氧化物當作催化劑，視情況在另外的離子化輻射效應下。催化劑之用量為 0.1 至 50 重量%，其係與聚合物熔融物一同自反應器中排



## 五、發明說明 (2)

放出來，並且殘留在聚合物中。使用上述鹽類和金屬氧化物的缺點是依催化劑的種類而定。比如，最終產物可能會變色，或者聚合物之機械及流變性質可能會嚴重惡化。亦已知當在極低催化劑或填充物濃度時，聚合物性質輪廓的惡化在紡織應用中會變得很顯著。

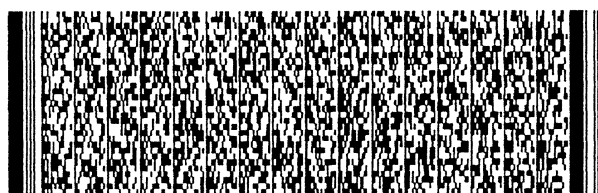
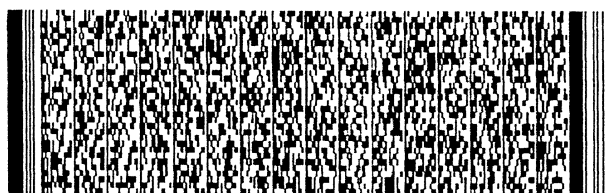
DD 280 766 提出使用由碳酸鈣、硫酸鋇和 $TiO_2$ 所組成之催化劑系統，其上塗覆一層矽凝膠酯類混合物，以預防最終產物之變色。在這個情況中，催化劑同樣會以2至10重量%的量殘留在產物中，再次於特定之紡織應用中，對加工及產物性質有不利的影響。

此外，對於上述催化劑及包含金屬氧化物且殘留在最終產物之催化劑混合物而言，必須假設其有相當顯著的光和熱不穩定性，因為已知未塗覆之反應性金屬氧化物具有顯著的光催化效應，因而加速聚合物的降解作用。

本發明之一目的為提供一種由內醯胺製備聚醯胺之方法，具有改善的空時產量及改善的聚合反應經濟效益，卻沒有上述會產生不利影響的產物和加工性質。

我們已發現本目的可根據本發明，在當作多相催化劑之金屬氧化物存在下，經由內醯胺之聚合反應製備聚醯胺的方法來達到，該方法包括金屬氧化物係以能夠從反應混合物中藉機械除去的形式使用，並且在聚合反應期間或完成時自反應混合物中除去。催化劑可以顆粒、壓製物、固定床、或塗覆催化劑之填充單元或內容物的形式使用。

在聚合反應中使用金屬氧化物或金屬氧化物混合物當作



## 五、發明說明 (3)

固定床催化劑，和無固定床催化劑存在的聚合反應相比，其可大幅加速分子量的累積，於是聚合反應可方便在低溫和低水含量下進行。

反應混合物係在達到所需最終黏度之前或之後和催化劑物質分離。

根據本發明製備聚醯胺，所有已知單體可在本發明催化劑存在下聚合。在本發明方法之較佳具體實例中，所使用之起始單體為  $\epsilon$ -己內醯胺。下文中"己內醯胺"係指" $\epsilon$ -己內醯胺"。

可使用已知的金屬氧化物作為多相催化劑，例如氧化鋯、氧化鋁、氧化鎂、氧化鈣、氧化釧，較佳為二氧化鈦，以及  $\beta$ -沸石和矽酸鹽薄片。特佳者為銳鈦礦形式之二氧化鈦。二氧化鈦中，較佳至少有70重量%，特佳至少90重量%為銳鈦礦形式，尤其基本上完全是銳鈦礦形式最佳。已發現矽凝膠、沸石及經摻雜金屬氧化物(所使用之摻雜物例子有鈉、銅和氟化物)，可在所敘述反應物的反應中提供相當程度的改善。適合之催化劑中，特別值得注意的是：它們都是布忍斯特酸。根據本發明，多相催化劑具有能夠藉機械，例如利用篩網或過濾器，將聚合物熔融物和催化劑分離的巨觀形式。本發明建議使用壓製物或顆粒形式，或當作填充單元塗層的催化劑。

在其他具體實例中，內醯胺係在上述多相催化劑存在下，與均勻溶解之酸性共催化劑，或不同催化活性化合物之混合物進行反應。所使用之共催化劑較佳係選自：有機

## 五、發明說明 (4)

一元和二元羧酸、無機酸、其鹽類或其混合物之酸性催化劑，例如上述之羧酸、對苯二甲酸、己二酸、丙酸和間苯二甲酸；或含氧化合物，尤其是磷酸、亞磷酸、此磷酸、其鹼金屬和鹼土金屬鹽類及銨鹽；或含氧硫化合物，尤其是硫酸和亞硫酸。

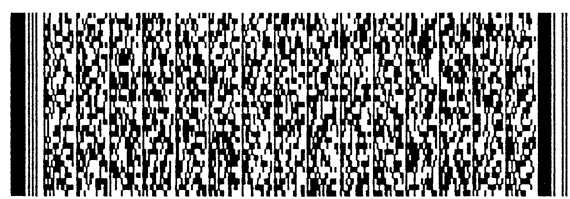
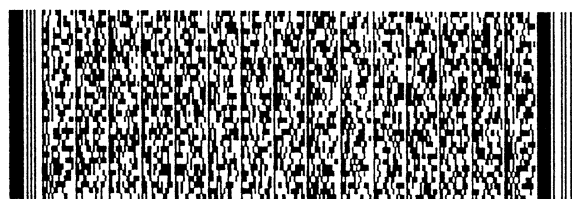
本發明之方法為批次操作或較佳為連續操作。單體與所需共單體、鏈調節劑及催化劑等，較佳在加熱至反應溫度之前，先在聚合反應器中熔化及混合，或是在送入反應器之前，先在分離製備容器中熔化和混合。起始混合物之水含量係在0至20重量%的範圍內，較佳在0至小於10重量%的範圍內，特佳是在0.005至1重量%的範圍內。

根據本發明進行本方法之方式的特徵為：溫度-時間和壓力-時間輪廓係依所使用之反應物和催化劑而定。隨壓力、溫度不同的時間則和反應進度、所需分子量分佈、或最終產物黏度、以及欲從反應混合物除去之水量有直接關係。

如果反應混合物連續通過具有各別不同加工參數(壓力、溫度和滯留時間)設定的許多加工相(phases)或階段，則可改善分子量的累積。在各相當中及各相之間的壓力和溫度的時間進程並不一定是常數或不連續，反而可分別做單調和連續地改變。

## 兩相方法

最好，聚合反應係以至少兩相或階段來進行，第一階段係在高壓下進行，其中反應混合物(多相催化劑除外)係以



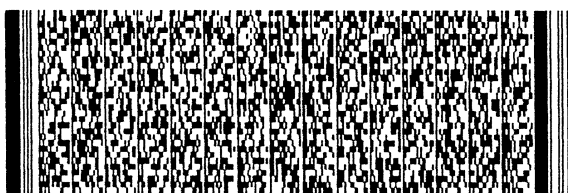
## 五、發明說明 (5)

單一液相存在，而最後階段較佳係在 $0.01$ 至 $10 \times 10^5$  帕的壓力範圍內進行，是為二次縮合反應，而多相催化劑可存在於任一階段或兩階段都存在。在此情況下，加熱至所需反應溫度之後，反應混合物係在第一相中於高壓下反應，而在第二相中則是於低壓下反應。低壓相可確保除去所生成之縮合產物。所有的相可技術性在單一反應器中履行。如果反應混合物在固定床催化劑存在下的反應，僅在一種生產相中進行，則空間分離的相也很適合。

如果要將生產相分離，金屬氧化物催化劑較佳係用於第一生產相，因為反應混合物在第一相期間有相當低的黏度，使得所得預聚物熔融物可更有效地和催化劑分離。在此情況下，已轉換之反應混合物和固定床催化劑之必要分離，係經由例如將反應混合物轉移至不含固定床催化劑的第二反應器中來進行。本具體實例的優點為反應物和催化劑表面有良好的接觸。

在其他步驟中，在一個密閉反應器中，反應混合物係存在於第一生產相中，當作一種氣-液兩相系統。所存在之氣體體積不得改變，所以分子量累積係受聚合物熔融物之既定水含量及氣體體積所限制。接續相，尤其是產物之二次縮合反應，較佳係經由將反應混合物和固定床催化劑分離來進行，例如將中間物轉移至不含催化劑之反應器體積中。

經由內醯胺和小於1重量%之水在催化劑存在下聚合，可在聚醯胺製備中得到高分子量。在此情況下，最好還是在



## 五、發明說明 (6)

低壓下二次縮合至所需最終黏度之前，將預聚物熔融物與固定床催化劑分離。在一種使用極少水來製備聚醯胺之較佳方法中，聚合反應之第一相係在密閉系統中於高壓下進行，其中反應混合物係以單一液相或是氣-液兩相系統存在，亦即，未除去縮合產物，而且接續相在低壓下\*以便二次縮合反應。

如果反應混合物係在固定床催化劑存在下進行，則混合物之整體溫度較佳在190至300°C的範圍內，更佳在220至290°C的範圍內，特佳在230至280°C的範圍內。在此所限制之低溫亦視聚合反應的程度和熔融物的水含量而定，因為要絕對避免液-固相的轉變。當未使用固定床催化劑時，整體溫度較佳在220至350°C之範圍內，更佳在240至290°C的範圍內，特佳在260至280°C之範圍內。

所使用之反應容器填充方式為：使反應溶液之所有體積單元所能利用之催化劑表面積最大化。若需要，可將反應混合物循環以改善反應物在催化劑表面的交換。

如下文之實例所示，即使沒有二次縮合反應，亦即只利用一種生產相，亦可在密閉反應系統中達到足以為許多應用所需之黏度。

## 三相方法

在其他較佳具體實例中，反應混合物係在三相中反應。第一高壓相，其中反應物係以單一液體相存在，接著是在一個開放反應器中的兩相高壓相，其能夠除去縮合產物。最後，在第三低壓相中，經由二次縮合反應及有效除去水



## 五、發明說明 (7)

來完成所需聚合反應程度。

以上所說明之所有生產相可在單一反應器中履行，在本具體實例中亦然。最好，將欲在低壓二次縮合之反應混合物轉移至不含催化劑之反應體積中，藉機械除去催化劑，例如利用過濾器、格柵及/或篩網。

最後，在多相生產方法之二次縮合反應相，將反應混合物，或更精確地說，將預聚物熔融物在 $0.01$ 至 $10 \times 10^5$ 帕，特佳在 $10$ 至 $300 \times 10^3$ 帕的壓力範圍內二次縮合。若需要，可讓一種惰性氣體通過產物混合物上方。然後由如此起始之二次縮合反應相期間來決定所生成聚醯胺熔融物的聚合程度，而且視反應混合物之水含量而定，其範圍係從 $0$ 至 $10$ 小時。極高黏度之聚醯胺可能需要多於 $10$ 小時的二次縮合反應時間。

在催化劑存在下進行二次縮合反應是可行的。在二次縮合反應相之前將催化劑和反應混合物分離，能增加催化劑正常運轉的時間。因此，最好反應混合物(在減壓至低壓前)係經由篩網、格柵及/或過濾器而轉移至一個不含催化劑的反應器中，其過濾限制為 $20$ 微米，以便留住催化劑，如此可將其自反應混合物中分離出來。

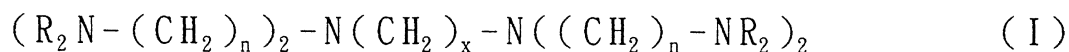
作為本發明方法的一部份，亦可能進行鏈伸長或支化或其混合。基於此目的，將已知用來支化或鏈伸長聚合物之物質添加至反應混合物中。該物質可添加至起始混合物和已經二次縮合之反應混合物兩者中。可用之物質有：當作支化劑或交聯劑之三官能基胺或羧酸。適合之至少三官能



## 五、發明說明 (8)

基胺或羧酸的例子係說明於EP-A-0 345 648中。至少三官能基胺具有至少三種胺基，其能夠和羧酸基反應。它們較佳不具有任何羧酸基團。至少三官能基羧酸具有至少三種羧酸基，其能夠和胺反應，且其亦可以其衍生物如酯類形式存在。羧酸較佳不含任何能夠和羧酸基反應之胺基。適合之羧酸例子有均苯三甲酸，三聚化脂肪酸，其能夠從例如油酸製備且可具有50至60個碳原子，萘多羧酸如萘-1,3,5,7-四羧酸。羧酸較佳係定義為有機化合物而非高分子化合物。

具至少3胺基之胺例子有氮川三烷基胺、尤其是氮川三乙基胺；二烷撐三胺，尤其是二乙撐三胺；三烷撐四胺及四烷撐五胺，烷撐部份較佳為乙撐部份。此外，可使用樹狀體(dendrimers)當作胺。樹狀體較佳有通式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

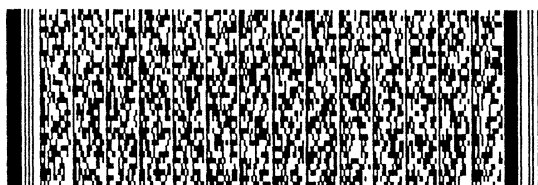
$R^2$ 是H或 $-(CH_2)_n-NR^3_2$ ，其中

$R^3$ 是H或 $-(CH_2)_n-NH_2$ ，

n是從2至6的整數，且

x是從2至14的整數。

最好，n是3或4，尤其是3，且x是2至6的整數，較佳從2至4，尤其是2。R基亦可具有獨立不同的意義。最好R是氫原子或一種 $-(CH_2)_n-NH_2$ 基。



## 五、發明說明 (9)

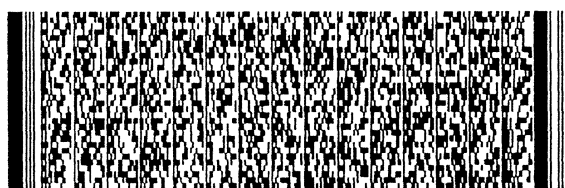
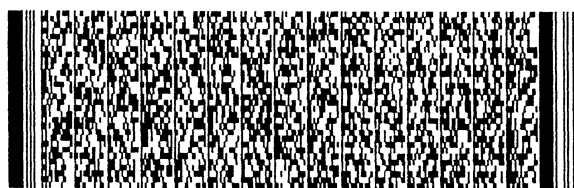
適合之羧酸為具有3至10個羧酸基，較佳3或4個羧酸基者。較佳之羧酸為具有芳香環及/或雜環者。例子有苯基、萘基、蔥、二苯基、三苯基或雜環如吡啶、聯二吡啶、吡咯、吡啶、呋喃、噻吩、嘌呤、嘧啶、菲、吡啶、吡啶酞菁、萘菁。較佳為3, 5, 3', 5'-聯苯四羧酸、酞菁、萘菁、3, 5, 5', 5'-聯吡啶四羧酸、1, 3, 5, 7-萘四羧酸、2, 4, 6-吡啶三羧酸、3, 5, 3', 5'-聯二吡啶四羧酸、3, 5, 3', 5'-二苯甲酮四羧酸、1, 3, 6, 8-吡啶四羧酸、特佳為1, 3, 5-苯三羧酸(均苯三甲酸)及1, 2, 4, 5-苯四羧酸。這類化合物可在市面上購得或可經由DE-A-43 12 182中所說明之方法製得。

如果使用鄰位取代之芳香族化合物，較佳經由選擇適合之反應溫度來預防醯亞胺的形成。

這些物質至少為三官能基，較佳至少四官能基的。官能基數目可從3至16，較佳從4至10，特佳從4至8。本發明之方法係使用至少三官能基胺或至少三官能基羧酸來進行，但不使用這些胺或羧酸的混合物。然而，少量之至少三官能基胺可存在於三官能基羧酸中，反之亦然。

各物質係以每克聚醯胺有1至50微莫耳的量存在，較佳每克聚醯胺有1至35，特佳從1至20微莫耳。各物質較佳係以每克聚醯胺有3至150，特佳從5至100，尤其是10至70當量微莫耳數的量存在。該當量係以官能胺基或羧酸基的數目為基準。

二官能基羧酸或二官能基胺係用來當作鏈伸長劑。這些



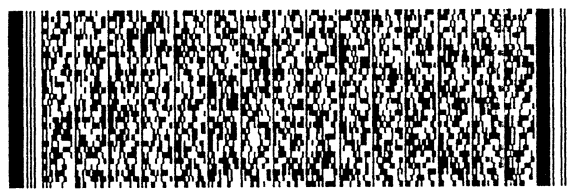
## 五、發明說明 (10)

物質具有能夠和胺基反應之2羧酸基，或可和羧酸反應之2胺基。除了羧酸基或胺基，二官能基羧酸或胺並未包含任何能夠與胺基或羧酸基反應的其他進一步的官能基。最好，它們根本不含任何另外的官能基。適合之二官能基胺為那些與二官能基羧酸形成鹽類者。其可為直鏈脂肪族，例如 $C_{1-14}$ -烷撐二胺，較佳 $C_{2-6}$ -烷撐二胺，例如己撐二胺。它們亦可為環脂肪族。例子有異佛爾酮二胺、豚脂胺(laromine)。支鏈脂肪族二胺同樣可以使用，一個例子為維他胺(Vestamin) TMD(三甲基六亞甲基二胺，來自Hüls AG)。所有的胺在碳骨架上都可各別經 $C_{1-12}$ -烷基，較佳 $C_{1-14}$ -烷基取代。

二官能基羧酸為例如可和二官能基二胺形成鹽類者。其可為直鏈脂肪二羧酸，其較佳為 $C_{4-20}$ -二羧酸。例子有己二酸、壬二酸、癸二酸、辛二酸。其亦可為芳香族。例子有間苯二甲酸、對苯二甲酸、萘二羧酸以及二聚化脂肪酸。

反應混合物中亦可加入添加劑與填充劑，脂肪族與芳香族鏈調節劑如單和二官能基胺及酸，熱穩定劑，光穩定劑，以及能夠改良聚合物染色力的物質。不能均勻溶解在反應混合物中的物質，例如顏料和填充劑，較佳係在固定床催化劑存在下所進行的生產相之後才加至反應混合物中。

顏料和染料一般係以至高4，較佳從0.5至3.5，尤其是從0.5至3重量%的量存在。



## 五、發明說明 (11)

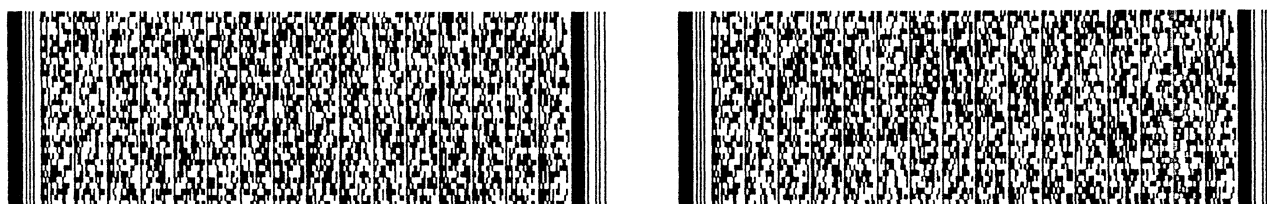
用來著色熱塑塑膠的顏料為眾所熟知的，參見例如R. Gächter和H. Müller所著之"合成材料添加劑手冊"(Taschenbuch der Kunststoffadditive)，第494至510頁，Carl Hanser出版社，1983。所欲提之最佳顏料組為白色顏料，例如氧化鋅、硫化鋅、鉛白( $2\text{PbCO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ )、鋅鋇白、銻白和二氧化鈦。在二氧化鈦最常見的結晶同質多晶體(金紅石和銳鈦礦)中，金紅石形式較佳係當作用來模塑本發明組合物的白色顏料。

可根據本發明使用之黑色顏料為氧化鐵黑( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、尖晶石黑( $\text{Cu}(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_4$ )、錳黑(二氧化錳、二氧化矽和氧化鐵的混合物)、鈷黑和銻黑，以及，特佳者為碳黑，其通常係以熔爐或瓦斯炭黑的形式使用(G. Benzing所著之一般著色顏料(Pigmente für Anstrichmittel) 78ff頁，菁英出版社(Expert-Verlag)(1988))。

最好可根據本發明使用無機彩色顏料如氧化鉻綠，或有機彩色顏料如偶氮染料及酞菁以得到某些色彩。這些顏料通常可自市面上購得。

混合使用上述顏料或染料可進一步提供優點，例如碳黑和銅酞菁，因為這通常有助於顏色在熱塑塑膠中分散。

可添加至本發明之熱塑性組合物的抗氧化劑及熱穩定劑包括：例如週期表I族金屬的鹵化物，例如鹵化鈉、鹵化鉀、鹵化鋰，視情況結合銅(I)鹵化物，例如氯化物、溴化物或碘化物。這些鹵化物，尤其是銅的鹵化物，亦可包含富含電子之p-配位基。這類銅錯合物的例子有：銅鹵化



## 五、發明說明 (12)

物錯合物和三苯膈。進一步還可使用氯化鋅和氯化鋁。其他可能的為有立體障礙的酚類、氫醌，這種基團之經取代的代表物，二級芳香胺，視需要結合含磷酸及其鹽類，以及這些化合物的混合物，較佳以混合物重量為基準，濃度至高為1重量%。

UV 穩定劑的例子為各種經取代之間苯二酚、水楊酸酯、苯駢三唑和二苯甲酮，其通常係以至高2重量%的量使用。

通常以至高1重量%之量包含於熱塑性物質的潤滑劑與脫模劑為硬脂酸、硬脂醇、硬脂酸烷基醇及N-烷基硬脂醯胺，以及季戊四醇與長鏈脂肪酸所形成的酯類。亦可使用硬脂酸之鈣鹽、鋅鹽、或鋁鹽，以及二烷基酮，例如二硬脂酮。

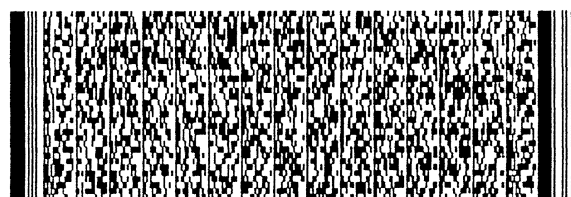
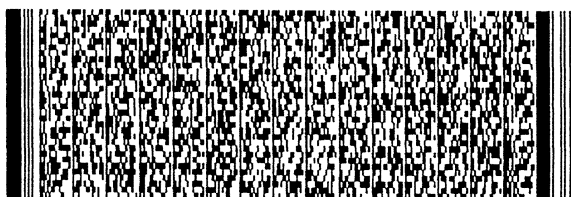
本發明之聚醯胺，尤其是耐綸-6及其共聚物，可用來製備纖維或織物及建築材料。例如EP-A-0 462 476中有說明適合的方法。

在較佳具體實例中，可經由將先以己內醯胺水溶液萃取聚醯胺，然後以水萃取之，及/或進行氣相萃取而減少低分子量成分，例如己內醯胺，根據本發明所製備之聚醯胺中的直鏈和環式寡聚物等。

由以下實例說明本發明。

## 實例

所有實例係將在固定床催化劑存在下，在密閉反應器之單相方法及在開放反應器且具備額外減壓相之兩相方法中所進行的己內醯胺聚合反應，和沒有固定床催化劑存在之



## 五、發明說明 (13)

相同聚合反應作比較。生產程序使用不同溫度和滯留時間輪廓，並在所欲對照之起始混合物中使用高或低水含量。分析

相對黏度(RV)，為一種分子量累積和聚合程度的測量，其係於96%強度之硫酸中，若是經萃取物的情況中，則以1重量%強度溶液，而在未萃取聚合物的情況中，則是以1.1重量%強度溶液，在25°C下，利用烏伯勞德(Ubbelohde)黏度計來測量。未萃取聚合物在分析以前，係在減壓下乾燥20小時。

在經萃取聚己內醯胺上的胺端基和羧端基係經由酸滴定法測定。胺基係在70:30(重量份數)酚/甲醇溶劑中，以過氯酸來滴定。羧端基則是在苯甲醇溶劑中，以氫氧化鉀溶液來滴定。

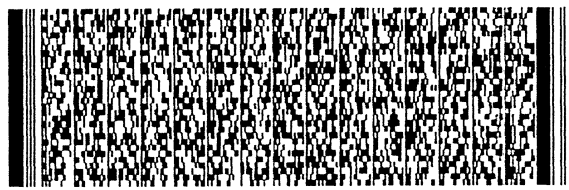
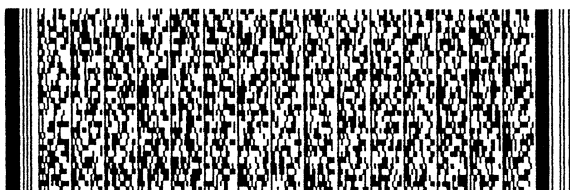
在萃取方面，將100重量份數之聚己內醯胺和400重量%之去離子水，在100°C迴流下攪拌32小時，並在除去水之後，在100°C、低壓下慢慢乾燥20小時，亦即，無二次縮合反應之風險。

## 催化劑

所使用之多相催化劑為壓製物形式之二氧化鈦，其具有4毫米之直徑及5至20毫米範圍的長度。催化劑之二氧化鈦皆是銳鈦礦(Finnti, S150型)

批次容器之製備：實例1-8

所有操作都是在有或沒有催化劑顆粒的壓力鍋中進行，顆粒床完全覆蓋反應混合物，其包含10重量%的水。在反



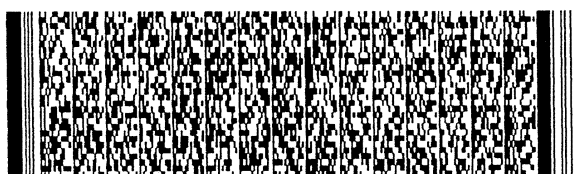
## 五、發明說明 (14)

應物，看情況和催化劑被送入後，即將壓力鍋密封，洩氣並反覆以氮氣沖洗。加熱相在至高18巴之壓力(以手動活門調節)下，到達所需反應溫度，然後將壓力鍋減壓至周圍壓力(約1巴)，如此可將所生成之預聚物熔融物二次縮合。溫度、壓力和步驟說明都列於表1。二次縮合反應與減壓的時間及反應溫度都有改變。

表1：批次容器之示範操作

步驟	壓力鍋內之己內醯胺..
A	..加10重量%之水，加熱85分鐘以上至270°C，壓力藉減壓維持在18巴，系統在60分以上減壓至1巴，並在270°C和1巴下，進行二次縮合1小時。
B	..加10重量%之水，加熱85分鐘以上至270°C，壓力藉減壓維持在18巴，系統在60分鐘以上減壓至1巴，排出壓力鍋而沒有進行二次縮合反應。
C	..加10重量%之水，加熱85分以上至270°C，壓力藉減壓維持在18巴，系統在20分鐘以上減壓至1巴，排空壓力鍋而沒有進行二次縮合反應。
D	..加10重量%之水，加熱85分以上至所需反應溫度T，壓力藉減壓維持在18巴，系統在60分鐘以上減壓至1巴，排空壓力鍋而沒有進行二次縮合反應。
E	..加0.4重量%之水，加熱85分以上至270°C，壓力藉減壓維持在18巴，系統在60分鐘以上減壓至1巴，排出壓力鍋而沒有進行二次縮合反應。

各表摘要聚合物的產物性質為步驟的函數。牽涉到不同反應時間的實驗係列於表2，而牽涉不同反應溫度的實驗



## 五、發明說明 (15)

則係列於表3。表1說明實驗室壓力鍋之步驟。

表2：己內醯胺在二氧化鈦催化劑存在下的水解聚合反應。反應時間的變化

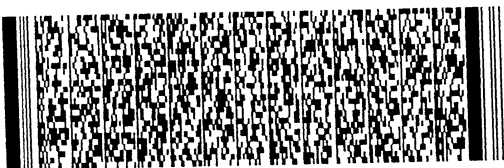
Inv./ 比較實例	催化劑	步驟 (見表1)	RV	AEG	CEG
1	有	A	2.38	83	32
比較C1	沒有	A	2.38	67	68
2	有	B	1.98	96	79
比較C2	沒有	B	1.86	111	106
3	有	C	2.01	99	87
比較C3	沒有	C	1.74	136	131

RV：相對黏度

AEG：胺端基含量

CEG：羧端基含量

實例顯示，當聚合反應在固定床催化劑存在下進行時，黏度隨反應時間增加而相當快速地增加。此外，即使反應溫度只有230℃，催化劑的存在仍提供高產物黏度(見表3)。



## 五、發明說明 (16)

表3：己內醯胺在二氧化鈦催化劑存在下之水解聚合反應。反應溫度的變化

Inv./ 比較實例	催化劑	步驟 (見表I)	T[°C]	RV	AEG	CEG
4	有	D	270	1.98	96	79
比較C4	沒有	D	270	1.86	111	106
5	有	D	250	1.94	103	91
比較C5	沒有	D	250	1.78	127	124
6	有	D	230	1.92	106	103
比較C6	沒有	D	230	1.60	171	165
7	有	D	210	1.70	138	130
比較C7	沒有	D	210	1.00	-	-
8	有	E	250	2.73	40	80
比較C8	沒有	E	250	1.05	-	-

密閉反應器中的實驗：實例 9-16。

將己內醯胺加上以所用單體質量為基準，50 重量%TiO<sub>2</sub> 顆粒和 0.6 重量% 水，一起送入玻璃反應器中，然後在氮氣下將其密封。反應混合物連同固定床催化劑佔據約反應體積的 2/3。經過反應時間 2、4、8 或 16 小時後的幾分鐘內，將已加熱至所選擇之反應混合物整體溫度的反應器冷卻下來，倒空。

相對產物黏度和反應時間的關係係列於表 4 及表 5，其提供明顯證據，即聚合反應在固定床金屬氧化物催化劑存在下大幅地加速。



## 五、發明說明 (17)

表4：在230°C之密閉反應器中，己內醯胺在二氧化鈦催化劑存在下之水解聚合反應。反應時間的變化

Inv./ 比較實例	催化劑	反應時間	T[°C]	RV
9	有	2	230°C	1.68
比較 C9	沒有	2	230°C	1.02
10	有	4	230°C	2.08
比較 C10	沒有	4	230°C	1.02
11	有	8	230°C	2.40
比較 C11	沒有	8	230°C	1.18
12	有	16	230°C	2.40
比較 C12	沒有	16	230°C	2.29

表5：在250°C之密閉反應器中，己內醯胺在二氧化鈦催化劑存在下之水解聚合反應。反應時間的變化

Inv./ 比較實例	催化劑	反應時間	T[°C]	RV
13	有	2	250°C	1.97
比較 C13	沒有	2	250°C	1.02
14	有	4	250°C	2.10
比較 C14	沒有	4	250°C	1.21
15	有	8	250°C	2.15
比較 C15	沒有	8	250°C	2.16
16	有	16	250°C	2.15
比較 C16	沒有	16	250°C	2.51

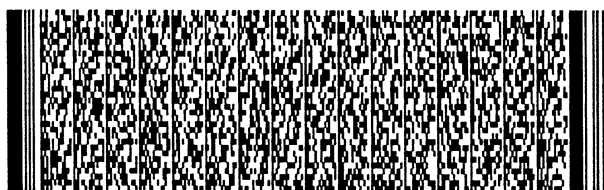


## 四、中文發明摘要 (發明之名稱：製備聚醯胺之方法) 月 日

本發明係有關一種生產聚醯胺之方法，其係在作為多相催化劑之金屬氧化物存在下，經由內醯胺之聚合反應製備，該金屬氧化物之使用形式能夠從反應混合物中藉機械方式排除，並且在聚合反應期間或完成時，自反應混合物中排除。

## 英文發明摘要 (發明之名稱：PROCESS FOR PRODUCING POLYAMIDES)

In a process for producing polyamides by polymerization of lactams in the presence of metal oxides as heterogeneous catalysts, the metal oxides are used in a form which permits mechanical removal from the reaction mixture and are removed from the reaction mixture in the course of or on completion of the polymerization.



## 六、申請專利範圍

公告
----

1. 一種製備聚內醯胺的方法，其係在作為多相催化劑之金屬氧化物存在下，在190至300°C的溫度範圍內由己內醯胺進行聚合反應，該金屬氧化物催化劑係選自：氧化鋯、氧化鋁、氧化鎂、氧化鈣、氧化鎳、二氧化鈦、β-沸石和矽酸鹽薄片，其包括該金屬氧化物係以能夠從反應混合物中藉機械方式排除之形式使用，並且在聚合反應期間或完成時，自反應混合物中排除。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該金屬氧化物係催化劑之使用形式為以顆粒、壓製物、固定床、或塗佈催化劑之填充單元或內容物。

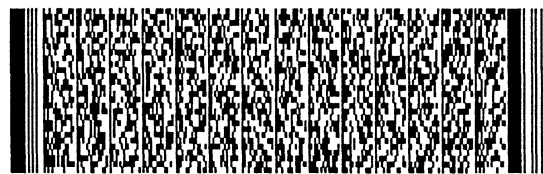
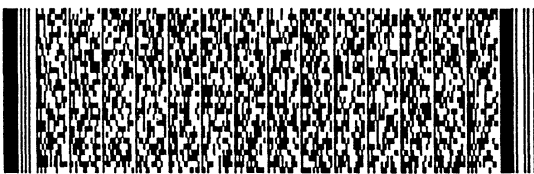
3. 如申請專利範圍第2項之方法，其中所使用之金屬氧化物催化劑為二氧化鈦，其中至少有70重量%為銳鈦礦形式。

4. 如申請專利範圍第1項至第3項中任一項之方法，其中該金屬氧化物催化劑係與酸性共催化劑呈均相溶液一同用於反應混合物中。

5. 如申請專利範圍第4項之方法，其中該酸性共催化劑係選自：有機一元與二元羧酸、無機酸、其鹽類或其混合物。

6. 如申請專利範圍第1項至第3項中任一項之方法，其中內醯胺之聚合反應係在作為鏈調節劑及/或共催化劑之有機一元羧酸、二元羧酸或其混合物存在下進行。

7. 如申請專利範圍第1項至第3項中任一項之方法，其中該聚合反應係在至少兩個階段中進行，第一階段係在加壓



## 六、申請專利範圍

下進行，其中反應混合物(多相催化劑除外)係以單一液相存在，而最後階段則係在 $0.01$ 至 $10 \times 10^5$ 帕的壓力範圍內進行，是為二次縮合反應，而多相催化劑可在任一階段或兩階段都存在。

8. 如申請專利範圍第7項之方法，其中若多相催化劑不存在，則反應係在 $220$ 至 $350^\circ\text{C}$ 的溫度範圍內進行。

9. 如申請專利範圍第1項至第3項中任一項之方法，其中反應係在佔整個反應混合物之小於 $10$ 重量%的水存在下進行。

