

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 69/00

C08G 69/08



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00817397.4

[45] 授权公告日 2004 年 10 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 1172976C

[22] 申请日 2000.12.14 [21] 申请号 00817397.4

[30] 优先权

[32] 1999.12.23 [33] DE [31] 19962573.5

[86] 国际申请 PCT/EP2000/012740 2000.12.14

[87] 国际公布 WO2001/048053 德 2001.7.5

[85] 进入国家阶段日期 2002.6.19

[71] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 R·莫尔施赫拉托 H·温特林

D·克劳斯

审查员 黄建成

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 隗永良 刘金辉

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 2 页

[54] 发明名称 制备聚酰胺的方法

[57] 摘要

本发明涉及通过下列步骤由氨基腈和水制备聚酰胺的方法：(1)在第一反应阶段，在 180 至 350℃ 的温度和使得同时存在气相和液相的 30 至 120 巴的压力下，使所述的氨基腈与水反应，(2)第一反应阶段中得到的反应混合物通过蒸发器区或通过绝热进行膨胀，除去水和氨，进入第二反应阶段，和 (3)在第二反应阶段，在 0.1 毫巴至 5 巴的压力和 230 至 320℃ 的温度下进行后缩合。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 由氨基腈和水制备聚酰胺的两阶段方法, 该方法是在第一反应阶段, 在 230 至 290℃ 的温度和使得同时存在气相和液相的 30 至 120 巴的压力下, 使所述的氨基腈与水反应; 第一反应阶段中得到的反应混合物通过蒸发器区或通过绝热进行膨胀, 在第一反应阶段通过塔除去水和氨, 进入第二反应阶段, 在第二反应阶段, 在 100 毫巴至 1500 毫巴的压力和 240 至 290℃ 的温度下进行后缩合。

2. 权利要求 1 的方法, 其中在所述的第一反应阶段中的反应在多相催化剂存在的情况下进行。

3. 由氨基腈和水制备聚酰胺的三阶段方法, 该方法是在第一反应阶段, 在没有催化剂存在的情况下, 在 230 至 290℃ 的温度和使得同时存在气相和液相的 30 至 120 巴的压力下, 使所述的氨基腈与水反应; 在第一反应阶段和膨胀步骤之间的第二反应阶段中使第一反应阶段得到的反应混合物在多相催化剂的存在下在 200 至 320℃ 的温度和使所述的反应混合物以单一液相存在的压力下进行反应; 将上述反应阶段中得到的反应混合物通过蒸发器区或通过绝热进行膨胀, 在第二反应阶段通过塔除去水和氨, 进入第三反应阶段, 在第三反应阶段, 在 100 毫巴至 1500 毫巴的压力和 240 至 290℃ 的温度下进行后缩合。

4. 权利要求 1 至 3 的任一方法, 其中所说的催化剂选自氧化锆、氧化铝、氧化镁、氧化铈、氧化镧、二氧化钛、 β -沸石和片状硅酸盐, 它们可以被掺杂。

5. 权利要求 4 的方法, 其中所说的催化剂为锐钛型含量至少为 70wt% 的二氧化钛。

6. 权利要求 1 或 2 的方法，其中将第二反应阶段得到的水和氨也加入到所述的塔中。

7. 权利要求 3 的方法，其中将第三反应阶段得到的水和氨也加入到所述的塔中。

8. 权利要求 1 至 3 的任一方法，其中连续地向所述的第一反应阶段中供水。

制备聚酰胺的方法

本发明涉及由氨基腈和水制备聚酰胺的方法。

氨基腈与水制备聚酰胺的反应，例如，从 DE-A-197 09 390 中已为人知晓，其中在多相金属氧化物固定床催化剂的存在下，水-氨基腈反应混合物在高温和高压下经过多步过程进行反应。所用的催化剂改进了粘度组合并增加了聚酰胺中的端羧基数。催化剂可从反应产品中分离出来以便它不对产品性质产生不良影响。

与以传统方式由己内酰胺聚合得到的聚酰胺相比，由氨基己腈 (ACN) 制备的聚酰胺中的端羧基数常常低很多。另外，常常需要很长的总反应混合物停留时间以得到可以被压片、被提取和被干燥的预聚物熔融体。由于此原因和大量的反应步骤，该方法并不总是在经济上有利或其资金投入成本相当高。

本发明的目的是提供一种由氨基腈和水制备聚酰胺的方法，所述方法要求较少的反应阶段，并且空间-时间收率得到改进。本方法也可优选导致产品中端羧基含量增加。

我们发现根据本发明按照下列步骤通过由氨基腈和水制备聚酰胺的方法可达到所述目的：

(1) 在第一反应阶段，在 180 至 350℃ 的温度和使得同时存在气相和液相的 30 至 120 巴的压力下，使氨基腈与水反应，

(2) 将第一反应阶段得到的反应混合物通过蒸发器区或通过绝热进行膨胀，除去水和氨，进入第二反应阶段，和

(3) 在第二反应阶段，在 0.1 毫巴至 5 巴的压力和 230 至 320℃ 的温度下进行后缩合。

在本发明的一个实施方案中，第一反应阶段的反应在多相催化剂的存在下进行。

在本发明进一步的一个实施方案中，第一反应阶段的反应在没有催化

剂的条件下进行,使第一反应阶段得到的反应混合物在第一反应阶段和膨胀阶段之间的另一个反应阶段中,在多相催化剂的存在下,在 200 至 320 °C 的温度和使得反应混合物以单一液相存在的压力下进行反应。

因此上述实施方案包括 2 或 3 个阶段,它们可以连续或间歇地进行操作。

这些实施方案的共同之处在于第一反应阶段氨基腈与水在包含气相、液相和反应混合物的反应器中进行反应和气相组分可通过塔从液相中分离出来。

本发明中有用的催化剂包括已知的多相催化金属氧化物如氧化锆、氧化铝、氧化镁、氧化铈、氧化镧和优选的二氧化钛,也包括 β -沸石和片状硅酸盐。特别优选锐钛型二氧化钛。二氧化钛优选至少 70wt%、特别优选至少 90wt%、特别是基本完全为锐钛型。我们进一步发现硅胶、沸石和掺杂金属氧化物,例如以钨、铜或氟化物进行掺杂,显著改善所提及的反应物的反应。有用的催化剂特别明显呈轻微布朗斯台德酸性,比表面积大。根据本发明,多相催化剂为宏观可见的形式,容许从催化剂中以机械方式脱出聚合物熔融体,例如通过筛或过滤器。例如,催化剂可以挤出颗粒形式或以填料涂层的方式进行使用。

本发明的两个实施方案将按照附图进行更具体的描述,在此

图 1 和图 2 为图解本发明两个实施方案的示意图。参考数字有如下含义:

- 1: 氨基腈进料
- 2: 水进料
- 3: 第一反应阶段
- 4: 塔
- 5, 6: 以催化剂涂布的内部构件
- 7: 蒸发器区
- 8: 缩聚步骤
- 9: 塔

- 10: 泵
- 11: 聚酰胺出口流
- 12: 泵
- 13: 第二反应阶段

两阶段实施方案（见图1）

本发明方法以不同的反应区为特点。氨基腈与水的反应（1）在第一反应阶段（3）中在180至350℃的温度、优选在230至290℃的温度下进行。压力的选择应使得除了液相外，还存在特别包括氨和水并可通过塔（4）除去的气相。特别优选按这样一种方式调节压力以便反应混合物的水含量保持不变并且大量氨从气相中除去。在一个优选实施方案中，将水（2）连续供给在反应阶段中的反应混合物并通过气相或塔（4）进行连续脱水。因此反应阶段具有30至120巴的高压力。

根据本发明，反应空间包含多相金属氧化物催化剂或以催化剂涂布的内部构件（5，6）。如有需要，将水连续流过的反应区从空间上与含催化剂材料的那些反应区分开。

由高压转入低压阶段（分离器或缩聚阶段）

随后对加压反应混合物进行绝热膨胀处理或通过蒸发器区进入缩聚阶段（8）。

绝热膨胀

当反应混合物中的水含量以总质量计不超过10wt%时，优选绝热膨胀。

膨胀的结果是通过利用反应热或原来储存在聚合物熔融体中的热焓对仍存在于聚合物中的水进行闪蒸。与在热交换器表面上传统的水蒸发相反，在闪蒸的过程中，在热交换器表面或其它设备的表面上不可能出现聚合物基质沉淀。避免了由于有机或无机沉淀物产生的污垢。另外，方法中释放的热量被直接用于水蒸发，进一步节省能量和成本。此外，因为降低温度会将缩聚平衡移至较高分子量产品一侧，所以希望反应混合物冷却下来。

在膨胀过程中释放的水蒸汽包括诸如氨基腈单体和低聚物之类的挥发性组分。通过塔(9)进行精馏从系统中除去水蒸汽并将有机物循环回此过程中。

通过蒸发器区进入第二反应阶段

当引入第二缩聚阶段的反应混合物中水含量很高(大于10 wt %)时,使用蒸发器区(7)是有利的。可将反应混合物中的挥发性、低分子量组分如水和氨转入那里的气相中。另外,蒸发区确保将足够的热量输入反应混合物中以补偿由于水蒸发对混合物造成的冷却。

蒸发器区中的温度在230至350℃之间、优选在250至290℃之间,停留时间一般小于5分钟、优选小于60秒。蒸发器区为管束构型(7)是有利的,其中如有必要,管在轴向拥有周期性重现的横截面收缩。

在蒸发区下面,优选将反应混合物引入质量传输区,在此区中保持蒸发区的压力和温度条件。在此可继续液相和气相之间的质量传输,并改进氨的分离。管状质量传输区包括内部构件,例如填料如腊希环、金属环和线网填充料以便提供很大的表面积。质量传输区也可采用其它已知的蒸发器设备如强制循环蒸发器和薄膜蒸发器,例如薄膜挤压器(filmtruders)或圆盘反应器的形状。

根据本发明,以上述催化剂组分涂布填料或直接将粒状催化剂用作填料。这决定性地改进了反应混合物中腈和酰胺基团的转化率。

后缩合

膨胀后或在蒸发器区蒸发后得到的产品在至少一个后续反应阶段(8),即分离器或缩聚阶段,如有必要,可同样包含多相催化剂,经历后聚合或后缩合处理,如果合适,按已知的方法在降低的压力下进行。在此分离区中的压力一般在0.1毫巴至5巴之间、优选在100毫巴至1500毫巴之间,熔融体的温度在230至320℃之间、优选在240至290℃之间、特别优选在250至270℃之间。

将在此被释放进入气相的组分与从蒸发和质量传输区而来的蒸汽在塔(9)中一起进行精馏是有利的。例如可在与蒸发区相同的压力条件下操作

此塔。精馏过的氨和水蒸汽从此塔的顶部放出并进行冷凝。可将所得到的水和沉积在塔底部的低分子量组分或低聚物返回反应物流中。

三阶段实施方案（见图2）

在与前面描述相符的第一阶段（3）中，将氨基腈-水混合物按与两阶段实施方案相同的方式进行反应。但是，在三阶段实施方案中，此步优选不使用催化剂床进行操作。

催化剂床位于下游第二反应阶段（13），例如管式反应器中，在此调整压力使反应混合物以单一液相存在。为了保证系统单一相的性质，使用泵（12）将反应混合物引入管式反应器中是有利的。管式反应器中的温度在200至320℃之间、优选在210至290℃之间、特别优选在220至260℃之间。

也与两阶段实施方案中相同，再将第二阶段产品通过绝热或通过蒸发器和质量传输区（7）转移至第三阶段（8）以除去水和进行后缩合。

添加剂

作为通常的添加剂，以单体总量计，按0至5wt%、优选0.05至1wt%的量使用颜料如二氧化钛、二氧化硅或滑石；链调节剂如脂族和芳族羧酸和二羧酸例如丙酸或对苯二酸；稳定剂如铜（I）和碱金属卤化物；成核剂如硅酸镁或氮化硼；催化剂如亚磷酸以及抗氧化剂。添加剂一般在造粒前以及在聚合前、聚合期间或聚合后、优选聚合后加入。特别优选在反应混合物通过含多相催化剂的那些反应区后才将添加剂加入反应混合物中。

进一步加工

可按照通常的方法，再对根据本发明得到的聚合物（11）进行进一步的处理，例如使用通常的方法通过以熔融的状态挤出、随后通过水浴冷却、再造粒将其转换成颗粒状。可再将颗粒状聚合物以传统方式进行提取，随后或同时转变成高分子量的聚内酰胺。例如，可以水或己内酰胺水溶液进行提取。另一种可能性是如例如EP-A-0284 968所述的气相提取。终产品

所希望的粘度数一般在 120 至 350ml/g 之间, 并可按传统方式进行调节。

对于进一步的填料、单体混合物、催化剂和处理步骤, 见 DE-A-197 09 390。

下文的实施例对本发明进行说明并证实本发明容许制备高粘度的聚酰胺。

实施例

分析

使用 Ubbelohde 粘度计, 在 25℃ 下在 1wt% 的 96% 硫酸溶液中, 被提取产品的相对粘度 (RV) 进行测定, 作为分子量增加和聚合度的量度。

关于提取, 在回流的条件下, 将 100 份重量的聚合物与 400 份重量的完全去离子水在 100℃ 下搅拌 32 小时, 除去水后, 在 100℃ 下在减压下慢慢干燥 20 小时, 即不进行后缩合。

实施例方法的间歇实施方案

实施例 1、2、3 和 4 在 1 升的高压釜中间歇地进行。

方法第一阶段 (高压)

在反应物加入后, 对高压釜进行密封、排空并反复以氮气进行冲洗。在加热至所希望的反应温度后, 在活塞泵的协助下, 通过高压釜的卸料口将水连续供给反应混合物。蒸汽管线上的阀门调节高压釜的内压。搅拌反应容积的上部。

方法第二阶段 (后冷凝)

第一阶段的反应到时间时, 停止供水并在 30-60 分钟内降低反应器中的压力和温度或调至后缩合所要求的值。在后缩合相后, 将聚合物熔融物挤入水浴中, 进行造粒并干燥。

在固定床催化剂的存在下的聚合实施例使用的是由 Finnti 型 S150 二

氧化钛制备的直径为 4 毫米和长度在 5 至 20 毫米的粒状催化剂进行。二氧化钛为锐钛型，被固定在高压釜内并使用筛与出口流体分开。

反应混合物的组成、工艺条件和所得聚酰胺的相对粘度列于下面的表 1 中。

实施例方法的间歇式实施方案

实施例	ACN: H ₂ O*	催化剂	阶段 1				压力降低 [min]	阶段 2			
			压力 巴	温度 [°C]	VWD [min]	H ₂ O [g/h]		压力 巴	温度 [°C]	VWD [min]	RV
1a	1:4	无	30	270	120	60	60	1	270	120	2.64
1b	1:4	TiO ₂	30	270	120	60	60	1	270	120	2.95
2a	1:4	无	30	270	60	120	60	1	270	120	1.91
2b	1:4	TiO ₂	30	270	60	120	60	1	270	120	2.35
3a	1:2	无	30	270	120	60	60	1	270	120	2.58
3b	1:2	TiO ₂	30	270	120	60	60	1	270	120	2.92
4a	1:6	无	30	270	120	60	60	1	270	120	2.47
4b	1:6	TiO ₂	30	270	120	60	60	1	270	120	2.75

VWD: 停留时间
TiO₂: 颗粒二氧化钛
CAN/水的摩尔比
RV: 相对粘度

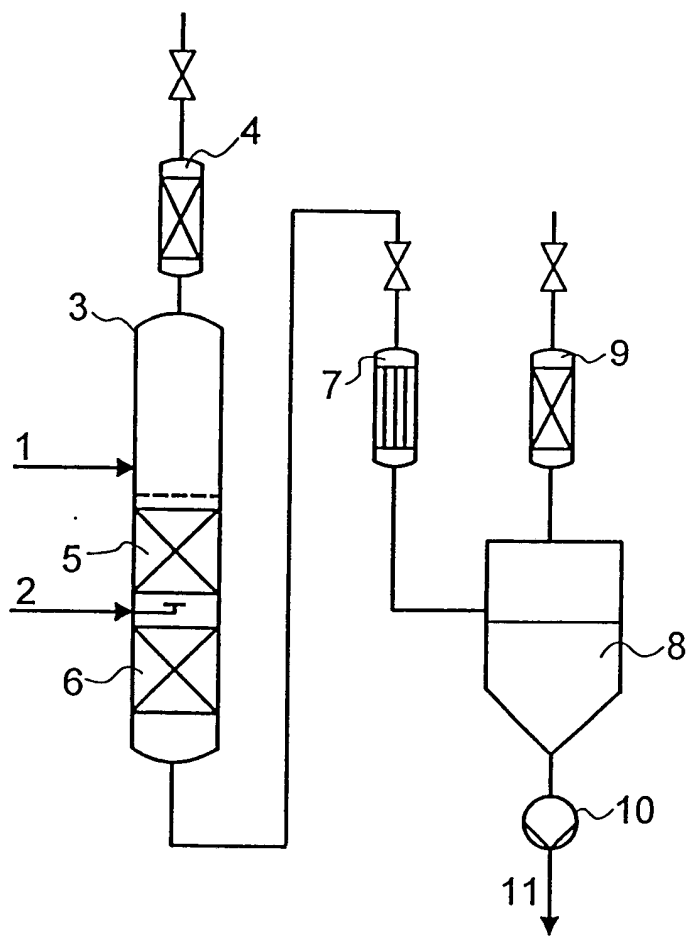


图 1

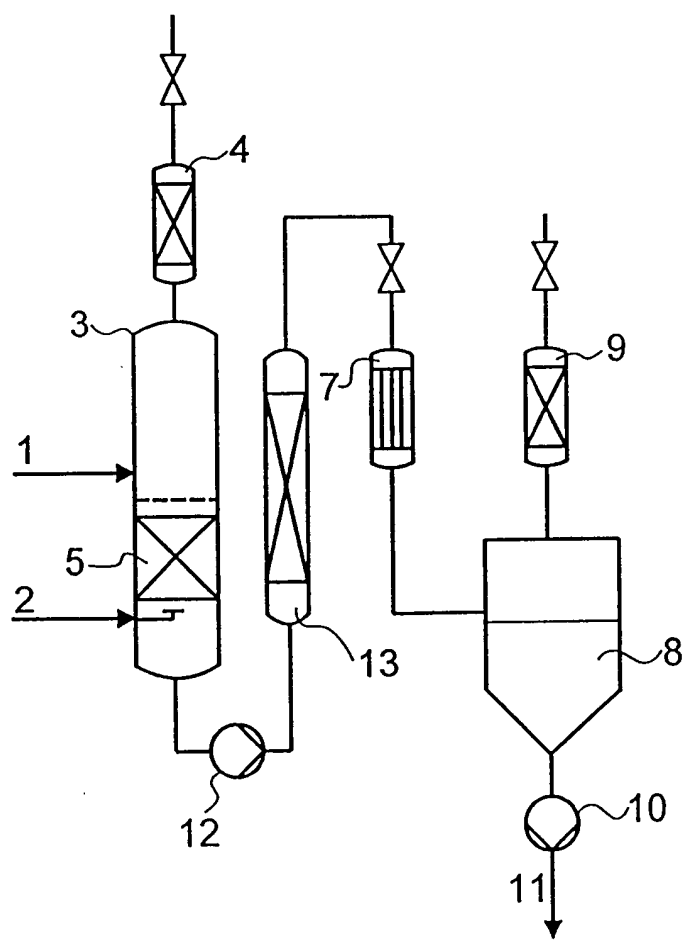


图 2