

發明專利說明書 200531982

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：f410374f

※ 申請日期：f4-2-f

※IPC 分類：C08G 69/00

一、發明名稱：(中文/英文)

C08G 69/04

製造聚醯胺之連續方法

CONTINUOUS PROCESS FOR PRODUCTION OF POLYAMIDES

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

德商巴地斯顏料化工廠

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

代表人：(中文/英文)

1. 貝蕾爾

BIELLER

2. 寇斯特

KOESTER

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國來恩河勞域沙芬市卡羅玻斯克街

CARL-BOSCH-STRASSE, 67056 LUDWIGSHAFEN, GERMANY

國 籍：(中文/英文)

德國 GERMANY

三、發明人：(共 6 人)

姓 名：(中文/英文)

1.猶庚 戴寧格

DEININGER, JUERGEN

2.猶庚 戴密特

DEMETER, JUERGEN

3.希羅 韓

HAHN, THILO

4.嘉德 柯利

KORY, GAD

5.奧利佛 梭特傑

SOETJE, OLIVER

6.彼德 仁諾爾

ZEHNER, PETER

國 籍：(中文/英文)

1.2.3.5.6.均德國 GERMANY

4.以色列 ISRAEL

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 德國；2004年02月12日；102004006955.7

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關製備聚醯胺，其等之寡聚物或其混合物的連續方法，係使用水性的單體和寡聚物萃取物，該萃取物得自以水萃取該聚合物製得之聚醯胺。

【先前技術】

利用例如 ϵ -己內醯胺的聚合反應製備聚醯胺中所形成的聚合物包含由己內醯胺和其寡聚物所組成之低分子量的級份。實務上，此等低分子量的級份係透過以熱水萃取的方式移除。該己內醯胺級份可從這些萃取水(水性單體和寡聚物的萃取物)中回收，純化，以及適當的話再將其導入該聚合反應中。也可以添加虹吸劑，以將萃取水中的寡聚物轉換為己內醯胺，其同樣可經分離，純化和再利用。

現行方法大多數的缺點為某些情況下，萃取水在全部或其組份(特別是己內醯胺)被再次使用於聚合反應前必需在多階段中經檢測。設想己內醯胺的移除，檢測和回收利用之方法仍有其他的缺點，即萃取水中寡聚物不經檢測但必需丟棄之情事。此外，上述回收利用萃取水的方法需採取萃取水濃縮物或萃取水組份與己內醯胺之混合物水解聚合反應的方法步驟。

WO 99/38907係有關回收利用萃取水(即用水萃取聚合物製備聚醯胺而得之水性單體和寡聚物的萃取物)的方法，其中理想狀況下，水性萃取溶液無需事先經過檢測，濃縮或分離的步驟即可直接用於胺基腈的聚合反應中。此回收水

性萃取物的方法可以為批次操作。

由胺基腈製備聚醯胺的連續聚合方法說明於 WO 00/24808 中。該方法中的反應於一逆流(反應性)蒸餾管柱中分兩相進行。將水蒸汽導入管柱(通過其中的反應物流為向下流動)低處不同的位置。同樣可藉添加水控制蒸餾管柱中央區域的溫度。

WO 99/10408 係有關由一開始轉換為預聚物之聚醯胺單體製備聚醯胺的方法。於閃光裝置和接續閃光裝置的分離器中分離該預聚物溶液，並結晶所得固體預聚物，以及在一固態聚合反應器中，將固體預聚物進一步轉換為高分子量的聚醯胺。

目前由胺基腈或二腈和二胺製備聚醯胺的方法在起使單體的水解方面仍有改進的需求。例如獲得具有大量末端羧基以及有助於在後續階段中轉換為聚醯胺的預聚物在許多情況下是令人期待的。

【發明內容】

本發明目的為提供製備聚醯胺之方法，其可以製得聚醯胺和具有大量末端羧基的預聚物，並且可避開現行方法的諸多缺失。

吾等頃發現本發明目的可由製備聚醯胺，其等之寡聚物或混合物(適當的話包含另外的反應產物)的連續方法達成，包括胺基腈或二腈和二胺或其混合物(適當的話連同另外的聚醯胺形成單體和/或寡聚物)與由水性單體和寡聚物萃取物(以水萃取該聚合物製造聚醯胺而得)組成之水性介

質在一反應器中的反應，該反應器具有一垂直的縱軸，並且穿越其中之物流的方向大體上為縱向，其中沿垂直的縱軸將水和/或水性介質在兩個或兩個以上的不同位置處導入反應器中，其中水性介質在一或多個指定位置被導入。

較佳為只將水性介質在至少兩個不同的位置導入反應器中。

發明人頃發現，當沿垂直縱軸之二或多個不同位置將包含水性單體和寡聚物萃取物的水性介質導入反應器中時，使用來自聚醯胺生產過程中以水萃取聚合物的水性單體或寡聚物萃取物取代只使用水情況下可製得末端羧基量為高的聚醯胺，特別是末端羧基量為高的預聚物。水性介質例如可在2到4個不同的地方導入。在較佳多達20個不同的地方，尤佳為多達10個不同的地方添加水性介質是被允許的。一具體實施例中，水性介質可以沿垂直的縱軸，在2到20或3到20個不同的地方導入該反應器中。各別的添加位置沿著反應器的垂直縱軸互相隔開。在整個反應器正交縱軸之橫截面的邊緣區域，中央位置或居中的許多地方進料。

反應期間，在許多地方添加水性介質可製得較易水解的預聚物，其末端的羧基含量因而較高。此外，反應器中的溫度變化曲線可以變地和緩或一致。當反應器延伸部份中的其他位置進料有尚未經加熱的水性介質時，這種情況是特別合適的。此得以檢測和均等水解反應的放熱性。根據本發明方法製得之聚醯胺或聚醯胺預聚物不但水解度增加，同時產品的損害會降低，像是例如末端胺基和羧基的

不足量會減到最低，此乃由於本發明在反應的控管上避免形成會導致副反應之明顯的高溫區(即熱點)。相對而言，反應器的入口則通常進料有已經預熱的水性介質。遍及整個反應器的分散進料使得以節省能源，因為其通常不需要將所有的水加熱。沿著連續反應器的不同進料位置和數目符合實際上的需求，以便在貫穿反應器之全長和橫截面處獲得一十分均勻的溫度曲線，以及在製造預聚物的過程中獲得一極為可觀的水解度。可以簡單的試驗決定反應器的適當位置。各別進料位置所分配水性介質的量同樣可經過設計，使獲得一極其可觀的水解度和一十分均勻的溫度曲線。反應器入口處進料之水性介質的總級分通常為35重量%到95重量%，而尤佳為50重量%到75重量%。將水性介質的剩餘級分分配到其他各別的進料位置。各別的進料位置較佳為添加有水，使得各別位置間的差距量不超過50重量%。

【實施方式】

根據本發明所用水性介質係得自以水萃取該聚合物製得之聚醯胺。例如可使用說明於WO 99/38907和德國專利申請案198 08 442之水性的單體和寡聚物萃取物。

根據本發明所用水性介質之固體含量的範圍較佳為2到30重量%，尤佳為3到15重量%，特別是4到10重量%。對所得用水待濃縮或稀釋的萃取水而言為合宜者，以達到所希之可萃取物的量。

以固體為基準，較佳為水性介質中至少50重量%的固體物為內醯胺和具有2到6環成員之環狀寡聚形的內醯胺，其

係衍生自所用的胺基腓。此適用於二腓和二胺。

更特定而言，該水性單體和寡聚物萃取物會返回該聚合反應，無需進一步的檢測步驟。因而無需作濃縮，分離或純化。

直接來自萃取階段之水性單體和寡聚物萃取物中的固體物含量範圍通常為3到20重量%，較佳為4到15重量%，而尤其是5到12重量%。

以N6為例，其中存在之己內醯胺和其具有2到5環成員之環狀寡聚物的重量比較佳為60到90：5到20：3到17：2到8：1到5，係以己內醯胺以及各自的2-，3-，4-和5-環物為基準。例如，重量比的範圍可為70到80：8到12：3到11：3到7：2到4。某一實例包括重量比為約79：約10：約5：約4：約2。

已濃縮成固體物含量為約70重量%的萃取水包含之各別結構的比例例如為50到80：1到5：0.5到2：0.3到2：0.02到1。較佳之範圍為60到70：2到4：0.8到1.3：0.6到0.9：0.1到0.7。

不同位置下，順著第一反應器中的反應進程連續進料上述的水性萃取物使得以檢測反應的放熱性，以例如使整個反應器中的溫度設定為大體上均勻者。結果溫度可在的較佳範圍例如為220到245℃。此則可能獲得具有低產物損傷的聚醯胺和聚醯胺的預聚物。該反應器因而得以在絕熱情況下操作，並且通常只有水性的萃取物和胺基腓或二腓和二胺，以及如果適當的話，於反應器入口處另外之聚醯胺形成的單體/寡聚物會變熱。和於反應器入口處添加所有的

水相較下，獲得具有較低產物損傷之水解度較高的預聚物，該方法的能量需求會降低，並且所用任何觸媒之水解性能的使用壽命得以延長。本發明之一具體實施例包括於液相之第一反應器中單相進行該反應。依此操作模式，特別重要地是得以控制該反應的放熱性，因為所產生的熱通常不易從反應器中移除。

本發明方法中所用的反應器具有一垂直縱向軸，並且該軸中的流動方向大體為縱向。該反應器較佳為一測流量管，TVA反應器(例如於工業化學Ullmann's百科全書,第六版，2000電子發行版中所述)，以共-或逆流方式操作的多槽反應器，或是具反應性或不具反應性的蒸餾裝置。

某一具體實施例中，該反應器為一多槽反應器或測流量管，其進料有胺基腈或二腈和二胺或其混合物，如果適當的話連同某一端之另外的聚醯胺形成單體和/或寡聚物與第一部份的水性介質和後續延長部份所添加之其他部份的水性介質，而包含聚醯胺，其寡聚物或混合物的反應混合物則從另一端排出。

另一具體實施例中，該反應器為一反應性蒸餾裝置，或是該反應器為一測流量管，其於下游端和一反應性蒸餾裝置連接，此一情況下，該反應性蒸餾裝置中，反應產物係由底部移除，形成的氨和任何進一步的低分子量化合物則從上方移出。

適當的連續反應器本身為已知。其等描述於德國專利申請案196 35 077，198 08 407，歐洲專利申請案1 053 275，

1 054 919, WO 99/038907, WO 00/24808 中。

一反應性蒸餾裝置可包含例如一板式塔，一泡罩塔或一分牆塔。

此等反應器已經修改使得其容許沿垂直縱軸方向，在二或多個不同的位置導入水性介質。反應器的適當修改方式為嫻熟本技藝人士所已知。

本發明之一具體實施例中，該方法發生在具有一垂直縱軸的反應器(1)中，其中該反應器(1)中，反應產物係由底部移除，形成的氫和任何進一步的低分子量化合物則從上方(2)移出，其中該反應器(1)

- 包含至少兩個於縱向上互為上下排列的槽(4)，其中
- 該槽(4)以液體密封的底板(5)分離，
- 每個槽(4)透過液體的溢流(6)和下方緊鄰的槽(4)連接，並且液體產物流係透過最底部槽(4)的液體溢流(6)移出，
- 每一槽(4)中液面上方處的氣體空間(7)透過一或多個導管(8)和緊鄰其上方處的槽(4)連接，導管朝在液面下具有供氣體離開用之通道(11)的氣體分配器(9)打開，
- 並配備有至少一個導板(12)，其係垂直環繞每個氣體分配器(9)，並且其上端在液面下，下端則位於槽(4)以液體密封的底板(5)上方處，並將每一槽(4)隔開，成為氣體會流入之一或多個空間(13)和氣體不會流入之一或多個空間(14)。

反應器(1)的氣體分配器(9)具有一為通風櫥(10)(其係於頂端封閉者)型式之類似虹吸管的結構。

該虹吸管式之氣體分配器(9)的通風櫥可在比較低的部位開啟。

虹吸管式之氣體分配器(9)(一或多個)的通風櫥(1)(一或多個)可由二或多個互相連接的部份形成，此互相連接部份的橫剖面為交叉和/或平行或為環繞中心或呈放射狀的形式排列。

對氣體出口通道(11)的數目和大小以及其距離槽(4)中液面距離的訂定為使得氣體分配器(9)中氣體流的壓力降範圍為0.5到50毫巴。

氣體出口用的通道(11)每一較佳互為位於等高位置者。

氣體出口用的通道(11)可置於通風櫥(1)(一或多個)的較低處，距離通風櫥(10)(一或多個)下方末端處1到15公分。

每一導板(一或多個)和液面及槽(4)的底板隔開，使得大體上不會有因導板(12)(一或多個)而導致液體流動被壓制的情況發生。

垂直環繞每個氣體分配器(9)之至少一個導板(12)可建構成一推進導管的形式。

導板(一或多個)和氣體分配器(9)(一或多個)的放置為使得其中無任何氣流的橫截面面積佔其中有氣體流動和氣體不流動之橫截面總面積的10%到80%，較佳為40%到60%，而尤佳為約50%。

反應器(1)之一或多個槽(4)，而較佳為所有的槽(4)可能已安裝有一固體觸媒，特別是一固體顆粒床或為塗覆有觸媒之整齊堆積型態的床，例如為整塊石料型態的床。

可將一離子交換樹脂安裝於一或多個槽(4)中或較佳為安裝於所有的槽(4)中。

反應器(1)為一種利用液體之空氣升液循環作用，在無移動零件下可確保多相反應中相相間作充分混合，以及每一槽中全部體積內(即液體的整個橫截面，尤其是整體液高的部份)之反應混合物有差不多固定組成的裝置，反應完成後，在此同時進行液相和氣相的簡單分離。來自朝向位於氣體分配器和垂直環繞氣體分配器之導板間液體空間之氣體的排出可降低該液體空間相對氣體不流經其中之液體空間的流體靜壓，導致可轉換為動能的壓力梯度。該壓力梯度驅使空間中流動方向為朝上的空氣升液循環作用，也就是穿越介於氣體分配器和環繞氣體分配器之導板間的空間中有氣體的流動發生，氣流的轉向受到在導板最上端之上和液面下區域中之導板的影響，係流經液體空間處，貫穿其中的氣體從上到下不會在導板的外側流動，並且在槽中以液體密封底板上方處以及低於導板最下方處的液流再次轉向為向上流動，如此一來迴路即被關閉。

該反應器為一具有垂直縱軸的裝置，即在其上方區域提供一或多種液體，液體/固體，氣體/液體或氣體/液體/固體的反應物流，以及在其下方區域提供一氣體流(反應物和/或惰性氣體)的一種直豎裝置，即對液體，液體/固體和該氣體流而言存在一逆流系統者。

反應器(1)由許多的槽構成，其較佳為互為上下排列者。

槽的數目宜不超過200，較佳為不超過50，尤其是不超過

10。

槽的數目宜為不低於2，而尤其是不低於3。

反應器的幾何形狀通常為圓柱形，但也可能是其他的幾何形狀。

槽互相是以液體密封的底板隔離，每個槽透過液體的溢流和下方緊鄰的槽連接。液體的溢出可以例如是管或井的型態，並且其可以是在反應器之內或之外。兩個連續槽的液體溢流特別可以是在互為反應器的相反側邊處。液體產物流係透過其液體的溢流從最底部的槽中移出。反應器(1)最底部的槽，所謂的底部區域，可再細分為二或多個槽。此至少兩個槽可為並列或上下放置，或是上下及並列放置者。

一較佳具體實施例中，由反應器(1)之底部區中抽出的一部份產物流以液態的形式進料至一熱交換器中，該熱交換器會將產物流中部份或所有的水轉換為氣態，並且離開此熱交換器的混合物會被導入該反應器(1)中。較佳為根據本發明方法所得之聚醯胺，寡聚物或其混合物可從反應器(1)中抽出，特別是從底部區域中以液體產物的形式抽出。

另一較佳具體實施例中，由反應器(1)之底部區中抽出之一部份或所有的產物流係以液體形式被進料至一熱交換器中，該熱交換器會將產物流中存在之部份或所有的水轉換為氣態，將該氣態水導入反應器(1)中，並獲得從熱交換器中離開的液體產物，為一具重要性產物者。

另一較佳具體實施例中，來自反應器(1)之底部區中的至

少一個槽的產物係以液體形式被進料至一熱交換器中，該熱交換器會將產物流中之部份或所有的水轉換為氣態，並且離開此熱交換器的混合物會被導入反應器(1)中。較佳為根據本發明方法所得之聚醯胺，寡聚物或其混合物可從反應器(1)中抽出，特別是從底部區域中以液體產物的形式抽出。

又一較佳具體實施例中，來自反應器(1)之底部區中的至少一個槽的產物係以液體形式被進料至一熱交換器中，該熱交換器會將產物流中之部份或所有的水轉換為氣態，將該氣態水導入反應器(1)中，並獲得從熱交換器中離開的液體產物，為一具重要性產物者。

此等較佳具體實施例中所用的熱交換器可位於反應器(1)之內或之外，或是部份位於反應器(1)之內，而部份位於反應器(1)之外。該熱交換器可進一步包含一種裝置或複數個彼此不同的裝置。

每一槽中液面上方處的氣體空間透過一或多個導管和緊鄰其上方處的槽連接，導管朝在液面下具有供氣體離開用之開孔的氣體分配器打開。原則上，對於導管的數目和安排是沒有任何限制的：提供單一的中央導管或複數個分佈於反應器橫截面的導管的可能性是均等的。同樣地，得以提供複數個分離的氣體分配器取代單一的氣體分配器，就每一槽而言，每個皆透過一或多個導管供應氣體。從反應器的外側和/或底部的區域，透過一或多個導管將氣態流導入反應器倒數第二個槽中的氣體分配器中。

因此，透過一或多個導管提供供應氣體之單一的氣體分配器，或是透過一或多個導管提供不互通但每一皆供應有氣體之複數個氣體分配器的可能性是均等的。

關於氣體分配器，原則上是沒有任何限制的，其可被使用而達本發明之目的：重點為氣體分配器允許經由導管供應氣體於其中，而氣體得以從緊鄰槽液面正下方的氣體空間處排出，其乃氣體分配器所在之處。較佳是以非常均勻的方式將氣體排出。就氣體分配器而言，原則上可使用任何市售的氣體導入裝置，例如管狀的氣體導入裝置，其配備有供排放氣體用的開孔，並且得以例如為水平的方式排列，也就是為平行槽室之以液體密封底板的平面。也可以裝備環形的氣體分配器。然而，供排放氣體用的開孔必需總是位於槽的液面下，離液面的距離較佳為槽中液體總高的至少10%，尤佳為至少30%，更佳為至少50%。頃發現，槽液面下供排放氣體用之開孔部份上尤其適當的浸沒深度為至少50毫米。

一較佳的變化形為，氣體分配器(一或多個)具有一為通風櫥型式之類似虹吸管的結構(此通風櫥係於頂端封閉者)，以及在比較低的部位有供氣體離開用的通道。

該通風櫥可為完全封閉者，除了對供氣之導管(一或多個)用的通道和在比較低的部位有供氣體離開用的通道以外。

然而對通風櫥而言，在比較低的部位打開也是有可能的。

該通風櫥的上方密封端可在液面下，但也可延伸達液面之上的氣體空間處。

虹吸管式之氣體分配器的通風櫥原則上可為任何的幾何形狀，例如其可能包含複數個互相連接的部份，並且其橫剖面較佳為交叉和/或平行或為環繞中心或呈放射狀的形式排列。

對氣體出口通道的數目，剖面和其距離槽中液面的距離較佳為使得氣體分配器中氣體流經歷的壓力降範圍為0.1到50毫巴。

供氣體分配器用的通道較佳互為位於等高位置者。

其等原則上可以是任何的幾何形狀，例如環形，三角形或為狹縫形式者。

通道的中心線距通風櫥下端的距離較佳為約1公分到15公分。另擇，對於通風櫥的下端也可以是一之字形的稜邊，而非通道的設計。另一替代方案是，通風櫥的下端可以是呈環分配器形式者。

彼此為不同高度之通道的設計對於使用二或多個負載等級的操作而言是有利的。

視反應器中待進行之特定的反應而定，依所需選擇氣體出口通道的高度，使得第一對特定之氣體/液體或氣體/液體/固體反應而言有充足的質量移轉面積，以及第二可獲得液體空運所需的充足推力。

圍繞本發明反應器中的每一個氣體分配器安排有至少一個垂直的導板，其上方處位於槽中的液面下，離槽中的底板有一段距離，並且將每一個槽區隔為其內有氣體流動之一或多個空間和其內氣體不流動之一或多個空間。

一具體實施例中，導板可建構成一為中空圓筒狀的推進式導管。然而，其也可能例如為一簡單平板的形狀。

至少一導板和液面及槽的底板相隔有一段距離，較佳為使得大體上不會有因導板而導致液體流動被壓制的情況發生。導板(一或多個)和液面的距離以及距槽底板距離的訂定較佳為使得液體的流速不會受到改變，或是因導板所導致偏斜只有些許的改變。

導板的總高原則上不受任何的限制。其可按規格尺寸作適當的安排，尤其可以是每個槽之停留時間的函數，在此同時亦可確保有充分的混合。

本發明方法可於一或多個階段中進行。

本發明之一具體實施例中，根據本發明之方法包含以下階段：

- (1) 反應器中，令胺基腈或二腈和二胺或其混合物(適當的話連同其它聚醯胺-形成的單體和/或寡聚物)和一水性介質反應，溫度為90到400℃，較佳為180到310℃，壓力為0.1到35x10⁶巴，較佳為1到10x10⁶巴，以獲得一反應混合物，
- (2) 溫度為150到400℃，較佳為200到300℃，壓力低於階段1之壓力下，讓反應混合物作進一步的反應，其中溫度和壓力的選擇為使得獲得第一氣相和第一液相，並且該第一氣相和第一液相為分開者，以及
- (3) 溫度為90到370℃，較佳為200到300℃，壓力為0.1到30x10⁶巴下，摻合該第一液相和一氣相或包含水或一水

性介質的液相，以獲得一產物混合物。

除了階段3以外或是取代階段3，本方法可包含以下步驟：

- (4) 溫度為200到280℃和壓力為低於階段3之壓力下(如果有進行階段3的話)，後冷凝該產物混合物，其中溫度和壓力的選擇為使獲得包含水和氨之第二氣相及包含聚醯胺的第二液相。

該反應器或階段1或階段3中，抑或不僅是反應器或階段1中而也包括階段3中，可使用為固定床形式的金屬氧化物觸媒。

反應器中的反應通常可於一固定床觸媒，尤佳為布朗氏酸之固定床觸媒之存在下進行。

混合物中的胺基腈原則上可以是任何的腈，也就是任何具有至少一胺基和至少一腈基的化合物。 ω -胺基腈為較佳，特別是具有4到12個碳原子的 ω -胺基烷基腈，而尤佳為伸烷基部份中有4到9個碳原子者，或是具有8到13個碳原子的胺基烷基芳基腈，較佳的胺基烷基芳基腈為在芳族單元和胺基與腈基間具有至少一碳原子之一伸烷基的胺基烷基芳基腈。特佳的胺基烷基芳基腈為那些在相對1,4位置上有胺基和腈基者。

所用 ω -胺基烷基腈較佳為一線型 ω -胺基烷基腈，其中的伸烷基部份($-\text{CH}_2-$)較佳為包含4到12個碳原子，尤佳為包含4到9個碳原子，像是6-胺基-1-氰基戊烷(6-胺基己腈)，7-胺基-1-氰基己烷，8-胺基-1-氰基庚烷，9-胺基-1-氰基辛烷，10-胺基-1-氰基壬烷，而尤佳為6-胺基己腈。

6-胺基己腈通常根據已知方法，透過己二腈的氫化反應而得，例如說明於德國專利申請案836 938，848,654或美國專利第5 151 543號中。

當然也可以使用多數個胺基腈的混合物或一胺基腈與另外之共單體(像是己內醯胺)的混合物，或是下文定義的混合物。

一特定具體實施例中，尤其是共聚醯胺或支鏈型或鏈延伸型的聚醯胺為待製備情況下，係使用下列混合物取代純的6-胺基己腈：

50到99.99重量%的6-胺基己腈，較佳為80到90重量%的6-胺基己腈，

0.01到50重量%，較佳為1到30重量%之至少一種選自由脂肪族C₄-C₁₀- α,ω -二羧酸，芳族C₈-C₁₂-二羧酸和C₅-C₈-環烷二羧酸組成之群，

0到50重量%，較佳為0到30重量%具有4到10個碳原子的 α,ω -二胺，

0到50重量%，較佳為0到30重量%的 α,ω -C₂-C₁₂-二胺，和

0到50重量%，較佳為0到30重量%的 α,ω -C₅-C₁₂-胺基酸或其對應的內醯胺，

0到10重量%的至少一種無機酸或其鹽，

各別的重量百分比相加達100%。

適當的二羧酸包括脂肪族C₄-C₁₀- α,ω -二羧酸，像是丁二酸，戊二酸，己二酸，庚二酸，辛二酸，壬二酸，癸二酸，較佳為己二酸和癸二酸，尤佳為己二酸，和芳族C₈-C₁₂-二

羧酸，像是對苯二酸，以及也可以是C₅-C₈-環烷二羧酸，諸如環己烷二羧酸。

適當具有4到10個碳原子的 α,ω -二胺包括四亞甲基二胺，五亞甲基二胺，六亞甲基二胺，七亞甲基二胺，八亞甲基二胺，九亞甲基二胺和十亞甲基二胺，較佳為六亞甲基二胺。

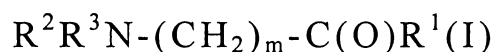
使用上述二羧酸和二胺的鹽類另外也是可能的，特別是己二酸和六亞甲基二胺的鹽，其為已知的66鹽。

所用 α,ω -C₂-C₁₂-二腈較佳為一種脂族二腈，像是1,4-二氰基丁烷(己二腈)，1,5-二氰基戊烷，1,6-二氰基己烷，1,7-二氰基庚烷，1,8-二氰基辛烷，1,9-二氰基壬烷，1,10-二氰基癸烷，尤佳為己二腈。

如有所需，也得以使用衍生自支鏈型伸烷基-伸芳基或烷基伸芳烴的二胺，二腈和胺基腈。

所用 α,ω -C₅-C₁₂-胺基酸可以是5-胺基戊酸，6-胺基己酸，7-胺基庚酸，8-胺基辛酸，9-胺基壬酸，10-胺基癸酸，11-胺基十一酸和12-胺基十二酸，較佳為6-胺基己酸，或其內鹽胺，特別是己內鹽胺。

對本發明方法而言，適當的起始物進一步包括含通式I之胺基羧酸化合物的混合物



此處R¹為-OH，-OC₁₋₁₂-烷基或-NR²R³，此處R²和R³各別為氫，C₁₋₁₂-烷基或C₅₋₈-環烷基，以及m為3，4，5，6，7，8，9，10，11或12。

尤佳的胺基羧酸化合物為那些其中 R^1 為 $-OH$ ， $-O-C_{1-4}$ -烷基(像是 $-O$ -甲基， $-O$ -乙基， $-O$ -正丙基， $-O$ -異丙基， $-O$ -正丁基， $-O$ -二級丁基， $-O$ -三級丁基)和 $-NR^2R^3$ (像是 $-NH_2$ ， $-NHMe$ ， $-NHEt$ ， $-NMe_2$ 和 $-NEt_2$)，以及 m 為5者。

特佳為6-胺基己酸，6-胺基己酸甲酯，6-胺基己酸乙酯，6-胺基-N-甲基己醯胺，6-胺基-N,N-二甲基己醯胺，6-胺基-N-乙基己醯胺，6-胺基-N,N-二乙基己醯胺和6-胺基己醯胺。

起始物為市售或可製備例如如歐洲專利申請案0 234 295和Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 17(1978) 9-16中所述。

也得以使用上述化合物，胺基羧酸化合物，內醯胺，二胺和二酸或其鹽之任何所希的混合物。

第一階段中的反應可在無觸媒或金屬氧化物觸媒存在下進行。後續說明中，所敘述之反應條件包含無觸媒和有觸媒(括弧中)的情況。

根據本發明，第一階段(階段1)涉及在約100(90)至約400(400) $^{\circ}C$ 溫度下，較佳為約200(180)至約350(310) $^{\circ}C$ ，尤其是約240(220)至約290(270) $^{\circ}C$ 下，用水加熱胺基腈，達約0.1至約35(15) $\times 10^6$ 巴，較佳為約1(1)至約15(10) $\times 10^6$ 巴，特別為約4(4)至約11(9) $\times 10^6$ 巴的壓力。該階段中，壓力和溫度可相互調整，其方式為可獲得一液相和氣相者。反應混合物較佳應以一單一的液相存在。

根據本發明，所使用水或水性萃取物之總量為使得胺基烷基腈相對水的莫耳比範圍為1:1至1:30(1:10)，尤佳之

範圍為1：2至1：10(1：8)，特佳範圍為1：2至1：8(1：6)，較佳為以所用胺基烷基脲為基準，使用過量的水或水性萃取物。

該具體實施例中，液相相當於該反應混合物，氣相則被分離出。氣相可立刻從液相中分離出，此乃該階段的一部份，或是此一步驟中形成的合成混合物可以兩相的形式存在：液相/氣相。壓力和溫度當然得以合成混合物係以單一液相存在的方式相互調整。

可藉由使用經攪拌或不經攪拌的容器或容器電池以及利用蒸發器(例如透過循環蒸發器或薄膜蒸發器，像是使用膜擠製機，或是透過可確保一加大之相界面的環狀碟盤式反應器)的裝置完成氣相的移除。再者，可以添加水蒸汽或惰性氣體至液相中的方式促進氣相的移除。

較佳為於一預選的溫度下調整壓力，使得於一既定溫度下，壓力小於氨的平衡蒸氣壓，但於大於合成混合物中其他組份的平衡蒸氣壓。依此方式可特別有助於氨氣的移除，因而加速酸鹼胺基團的水解。

另一具體實施例中，第一階段的反應器裝配有會限制反應物之任何軸向逆向混合的填充元件。結果，反應器中釋出的氨氣(主要是在進入反應器之後立刻釋出的氨氣)會以最直接的路徑抵達位於反應器頂端的氣相位置。透過上升氣泡或氣體的對流，反應器另外延長部份中對流動分佈型態所產生的破壞情況因而得以減到最低。

有關第一步驟中合成混合物的停留時間，其無任何的限

制；然而通常設定為約10分鐘至約10小時，較佳範圍為約30分鐘至約6小時。

雖然階段1中腈基的轉換度沒有任何的限制，但經濟上的考量會要求階段1中腈基的轉換度大體上不低於約70莫耳%，較佳為至少約95莫耳%，而尤其是在約97至約99莫耳%的範圍內，每一情況係以所用胺基腈的莫耳數為基準。

腈基的轉換度通常利用紅外線光譜(波長為2247時觀察到有CN的拉伸振動)，核磁共振或高效液相層析的儀器測定，較佳為利用紅外線光譜測量。

又一較佳具體實施例中，胺基腈/水的混合物藉助熱交換器而被持續加熱，並且將該經加熱混合物導入一已被加熱到相同溫度的反應器中，較佳為導入管中，如有所需，該管可包含像是蘇采爾(Sulzer)混合成份的內件，以避免逆向混合。當然胺基腈和水也可分開加熱。

根據本發明，其也不排除在含氧的磷化合物(特別是磷酸，亞磷酸和次磷酸)及其鹼金屬和鹼土金屬鹽與銨鹽(像是 Na_3PO_4 ， NaH_2PO_4 ， Na_2HPO_4 ， NaH_2PO_3 ， Na_2HPO_3 ， NaH_2PO_2 ， K_3PO_4 ， KH_2PO_4 ， K_2HPO_4 ， KH_2PO_3 ， K_2HPO_3 ， KH_2PO_2)存在下，於階段1中進行該反應，此種情況下， ω -胺基腈相對亞磷酸化合物之莫耳比的選擇範圍為0.01：1至1：1，較佳之範圍為0.01：1至0.1：1。

對不均勻催化反應而言，各別的方法步驟中，尤其有益者為使用已知的金屬氧化物，像是二氧化鈦，氧化鋯，氧化鋁，氧化釧，氧化鎂等等，較佳為布朗氏酸觸媒，選自

貝它沸石觸媒，片狀矽酸鹽觸媒或二氧化鈦觸媒，以增加特別是腈基的轉換率。此類型的觸媒說明於例如 WO 03/089496或本文所引據之先前技藝中。較佳為使用二氧化鈦，特別是包含70到100重量%銳鈦礦和0到30重量%金紅石的二氧化鈦，其中有高達40重量%的二氧化鈦可被其他的氧化物取代，像是氧化鎢。對於純起始物(胺基腈)而言，係偏好使用高銳鈦礦含量的二氧化鈦。該觸媒較佳之孔洞體積為每克0.05到5毫升，尤佳為每克0.2到0.5毫升。切削硬度值係於一小範圍中，譬如2 N到10 N，中等範圍中，像是大於10 N到20 N，或是其他高至好比超過20 N或25 N的數目。BET表面積較佳為超過每克5平方米，而尤佳為超過每克15平方米(DIN 66131)。

此等觸媒可從市售的TiO₂粉末製備。當使用氧化鎢時，有多達40重量%，較佳為30重量%，而最佳為15到25重量%的二氧化鈦被氧化鎢所取代。此等觸媒可依Ertl, Knözinger, Weitkamp所著"不均勻催化反應手冊"，VCH Weinheim，1997，第98頁以下所述製備。金屬氧化物可以所希之任何適當的形態使用。其等較佳的使用形態為丸狀，擠製物狀或以其他成型物件的形態使用。尤佳為使用平均直徑為1到6毫米以及平均長度為5到30毫米的擠製物。可單獨使用丸狀物和擠製物，或是和金屬質的填料，像是臘希(Raschig)環併用。可存在丸狀物和成型物件的混合物，或是可存在一連續層的金屬氧化物和成型物件。

上述的金屬氧化物不用於階段4中，但可用於階段1到3

中，較佳為用於階段1和3中，這種情況下，尤佳為使用於階段1中。

根據本發明，第一步驟中所得反應混合物可於階段2中作進一步的反應，反應溫度為約200(150)至約400(350)°C，較佳範圍為約210(200)至約330(300)°C，特佳範圍為約230(230)至約290(270)°C，而壓力為低於階段1的壓力。第二步驟中的壓力較佳為較階段1低至少約 0.5×10^6 巴，而通常壓力之範圍為約0.1至約 45×10^6 巴，較佳範圍為約0.5至約 15×10^6 巴，特佳範圍為約2至約 6×10^6 巴。

階段2中，溫度和壓力的選擇為使獲得一第一氣相和一第一液相，並且該第一氣相係和該第一液相分離。

基本上由氨和水蒸汽組成的第一氣相通常為利用一種蒸餾裝置(像是蒸餾管柱)被連續移除。蒸餾過程中，被共移除蒸餾液中的任何有機成份(主要是未經轉換的胺基腈)可被部份或全部再循環至階段1和/或階段2中。

階段2中，反應混合物的停留時間不受任何的限制，但通常為約2分鐘至約5小時，較佳範圍為約10分鐘至約1小時。

第一和第二階段間的產物管線視情況包含填充元件，像是臘希環或蘇采爾混合成份，其可使反應混合物變為氣相之受到控制的膨脹情況變地比較容易。

階段3中，該第一液相係與一包含水性介質的氣相或液相摻合，較佳為和水或水蒸汽或萃取物摻合。較佳為連續進行者。所添加水或萃取物(為液態形)的量較佳為約10到約500毫升，尤佳之範圍為約20到約150毫升，係以1公斤的第

一液相或第一固相，抑或第一液相和第一固相的混合物為基準。添加水或萃取物主要可補償階段2所導致水的流失量，並且進一步促進該合成混合物中酸醯胺基團的水解反應。此可使本發明更為有利，即階段1中所使用起始物的混合物可以只和一稍微過量的水併用。

本發明之另一具體實施例中，可在使用水性萃取物情況下進行階段3，該水性萃取物具有高達85%之較高含量的可萃取物。如有需要，高濃縮的水性萃取物可在導入階段3之前添加己內醯胺，以改善己內醯胺寡聚物的溶解度，並防止寡聚物的沉積，以及因此而導致裝置堵塞的狀況。

包含水或水性萃取物的氣相或液相較佳為在導入階段3之前於一熱交換器中預熱，然後和第一液相混合。反應器視情況安裝有可促進組份混合的混合元件。

來自階段2之經移除氣相的有機部份同樣可被再循環達第三階段中。

有機相的再循環利用通常以含水的形式進行。

階段3可以150到370°C的溫度和0.1到30x10⁶巴的壓力下操作。如果存在一觸媒床的話，可使用適用階段1的條件。

於一預選溫度下調整壓力，使得於一既定溫度下壓力小於氨的平衡蒸氣壓，但大於合成混合物中其他組份的平衡蒸氣壓。依此方式可能特別有助於氨氣的移除，因而加速酸醯胺基團的水解。

該步驟中，合用的裝置/反應器和上文所討論階段1者相同。

一較佳具體實施例中，該兩相程序步驟的進行是將第一階段的反應器控制為向下流動的模式，此種情況下，反應器最好是配備有限制反應物之任何軸向逆向混合的觸媒和/或填充元件。結果，反應器中釋出的氮氣(主要是在進入反應器之後立刻釋出的氮氣)會以最直接的路徑抵達位於反應器頂端的氣相位置。透過上升氣泡或氣體的對流，反應的進一步過程中對流動分佈型態所產生的干擾情況因而得以減到最低。

該步驟中的停留時間同樣沒有任何的限制，但經濟上的考量通常要求為約10分鐘至約10小時，較佳為約1至約8小時，特佳為約1至6小時。

階段3所得之產物混合物可依下文所述作進一步的檢測。

一較佳具體實施例中，階段3的反應混合物在第四階段中會被後冷凝，溫度為約200至約350°C，較佳為約220至300°C，特佳範圍為約250至270°C。階段4係於壓力較階段3為低的壓力下進行，較佳為約5到1000x10³巴，尤佳範圍為約10至約300x10³巴。該步驟的前後作業中，溫度和壓力的選擇為使獲得一第二氣相和一第二液相或固相，或是皆包含聚醯胺之第二液相和第二固相的混合物。

階段4之後冷凝步驟的進行較佳為使得聚醯胺的相對黏度值(25°C的溫度以及每100毫升，96重量%強度之硫酸中1克聚合物的濃度下測量)為約1.6到約3.5。

一較佳具體實施例中，液相中存在任何的水可利用惰性氣體(像是氮)排出。

階段4中之反應混合物的停留時間主要取決於所希的相對黏度，壓力和階段3中添加的水量。

階段3和階段4間的產物管線視情況包含填充元件，例如臘希環或蘇采爾混合元件，其允許氣相中合成混合物經控制的膨脹反應。

本發明之另一具體實施例中，階段3或可被免除，而以進行階段(1)，(2)和(4)的方式製備聚醯胺。

使用觸媒的此種變化方法較佳為以下列方式進行：

階段1中，至少一種胺基烷基腈用過量的萃取水加熱，達溫度範圍為約250至約350°C以及壓力為約4到30x10⁶巴，壓力和溫度互相調整使得合成混合物以單一液相的形式存在，並且以所用胺基烷基腈的莫耳數為基準下，腈基的轉換率不低於95莫耳%，獲得反應混合物。

階段2中，處理反應混合物所用的溫度範圍為約220至約300°C，壓力範圍為約1到約7x10⁶巴，第二步驟中的壓力較階段1至少低0.5x10⁶巴。同時間下，所得之第一氣相係與第一液相分離。

階段2中，所得的第一液相於階段3中經處理，處理的溫度範圍為約220至約300°C，壓力範圍為約10到約300x10³巴，所得第二包含水和氨的氣相係與第二液相分離。該階段中，透過溫度和停留時間的選擇，調整所得聚醯胺的相對黏度(依上文之說明測量)為所希值，其範圍為約1.6到約3.5。

然後依慣例將所得第二液相排出，如有所需則進行檢測。

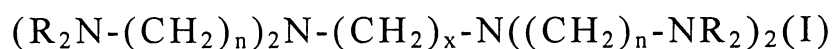
如果是使用金屬氧化物觸媒的話，可使用上述的低溫和低壓。

再者，本發明方法背景中為得以使用一種鏈延伸或支鏈化的反應，抑或其組合的反應。為達此目的，茲於各別階段中添加嫻熟本技藝人士所已知的聚合物分支物質或聚合物鏈延伸的物質。此等物質較佳為於階段3或4中添加。

合用的物質有：

作為分支劑或交聯劑之三官能基的胺或羧酸。適當之至少三官能基胺或羧酸的實例描述於歐洲專利申請案0 345 648中。該至少三官能基的胺或羧酸具有至少三個胺基，其可和羧酸基反應。其等較佳為不具有任何的羧酸基。該至少三官能基的羧酸具有至少三個羧酸基，其等可和胺反應，並且其等可以例如像是酯之衍生物的形式存在。該等羧酸較佳為不包含任何可和羧酸基反應的胺基。羧酸的適當實例有1,3,5-苯三酸，三聚脂肪酸(例如由油酸製得，並且具有50到60個碳原子)，萘聚羧酸，像是萘-1,3,5,7-四羧酸。羧酸較佳為定義成有機化合物，而非聚合物。

具有至少三個胺基之胺的實例為脞基三烷基胺，特別是脞基三乙烷胺，二伸烷基三胺，尤其是二伸乙基三胺，三伸烷基四胺和四伸烷基五胺，伸烷基的部份較佳為伸乙基。再者，樹狀體可用來作為胺。樹狀體較佳為具有通式I者



此處

R為H或 $-(CH_2)_n-NR^1_2$ ，此處

R^1 為 H 或 $-(CH_2)_n-NR^2_2$ ，此處

R^2 為 H 或 $-(CH_2)_n-NR^3_2$ ，此處

R^3 為 H 或 $-(CH_2)_n-NH_2$ ，

n 為 2 到 6 的整數，以及

x 為整數 2 到 14。

n 較佳為 3 或 4，特別是 3，而 x 為整數 2 到 6，較佳為 2 到 4，特別是 2。自由基 R 也可各自獨立具有所述的意義。 R 較佳為氫原子或基團 $-(CH_2)_n-NH_2$ 。

適當的羧酸為具有 3 到 10 個羧酸基團者，較佳為具有 3 或 4 個羧酸基團。較佳的羧酸為具有芳香和/或雜環核者。實例有苺基，萘基，蒽，聯苯基，三苯基，或雜環，譬如吡啶，聯吡啶，吡咯，吡嗪，呋喃，噻吩，嘌呤，喹啉，菲，吡啶，酞菁，萘菁(naphthalocyanin)。較佳為 3,5,3',5'-聯苯基四羧酸-酞菁，萘菁，3,5,5',5'-聯苯基-四羧酸，1,3,5,7-萘四羧酸，2,4,6-吡啶-三羧酸，3,5,3',5'-聯吡啶基四羧酸，3,5,3',5'-苯酮-四羧酸，1,3,6,8-吡啶四羧酸，尤佳為 1,3,5-苯三羧酸(1,3,5-苯三酸)和 1,2,4,5-苯四羧酸。此等化合物為市售者，或可以德國專利申請案 43 12 182 號中所述方法製得。如使用鄰位取代的芳族化合物，較佳為透過選擇適當的反應溫度避免形成醯亞胺。

此等物質為至少具有三官能基者，較佳為至少具有四個官能基。官能基的數目可以是 3 到 16，較佳為 4 到 10，尤佳為 4 到 8。本發明方法係於使用至少具有三官能基胺或至少具有三官能基羧酸下進行，但不使用此等胺或羧酸的混合

物。然而，少量至少具有三官能基的胺可存在於三官能基羧酸中，反之亦然。

該等物質的含量為每克聚醯胺含1到50微莫耳，較佳為每克聚醯胺含1到35微莫耳，尤佳為每克聚醯胺含1到20微莫耳。該等物質的含量較佳為每克聚醯胺含3到150微莫耳當量，尤佳為每克聚醯胺含5到100微莫耳當量，尤其是每克聚醯胺含10到70微莫耳當量。當量數是以胺官能基或羧酸官能基的數目為準。

使用雙官能基羧酸或雙官能基胺作為增鏈劑。其等包含兩個可以和胺基反應的羧酸基，或是兩個可以和羧酸反應的胺基。雙官能基的羧酸或胺，以及羧酸基或胺基不包含任何可和胺基或羧酸基反應的其他官能基。其等最好是不包含任何其他的官能基。適當之雙官能基胺的實例為那些可和雙官能基羧酸形成鹽類者。其可為線形脂肪族化合物，像是C₁₋₁₄-伸烷二胺，脂肪族化合物較佳為C₂₋₆-伸烷二胺，例如伸己基二胺。也可以是環脂肪族化合物。實例有異佛爾酮二胺，Laromin。支鏈的脂肪族二胺同樣是合用的，實例為Vestamin TMD(三甲基六亞甲基二胺，來自Hüls AG)。此外，二胺也可以是芳族-脂族物，例如可以使用正伸二甲苯基二胺。所有的胺都可在碳骨架上被C₁₋₁₂-烷基取代，較佳為C₁₋₁₄-烷基。

雙官能基羧酸例如為那些可和雙官能基胺形成鹽類者。其可為線形脂肪族二羧酸化合物，較佳為C₄₋₂₀-二羧酸。實例有己二酸，壬二酸，癸二酸，辛二酸。其等也可以是芳

族化合物。實例有間苯二酸，對苯二酸，萘二酸和二聚脂肪酸。

所用雙官能基本結構單元的含量為每克聚醯胺含1到55微莫耳，特佳為1到30微莫耳，尤其是1到15微莫耳。

一較佳具體實施例中，根據本發明所得耐綸-6中環狀二聚物的量可藉著先以己內醯胺水溶液萃取聚醯胺，再以水萃取和/或施以氣相萃取的方式進一步地調降(說明於例如歐洲專利申請案0 284 968中)。該後處理作業中所得低分子量的成份，像是己內醯胺，線型的己內醯胺寡聚物和環狀的己內醯胺寡聚物，可再循環至第一和/或第二和/或第三階段中。

所有階段中的起始混合物和合成混合物可和鏈調節劑與觸媒摻合，鏈調節劑像是脂肪族和芳族的羧酸和二羧酸，而觸媒像是含氧的磷化合物，以所用形成聚醯胺單體和胺基脲的量為準，其等用量為0.01到5重量%，較佳為0.2到3重量%。適當的鏈調節劑包括例如丙酸，乙酸，苯甲酸，對苯二酸和三丙酮二胺。

通常在製丸過程前，較佳為第二，第三和第四步驟中，將添加劑和像是顏料，染料及安定劑的填料加入合成混合物中。無論何時，合成或聚合混合物在製程其餘時段中不會接觸到固定觸媒床時，尤佳為使用填料和添加劑。一或多種經衝擊改性的橡膠可以添加劑的形態存在組合物中，其含量以整體組合物為基準，佔0到40重量%，較佳為1到30重量%。

茲以以下實例說明本發明：

實例

填充有二氧化鈦觸媒以及80巴下以絕熱方式操作之總長4.5公尺和內徑10公分的壓力水管於底部末端作連續進料，進料為入口流每小時20公斤的ACN和每小時14.6公斤的萃取水，萃取水係由91重量%的水，8重量%的己內醯胺單體和1重量%的己內醯胺二聚物所組成。入口流的溫度為208°C。85°C溫度下，反應器高1米處，以每小時5.3公斤的速率導入連續流的萃取水(其組成類似入口流的萃取水)。反應器高2米處會有另一個萃取水的側進料。該情況中，計量速率為每小時2.1公斤，對萃取水而言，係結合和第一側計量之相同的組成和溫度。

測流量管末端處獲得末端羧基濃度為25.3%(以末端胺基之濃度為準)的N6預聚物，以所有有機組成的總量為準，測流量管末端的速率為每小時23公斤。

比較實例1

以和實例1相同的方式進行比較實例1，除了沒有萃取水的側計量以外，也就是該入口流只包含每小時20公斤的ACN和每小時22公斤的萃取水，萃取水係由91重量%的水，8重量%的己內醯胺單體和1重量%的己內醯胺二聚物所組成。入口流的溫度為208°C。測流量管末端處獲得末端羧基濃度為15.4%(以末端胺基之濃度為準)的N6預聚物，以所有有機組成的總量為準，測流量管末端的速率為每小時23公斤。

比較實例2

以和實例1相同的方式進行比較實例2，除了用完全不含離子的水取代萃取水以外。因此，入口流為包含每小時22公斤的ACN和每小時13.3公斤完全不含離子的水。連續供給完全不含離子的水，第一側進料的速率為每小時4.8公斤，第二側進料為每小時1.9公斤。測流量管末端處獲得末端羧基濃度為17.2%(以末端胺基之濃度為準)的N6預聚物，以所有有機組成的總量為準，測流量管末端的速率為每小時23公斤。

比較實例3

以和實例1相同的方式進行比較實例3，除了用完全不含離子的水取代萃取水以外。也沒有任何的側計量進入連續反應器中。因此，入口流包含每小時22公斤的ACN和每小時20公斤完全不含離子的水。入口溫度同樣為208℃。測流量管末端處獲得末端羧基濃度為14.5%(以末端胺基之濃度為準)的N6預聚物，以所有有機組成的總量為準，測流量管末端的速率為每小時23公斤。

該實例說明，以萃取水取代完全不含離子的水以及其側計量之本發明方法所提供聚醯胺預聚物中，末端羧基的含量較先前技藝之方法為高。

五、中文發明摘要：

一種製備聚醯胺，其等之寡聚物或其混合物(適當的話包含另外的反應產物)的連續方法，包括胺基腈或二腈和二胺或其混合物(適當的話連同另外的聚醯胺形成單體和/或寡聚物)與由水性單體和寡聚物萃取物(以水萃取該聚合物製造聚醯胺而得)組成之水性介質在一反應器中反應，該反應器具有一垂直的縱軸，並且穿越其中之物流的方向大體上為縱向，其中沿垂直的縱軸將水和/或水性介質在二或多個不同位置處導入反應器中，其中水性介質在一或多個指定位置被導入。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種製備聚醯胺、其等之寡聚物或其混合物(適當的話，包含另外的反應產物)的連續方法，係透過胺基腈或二腈和二胺或其混合物(適當的話，連同另外的聚醯胺形成單體和/或寡聚物)與由水性單體和寡聚物萃取物(以水萃取該聚合物製造聚醯胺而得)組成之水性介質在一反應器中反應，該反應器具有一垂直的縱軸，並且穿越其中之物流的方向大體上為縱向，其中沿垂直縱軸兩個或兩個以上的不同位置處將水和/或水性介質導入反應器中，其中水性介質在一或多個指定位置被導入。
2. 如請求項1之方法，其中沿垂直縱軸處三或多個不同位置處將水性介質導入反應器中。
3. 如請求項1之方法，其中反應器為一測流量管，TVA反應器，以共-或逆流方式操作的多槽反應器，或是具反應性或不具反應性的蒸餾裝置。
4. 如請求項3之方法，其中該反應器為一多槽反應器或測流量管，其進料有胺基腈或二腈和二胺或其混合物，如果適當的話，連同某一端之另外的聚醯胺形成單體和/或寡聚物與第一部份的水性介質和後續延長部份所添加之其他部份的水性介質，而包含聚醯胺，其寡聚物或混合物的反應混合物則從另一端排出。
5. 如請求項1到4中任一項之方法，包含以下階段：
 - (1) 反應器中，令胺基腈或二腈和二胺或其混合物(適當的話，連同另外的聚醯胺形成單體和/或寡聚物)和一水

性介質反應，溫度為180到310°C，而壓力為1到10x10⁶巴，以獲得一反應混合物，

(2) 溫度為200到300°C，以及壓力為低於階段1之壓力下，讓反應混合物作進一步的反應，其中溫度和壓力的選擇為使得獲得第一氣相和第一液相，並且該第一氣相和該第一液相為分開者，

(3) 溫度為200到300°C和壓力為0.1到30x10⁶巴下，摻合第一液相和一氣相或包含水或一水性介質的液相，以獲得一產物混合物。

6. 如請求項5之方法，除了階段3以外或是取代階段3，本方法可包含以下步驟：

(4) 溫度為200到280°C和壓力為低於階段3之壓力下(如果有進行階段3的話)，後冷凝該產物混合物，其中溫度和壓力的選擇為使獲得包含水和氨之第二氣相及包含聚醯胺的第二液相。

7. 如請求項1到4中任一項之方法，反應器或階段1或階段3中，抑或不僅是反應器或階段1中而也包括階段3中，可使用為固定床形式的金屬氧化物觸媒。

8. 如請求項3或4之方法，係使用具有一垂直縱軸的反應器(1)，反應器(1)中，反應產物係由底部移除，形成的氨和任何進一步的低分子量化合物和水則從上方(2)移出，其中反應器(1)

- 包含至少兩個於縱向上互為上下排列的槽(4)，其中
- 該槽(4)以液體密封的底板(5)分離，

- 每個槽(4)透過液體的溢流(6)和下方緊鄰的槽(4)連接，並且液體產物流係透過最底部槽(4)的液體溢流(6)移出，
 - 每一槽(4)中液面上方處的氣體空間(7)透過一或多個導管(8)和緊鄰其上方處的槽(4)連接，導管朝在液面下具有供氣體離開用之通道(11)的氣體分配器(9)打開，
 - 並配備有至少一個導板(12)，其係垂直環繞每個氣體分配器(9)，並且其上端在液面下，下端位於槽(4)以液體密封的底板(5)上方處，並將每一槽(4)隔開，成為氣體會流入之一或多個空間(13)和氣體不會流入之一或多個空間(14)。
9. 如請求項1到4中任一項之方法，其中水性介質之固體含量的範圍為2到30重量%，並且有至少50重量%的固體物為內醯胺和具有2到6環成員之環狀寡聚形的內醯胺，其係衍生自所用的胺基腈。
10. 如請求項1到4中任一項之方法，其中水性介質最好是在至少兩個不同的位置導入反應器中。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)