



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

217 418

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 06 04 79
(21) (PV 2375-79)
(89) 135 826 DD
(32)(31)(33) Právo přednosti od 19 04 78
(W P C 08 G/204 891) DD

(51) Int. Cl. C 08 G 69/18

(40) Zveřejněno 30 04 82
(45) Vydáno 01.05 84

(75)

Autor vynálezu

SCHADE HUBERT dr.
NITZSCHE REINHARD

LEUNA,
HALLE (DD)

(54)

Způsob nepřetržité výroby polyamidových polotovarů

Způsob nepřetržité výroby polyamidových polotovarů tyčí s kruhovým profilem, profilovaných výrobků, trub, folií - cestou nepřetržité rychlé polymerace epsilon-kaprolaktamu, zároveň se sodnou solí-epsilon-kaprolaktamu za použití fyziologicky neškodných kokatalyzátorů.

K tomu dochází vlivem polymerace laktanu obsahujícího Na-laktam v přítomnosti acetylaktamu v několika reakčních zonách při rozdílných teplotách. Potom se rychle polymer zpracuje na polotovary.

217 418

Название изобретения

СПОСОБ НЕПРЕРЫВНОГО ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИАМИДНЫХ ПОЛУФАБРИКОВ

Область применения изобретения

Предложенный согласно изобретению способ служит для получения таких полуфабрикатов из полиамида-6, как круглые прутки, профильные изделия, трубы и пленки путем непрерывной быстрой полимеризации эпсилон-капролактама. Продукты обладают большим постоянством физических и химических характеристик и отличаются особо высокой вязкостью.

Характеристика известных технических решений

Получение полуфабрикатов путем прерывной быстрой полимеризации лактама в прессформах при температурах ниже точки плавления получаемых полиамидов используется уже длительное время. При этом к полиамиду, содержащему щелочный катализатор, например Na -капролактam, добавляется сокатализатор, например ацетиллактam или изоцианат и подогревается до температуры $130-180^{\circ}\text{C}$, причем смесь через несколько минут полимеризуется в твердую массу. Содержание Na в этой смеси составляет прибл. $0,1\%$, добавка ацетиллактама приблизительно 1% .

Проводился ряд опытов, направленных на достижение непрерывности этого процесса и одновременное соединение полимеризации с формованием.

Из публикаций известны следующие принципы метода:

полимеризация в экструдере: а) жидкое дозирование компонента
б) твердое дозирование компонента

полимеризация в реакторах
без подвижных частей

в) подогрев смеси, предназна-
ченной для реакции перед
реактором

г) подогрев смеси в реакторе

шестеренчатый насос в
качестве реактора

д)

- а) описание изобретения к патенту ЧССР 97 332,
выкладное описание изобретения к неакцептованной заявке
ФРГ I 495 658,
описание изобретения к патенту Великобритании 923 137,
описание изобретения к экономическому патенту ГДР 25 39I,
выкладное описание изобретения к неакцептованной заявке ФРГ
I 944 4I7 и I 8I5 4I6,
описание изобретения к патентам Великобритании 904 229 и
944 307 и патенту Швейцарии 380 952;
- б) описание изобретения к патенту ГДР 8I 960,
выкладное описание изобретения к неакцептованной заявке
ФРГ I 495 133,
- в) описание изобретения к патенту ГДР 68 075, к патенту
Франции I 559 287, к патенту США 3 525 7I9,
выкладное описание изобретения к неакцептованной заявке
ФРГ I 720 629;
- г) описание изобретения к экономическим патентам ГДР 50 002 и
25 39I, к патенту ЧССР 97 332, к патентам Великобритании
904 229 и 923 137 и патенту Швейцарии 380 952,
- д) описание изобретения к патенту Великобритании 9I9 246.

217 418

Полимеризация в экструдерах и при одношнековых машинах, и в частности, при двухшнековых машинах требует использования сложного, дорогого оборудования.

При этом выход относительно невелик и требуются большие количества энергии в самом маленьком объеме, чтобы пустить реакцию в ход.

При жидком дозировании возникает дополнительная проблема создания давления экструзии, так как расплав лактама в зоне загрузки очень жидкотекучий. Из этого возникают дополнительные проблемы уплотнения подшипников шнека.

При твердом дозировании возникает потребность в дополнительных операциях, связанных с производством, хранением и транспортом реагирующей твердой смеси, что менее выгодно.

Полимеризация в шестеренчатых насосах позволяет обойти многие из названных до сих пор трудностей. Шестеренчатые насосы имеют однако относительно незначительную пропускную способность в час и требуют применения самых реактивных из известных сокатализаторов таких, например, как изоцианаты, небезопасных с физиологической точки зрения. Если начало реакции замедляется, нагнетание сразу же прекращается, так как расплав лактама для шестеренчатых насосов слишком низковязок.

Простыми и недорогими являются трубчатые реакторы, оборудованные в случае необходимости смесительными элементами.

Однако здесь, как и во всех остальных упомянутых реакторах, имеется опасность того, что подводящие трубопроводы со способной к полимеризации смесью, через более или менее короткое время могут забиться осадками полимеризата. Отдельный подогрев компонентов здесь также не помогает, так как трубопроводы с Na - лактамсодержащим лактамом, например, при более высоких температурах со временем также забиваются вследствие полимеризации. Для того, чтобы полиамидные полупродукты могли обладать достаточной механической прочностью и, в частности, не получали хрупкий излом при ударных нагрузках, надо стремиться к относительной вязкости раствора η отн. = 3,5.

Чтобы достичь этого предлагаются такие многофункциональные сокатализаторы, как ~~ди~~ациллактамы или полиизоцианаты. Они либо трудоемки с точки зрения производства или с физиологической точки зрения вызывают опасения. В общем они реагируют так быстро, что вышеописанные трудности еще усиливаются.

Цель изобретения

Целью изобретения является разработка способа непрерывной быстрой полимеризации эpsilon-капролактама с последующим непрерывным формованием полимеризата в такие полуфабрикаты, как круглые прутки, профильные изделия, трубы и пленки.

Изложение сущности изобретения

В основу изобретения положена задача оформить быструю известную полимеризацию эpsilon-капролактама с Na-эpsilon-капролактамом в качестве катализатора и с ацетил-эpsilon-капролактамом в качестве наиболее важного сокатализатора, таким образом, чтобы было возможно применять физиологически безупречные легко получаемые сокатализаторы и достигать относительных вязкостей растворения (по ТГЛ 20055) экстрагированного полиамида не менее

$\eta_{\text{отн.}} = 3,8$. Сверх того должны быть применены такие смеси реакции, которые бы не образовывали твердого полимеризата при температурах ниже 100°C и в течение длительных периодов времени.

Непрерывная полимеризация лактама с Na-лактамом в качестве катализатора и ацетиллактамом в качестве сокатализатора в трубчатом реакторе, согласно описанию изобретения к экономическому патенту ГДР 50 002, снабженном при необходимости статическими элементами перемешивания, при температурах выше точки плавления получаемого полиамида с последующим формованием полимеризата в такие полуфабрикаты, как трубы, круглые прутки, профильные изделия, пленки, жгуты и т.д., решается согласно изобретению таким образом, что

содержание натрия смеси полимеризации составляет $\geq 0,03$ до

$\leq 0,045\%$,

предпочтительно 0,034 до 0,037%

Na-лактамосодержащий лактам из метилата натрия и лактама получают при температурах $\leq 125^{\circ}\text{C}$

Na-лактамосодержащий лактам не старше 24 час.

Na-лактамосодержащий лактам в жидком состоянии после его получения охлаждают до температуры $= 90^{\circ}\text{C}$, предпочтительно 75 до 85°C и хранят

содержание уксусной кислоты или ангидрида уксусной кислоты в ацетиллактаме составляет $\leq 0,5$ мг/г

ацетиллактамы применяют неразбавленно в количествах 0,25 до 0,45%, в пересчете на исходную смесь

ацетиллактамы применяют в соотношении $\leq 1:10$ с лактамом и смесь не старше 12 ч., предпочтительно не старше 6 ч.

способную к полимеризации смесь направляют через зону с температурой от 300 до 480°C , предпочтительно 390 до 450°C , затем через зону $270 - 250^{\circ}\text{C}$ и затем до выхода из реакции охлаждают до температуры $220 - 180^{\circ}\text{C}$.

Для прерывной быстрой полимеризации содержание натрия в исходной смеси в общем составляет примерно 0,1%. Эту рецептуру также применяют при непрерывной быстрой полимеризации выше точки плавления получаемого полиамида. Интересно, что согласно изобретению, при температурах ниже 220°C рецептура не полимеризуется в полуфабрикаты прерывным путем, а только непрерывным путем. Содержание

Na, кроме того, имеет большое влияние на молекулярный вес. В то время как при 0,1% Na достигаются лишь относительные вязкости растворения $\eta_{\text{отн.}} = 2,7 - 3,3$, при содержаниях Na 0,03 - 0,045 можно достигать относительных вязкостей растворения $\eta_{\text{отн.}}$ выше 4,0. При содержаниях Na ниже 0,03% бесперебойная полимеризация уже не обеспечивается.

Большое значение имеют также качество и предварительная термическая обработка Na-лактамосодержащего лактама. Чем выше

температура реакции, чем выше содержание Na, чем выше температура хранения и длительность хранения, тем больше опасность, что из продукта выделяются полимеризаты, вызывающие забивку трубопроводов. Слишком старый продукт вызывает одновременно уменьшение максимально достижимой относительной вязкости раствора. В крайнем случае это состояние может привести к тому, что полимеризация будет уже невозможна. Лучше всего применять Na-лактамосодержащий лактам сразу же после его получения с обязательным промежуточным включением маленького буфера.

После добавки сокатализатора получается смесь, пригодная для полимеризации.

Эта полимеризация, однако, достигает достаточной скорости только при температурах выше 250°C . При температурах ниже 100°C и нескольких дней не хватит для получения компактных полимеризатов.

Лишь через некоторое время из смеси в незначительном количестве выделяется порошкообразное осаждение. По этим причинам выгодно хранить Na-лактамосодержащий лактам при крайне низкой температуре и после добавки ацетиллактама поддерживать низкую температуру до входа в полимеризационную трубу.

Ацетиллактамы добавляют в количествах от 0,25 до 0,45%, в пересчете на исходную смесь полимеризации. Меньшие количества могут замедлить начало реакции, что нежелательно.

Большие количества отрицательно влияют на цвет и молекулярный вес полимеризата.

Ацетиллактамы можно применять в неразбавленном виде.

По соображениям техники дозирования разбавление лактамом может быть более удобным.

Оно не должно превышать соотношение 1:10, смеси не должны храниться свыше 12 ч., так как и смесь ацетиллактама с лактамом нельзя хранить неограниченное время без потери качества.

Кроме того, важным является то, что ацетиллактамы обладают высокой чистотой. Содержание уксусной кислоты или ангидрида уксусной кислоты не должно превышать 0,5 мг/г. При превышении

молекулярный вес полимеризата уменьшается и влияет отрицательно на полимеризацию.

Применяемые, согласно изобретению, смеси полимеризации только тогда дают высококачественный полимеризат, когда происходит очень быстрое достижение полимеризации. При слишком медленном подогреве катализаторы могут потерять активность или же выделяется твердый полимеризат, что способствует забивке трубопроводов. Как уже упоминалось, смеси в условиях прерывной полимеризации нельзя довести до компактного полимеризата. По этим причинам смесь полимеризации внезапно на коротком участке подвергают воздействию очень высокой температуры 300 - 480⁰С предпочтительно 390 - 450⁰С, для последующей реакции подают в участок прибл. такой же длины с температурой от 270 до 260⁰С, чтобы затем до выхода из реактора в случае надобности охлаждать ее до 180⁰С. Время пребывания составляет при этом от 15 до 25 ч. До какой степени охлаждают полимеризат зависит от вида последующего формирования. Если получают жгуты, которые затем гранулируют, или пленки, тогда требуется более высокая температуры, чем при получении, например, прутков диаметром 100мм.

Пример

Реактор представляет собой трубку высокого давления для давления до 375 ат. Длина его 10,6м и внутренний диаметр 55мм. Через всю длину он заполнен припаянными друг к другу спиралями, которые последовательно создают правое и левое завихрение. Он подразделен на 4 электрически обогреваемые зоны:

зона обогрева 1	800 мм
зона обогрева 2	2000 мм
зона обогрева 3	6000 мм
зона обогрева 4	1800 мм

Температуры измеряют при помощи термометров сопротивления, которые находятся в отверстиях трубки, но не вдаются в массу.

На-лактамсодержащий лактам, согласно описанию изобретения к экономическому патенту ГДР 55 663, получают непрерывным образом и добавляют через резервуар и поршневый дозировочный

насос в реактор. Уровень в резервуаре держится так, что время пребывания составляет ≤ 12 ч.

Ацетиллактамы можно вспрыскивать либо в трубопровод всасывания, либо в трубопровод нагнетания насоса на-лактами через маленький поршневый дозировочный насос. К реактору можно присоединить фланцами общепринятые прессформы, как например прессформы для калибровки в противодавлении, оголовки трубы для калибровки под вакуумом, фильеры для экструзии плоских листов или фильеры для получения экструдированных изделий.

Предложенный, согласно изобретению, способ применяют для непосредственного получения непрерывным путем из лактама высококачественных полуфабрикатов. Эти полуфабрикаты находят многообразное применение в машиностроении и могут во многих случаях заменить цветные и другие нежелезные металлы.

217 418

	I	2	3	4	5	6
Na %	0,842	0,045	0,035	0,039	0,042	0,04
соотношение ацтил- лактама к лактаму	I : 4	-	I : 6	I : 4	I : 4	I : 4
ацетиллактама %	0,4	0,4	0,3	0,35	0,45	0,3
общая пропускная способность кг/ч	52	75	50	68	45	49
температура (°C) резервуар Na-лактама	90	80	85	90	80	90
температура (°C) реактор						
зона I	340-360	420-480	400-460	390-450	390-450	390-430
зона 2	270-260	270-260	270	270-250	270	270
зона 3	260-240	260-240	255-230	250-230	255-230	260-240
зона 4	290-220	230-220	230-210	220-200	230-220	230-220
вход в реактор давления ат	80	45	120	130	80	70
η отн.полимеризата (ТГЛ 20055)	3,8	4,5	4,2	4,4	3,9	4,6
вид готового продукта	грану- лят	грану- лят	прутки Ø 80 мм способ проти- водав- ления	прутки Ø 100 мм способ проти- водав- ления		трубы с внеш- ним диа- метром 80 мм (способ калиб- ровки под ва- куумом)

Формула изобретения

- I. Способ непрерывного получения полиамидных полупродуктов путем полимеризации эpsilon-капролактама с Na-epsilon-капролактамом в качестве катализатора и ацетил-epsilon-капролактамом в качестве сокатализатора в трубчатом реакторе, в случае надобности, снабженном статическими элементами перемешивания, при температурах выше точки плавления получаемого полимеризата с последующим формованием полимеризата в такие полуфабрикаты, как трубы, круглые прутки, профильные изделия, пленки и т.д., отличающийся тем, что получают Na-лактамосодержащий лактам с содержанием Na от $\leq 0,03$ до $\geq 0,045\%$ при температурах от $\leq 125^{\circ}\text{C}$, охлаждают его до $\leq 90^{\circ}\text{C}$, предпочтительно $75 - 80^{\circ}\text{C}$, и в течение 24 часов перемешивают с $0,20$ до $0,45\%$ ацетиллактама, содержащего $\leq 0,5$ мг/г уксусной кислоты или ангидрида уксусной кислоты, что перемешивают и эту смесь в течение 6 до 12 часов с лактамом полимеризуют в первой зоне при температурах от 300 до 480°C , преимущественно 390 до 450°C , во второй зоне при 270 до 250°C и в третьей зоне при 220 до 180°C и затем полимер обрабатывают в полупродукты.
2. Способ по пункту I, отличающийся тем, что ацетиллактam и лактам применяют в соотношении $\leq 1:10$.

АННОТАЦИЯ

Способ непрерывного получения полиамидных полуфабрикатов - круглых прутков, профильных изделий, труб, пленок - путем непрерывной быстрой полимеризации эpsilon-капролактама вместе с Na-epsilon-капролактамом с использованием физиологически безопасных катализаторов.

Это происходит благодаря полимеризации Na-лактамсодержащего лактама в присутствии ацетиллактама в нескольких зонах реакции при различных температурах. Затем полимер сразу же перерабатывают в полуфабрикаты.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

217 418

1. Způsob nepřetržité výroby polyamidových polotovarů cestou polymerace epsilon kaprolaktamu v přítomnosti katalyzující sodné soli epsilon-kaprolaktamu a kokatalyzujícího acetyl-epsilon-kaprolaktamu v trubkovém reaktoru, opatřeném v případě potřeby narážkami při vyšších teplotách než je teplota tání vznikajícího polymeru s následujícím tvarováním polymerátu na polotovary jako jsou trubky, tyče s kruhovým profilem, profilované výrobky, folie atd., vyznačující se tím, že se připraví polymerační směs obsahující laktam se sodnou solí laktamu, přičemž obsah Na je v rozmezí od $\leq 0,03$ do $\geq 0,045$ % a příprava probíhá při teplotě ≤ 125 °C, pak se směs ochladí na < 90 °C, výhodně 75 až 80 °C a směs ne starší než 24 h se smísí s 0,2 až 0,45 % acetyl-laktamu obsahujícího - 0,5 mg/g kyseliny octové nebo anhydridu kyseliny octové, a po smísení se provádí polymerace nejpozději po 6 až 12 h od smísení, v první zoně při teplotách 300 až 480 °C, ve druhé zoně při 270 až 250 °C a ve třetí zoně při 220 až 180 °C a potom se polymer zpracuje na polotovary.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že acetyl-laktam se přidává ve směsi s laktamem v poměru - 1:10.

Uznáno vynálezem na základě výsledků expertizy, provedené Úřadem pro vynálezectví a patentnictví, Berlín, DD.