

РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ

(19) BG

(11) **64392 B1**
7(51) C 08 G 69/14, 69/46



ОПИСАНИЕ КЪМ ПАТЕНТ

ЗА

ИЗОБРЕТЕНИЕ

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

(21) Регистров № 104465
(22) Заявено на 22.05.2000
(24) Начало на действие
на патента от: 24.11.98

Приоритетни данни

(31) 19752181.9 (32) 25.11.97 (33) DE

(41) Публикувана заявка в
бюлетин № 1 на 31.01.2001
(45) Отпечатано на 31.12.2004
(46) Публикувано в бюлетин № 12
на 31.12.2004
(56) Информационни източници:
DD 213936; DE 4321683
US 4049638; US 5077381
DE 2501348; EP 0123881
EP 0306872

(62) Разделена заявка от рег. №

(73) Патентоприитежател(и):
BASF AKTIENGESSELLSCHAFT,
LUDWIGSHAFEN, (DE)

(72) Изобретател(и):
Hans-Harald Huenger, Ellerstadt
Alfons Ludwig, Hoexter
Rainer Neuberg, Dannstadt-Schauernheim
Gunter Pipper, Bad Duerkheim
Thomas Sauer, Dirmstein
Axel Wilms, Weisenheim (DE)

(74) Представител по индустриална
собственост:
Правда Георгиева Бойкова, 1000 Со-
фия, ул. "Хан Аспарух" 26

(86) № и дата на PCT заявка:
PCT/EP1998/007579, 24.11.98

(87) № и дата на PCT публикация:
WO1999/026997, 03.06.99

(54) МЕТОД ЗА ПОЛУЧАВАНЕ НА ПОЛИАМИДИ

(57) По метода екстракционната вода от екстракцията на полиамид се концентрира най-много до 85% тегл., смесва се със свеж лактам до съдържание на вода от 0,5 до 13% тегл. и по време на полимеризацията се провежда поне едно адиабатно разширение.

12 претенции, 2 фигури

BG 64392 B1

(54) МЕТОД ЗА ПОЛУЧАВАНЕ НА ПОЛИАМИДИ**Област на техниката**

Настоящото изобретение се отнася до метод за получаване на полиамиди от смес от най-малко един лактам и вода при условията за синтез на полиамиди, при който по време на полимеризацията се провежда най-малко едно адиабатно разширение.

Предшестващо състояние на техниката

Полиамидите, които се получават главно чрез полимеризация на капролактam, съдържат в зависимост от температурата при равновесие 8 до 15 % капролактam и негови олигомери. Тези примеси пречат на следващите обработки и поради това се отстраняват след гранулиране най-често чрез екстракция с вода, с вода, съдържаща капролактam, или алкохол или чрез третиране в инертен газ или под вакуум.

При екстракцията с вода обикновено отпада съдържаща от 2 до 15 % тегл. капролактam и негови олигомери екстракционна вода, която от съображения за икономии и защита на околната среда, следва да се преработи така, че капролактamът и неговите олигомери да се включат отново в процеса на полимеризацията.

Съответно, DD-A-213 936, DE-A-4321683 и US-A-4 049 638, например, описват методи за получаване на поликапролактam, които предвиждат използването в процеса на полимеризация на капролактam, съдържащ вода до 15 %. EP-A-745 631 разкрива повторно използване на водните екстракционни разтвори чрез добавяне на малки количества ди- или поликарбоксилни киселини, тъй като екстрактът полимеризира по-бавно от капролактама.

Тъй като екстрактът съдържа, също така, значителни количества циклични олигомери, които остават непроменени при полимеризацията, разработени са редица методи за разрушаване на тези олигомери или превръщането им в линейни олигомери. Обикновено олигомерите се разрушават с помощта на фосфорна киселина или чрез нагряване при високи температури. Така например, патент US-A-5 077 381 описва метод за разрушаване на

олигомери при температури от 220 до 290°C, за предпочитане под повишено налягане. Използването на оцетна киселина и ортофосфорна киселина за разпадане на олигомери е описано, например, в DD-A-213 936.

Преди връщането му отново в процеса на полимеризация, екстрактът, обикновено с концентрация около 10 % тегл., трябва първо да бъде преработен, което като правило означава концентрирането му. Преработването обикновено се извършва чрез дестилиране на водата. DE-A-2501348 описва концентриране до над 70% тегл. с изолиране на достъпа на кислород от въздуха и добавяне на свеж капролактam към екстракционната вода преди концентрирането. EP-A-123 881 описва добавяне на капролактam към екстракта преди концентрирането за предотвратяване на утаяване на олигомерите.

Концентрирането се провежда обикновено на два етапа. В първия етап 10% разтвор се концентрира до около 75-80% капролактam и олигомери с използване на конвенционални изпарители. След последващото изпаряване до над 98%, разтворът е готов за полимеризация. Водният разтвор на капролактam и капролактамови олигомери е нестабилен при съхранение при концентрации над 70-80%, тъй като олигомерите частично се утаяват.

Когато този метод на концентриране се прилага за екстракционни води от съдържащи пигменти полиамиди, проблемите се увеличават. Към полиамидите, непосредствено преди гранулирането, за предпочитане - по време на полимеризацията, се добавят матиращи TiO_2 -пигменти. Тези матиращи TiO_2 -пигменти допълнително са повърхностно обработени или са покрити с неорганични вещества за повишаване на устойчивостта на UV светлина и придаване на определени свойства, като диспергируемост и размери на частиците. При екстракцията на полиамидните частици тези неорганични помощни вещества се екстрахират частично с капролактама и капролактамовите олигомери и след това се отделят в процеса на концентриране на екстракционните водни разтвори, по-специално върху контактните повърхности на топлообменника. Това значително съкращава експлоатационния живот на изпарителните инсталации и освен това води до повишаване на опасността от запушване на топлообменника. Подобни проблеми с отлага-

нето по повърхностите на топлообменниците има при процеса на изпаряване на водата в полимеризационния стадий, когато концентрацията се връща обратно в процеса на полимеризация на капролактама, тъй като концентрацията по същите причини съдържа тези неорганични вещества.

За решаване на тези проблеми ЕР 306 872 препоръчва използване на пигменти, които включват компоненти, разтворими във вода при 100°C под 0,1 %. Това ограничаване на избора на пигменти, обаче, е определен недостатък.

Техническа същност на изобретението

Предмет на изобретението е създаване на усъвършенстван метод за обработване и последващо преработване на екстракционните води от екстракцията на полиамиди, по-специално съдържащи пигменти полиамиди, за получаване по опростен начин и без посочените проблеми на концентриран екстракт, който може да бъде върнат в полимеризацията.

Установено е, че посочените проблеми се решават, като екстракционната вода се концентрира до екстракт с концентрация, не повече от 85 % тегл. и този разтвор се смесва със свеж лактам в съотношения от 1:1 до 1:8. Получената смес съдържа от 0,5 до 13 % вода. Тя може да бъде върната в процеса на полимеризация без посочените проблеми, ако водата се отдели по време на полимеризацията чрез адиабатно разширение.

Настоящото изобретение също така включва метод за получаване на полиамиди от най-малко един лактам, по-специално капролактама, в даден случай и други мономери и обичайните помощни вещества и пълнители, който включва следните етапи:

а) концентриране на екстракционната вода от екстракцията на полиамида до екстракт с концентрация, не повече от 85 %;

б) коригиране на концентрацията на водата в получения концентрат до 0,5 до 13 % чрез добавяне на свеж лактам;

в) подлагане на получената смес на полимеризация при условията на получаване на полиамид, и

г) осъществяване на поне едно адиабатно разширение по време на полимеризацията за намаляване на съдържанието на вода.

Методът съгласно настоящото изобретение е значително по-екологичен, по-опростен и по-икономичен от известните в същата област на техниката методи. При участието на екстракционната вода, която идва от екстракцията на съдържащ пигменти полиамид, се избягва отлагането на неорганични вещества от екстракционния разтвор и образуването на наледи от тези вещества, по-специално върху топлообменните повърхности. Освен това, се установи, че съставът на използваната смес води до ускоряване на полимеризацията.

Отделящият се при екстракцията екстракционен воден разтвор съдържа в общия случай органични и в даден случай неорганични вещества в границите от 4 до 15 % тегл. За да може да бъде върнат отново в процеса на полимеризация, този разтвор трябва да бъде преди всичко концентриран. Това се прави по познат начин, например в еднокорпусна или многокорпусна изпарителна инсталация с кратко време на престой, например в изпарител на Роберт, изпарител с низходящ филм, тънкослоен изпарител или циркуляционен изпарител. Изпарението се провежда до постигане най-много на 85 % концентрация на екстракта, тъй като при тази концентрация все още не се наблюдава утаяване на разтворените съставки. За предпочитане е изпарението да се води до концентрации от 60 до 85 % тегл., по-специално от 70 до 85 %. Температурите на изпарение в общия случай са в границите от 103 до 115°C, за предпочитане от 107 до 112°C при нормално налягане. Обикновено изпарението се провежда като непрекъснат процес.

Специално за предпочитане е добавянето на свеж лактам към екстракционната вода да се извърши преди концентрирането, особено ако екстракцията на полиамида не се провежда с капролактама съдържаща вода. Това подобрява стабилността на концентрирания екстракт по отношение на евентуално утаяване на олигомерите по време на концентрирането. При това тегловното отношение на добавения капролактама към съдържащите се в екстракта вещества се избира от стойностите от 0,1 до 1,5, за предпочитане от 0,5 до 1.

Концентрираният екстракт, получен след концентрирането, обикновено е с температура в границите от 107 до 112°C и се смесва с предвидения за полимеризацията капролактама. Използва се такова количество лактам, че ре-

зултантната смес да съдържа вода в границите от 0,5 до 13 % тегл., за предпочитане от 0,5 до 10 %, особено за предпочитане от 0,8 до 7 %, по-специално от 1 до 4 %, и особено за предпочитане от 1,9 до 3,5 %. За постигане на такова съдържание на вода, концентрираният екстракт се смесва обикновено с лактам в отношение от 1:1 до 1:12, за предпочитане от 1:1 до 1:10, по-специално от 1:1 до 1:8. Високата концентрация на лактам (обикновено в границите от 79 до 95 % тегл.) подобрява разтворимостта на олигомерите, присъстващи в сместа, така че не се наблюдава утаяване. Вследствие на това сместа е стабилен и може да престои не по-малко от няколко часа до следващата операция, без да се получи блокиране в инсталацията.

Сместа се подлага след това на полимеризация, която обикновено се провежда като непрекъснат процес и по същество съгласно метода, описан в DE-A-4321683. За предпочитане полимеризацията се провежда при условия, при които сместа е състояние на еднофазна течност, т.е. при повишена температура и повишено налягане. Обикновено се работи при температура в границите от 230 до 310°C, за предпочитане от 240 до 290°C и при налягане в границите от 5 до 40 bar, за предпочитане от 12 до 20 bar.

Наличната в сместа вода катализира полимеризацията при условията на полимеризация. Обаче, за да се получи високомолекулярен полиамид, съдържанието на вода трябва значително да се намали. Това се осъществява чрез адиабатно разширение на полимеризационната смес, за предпочитане до налягане в границите от 0,1 mbar до 1,8 bar, по-специално в границите от 1 mbar до 1,3 bar, за предпочитане атмосферно налягане. При осъществяване на адиабатно отстраняване, или по-точно, изпаряване на водата, върху повърхностите на инсталацията не могат да се отделят олигомери или други съставки. Обратно, те остават разтворени или суспендирани в полимерната матрица, осигурявайки безпроблемно протичане на полимеризацията.

При един вариант на изпълнение на метода сместа за полимеризация се подлага на нагряване до температури в границите от 230 до 310°C под налягане в границите от 5 до 40 bar за инициране на процеса. След като се достигнат желаните температура и налягане,

се провежда поне едно адиабатно разширение (както е описано подробно по-долу). Продуктът, получен след посоченото разширение, се подлага на постполимеризация при атмосферно или понижено налягане по известни методи в поне една реакционна зона.

За предпочитане е, обаче продуктът, получен след посоченото разширение, да полимеризира по-нататък в една първа реакционна зона при температура в границите от 230 до 310°C и налягане от 5 до 40 bar, след това да се проведе ново адиабатно разширение и след това дополимеризиране във втора реакционна зона, както е описано по-горе. Следващата полимеризация в първата реакционна зона се провежда обикновено в реактор, който е описан по-подробно по-долу.

При друг вариант на изпълнение на метода, полимеризационната смес се нагрява до температура от 230 до 310°C при налягане от 5 до 40 bar, например чрез прекарване на сместа непрекъснато през нагрят топлообменник за няколко минути. След това продуктът започва да полимеризира в първа реакционна зона при поддържане на налягането и температурата. Полимеризацията се извършва обикновено в реактор с вградени спомагателни съоръжения, например, тръбен реактор с разбъркващи елементи. Последните могат да бъдат свързани по определен начин елементи (например т.н. Sulzer-пакетиране) или безпорядъчни елементи като пълнежи (например Рашигови пръстени, сфери или Пал-пръстени). В тази реакционна зона се извършва екзотермична полимеризация на реакционната смес, като се прилагат температура и налягане, подходящи за осигуряване при тези условия на еднофазност на реакционната система. Освобождаващата се при реакцията топлина повишава температурата на реакционната смес при протичане на процеса в зоната с 10 до 50°C. Времетраенето е обикновено в границите от 0,5 до 3 h, по-специално в границите от 1 до 2 h, така че се постига превръщане, не по-малко от 85 %, по-специално над 87 %.

Реакционната смес, след като е била под повишено налягане, се подлага на адиабатно разширение в сепарационна зона. Налягането в тази сепарационна зона обикновено е в границите от 0,1 mbar до 1,5 bar, по-специално в границите от 10 до 1300 mbar. Разширението води до мигновено изпарение на водата, която

то все още е останала в полимера, за сметка на топлината на реакцията или енталпията на полимерната стопилка. Реакционната смес се охлажда до температури в границите от 220 до 300 °C, за предпочитане от 230 до 270 °C. Обратно на конвенционалното изпаряване на водата върху топлообменна повърхност, както беше вече отбелязано, не може да има преципитиране върху топлообменни повърхности и други повърхности в съоръженията от полимерната матрица по време на мигновеното изпарение. Предотвратява се образуването на наледи от отлагания на органични или неорганични вещества. В допълнение, освобождаващата се в процеса топлина директно се използва за изпаряване на водата, което води до нови допълнителни икономии на енергия и средства. Нещо повече, охлаждането на реакционната смес е желателно, тъй като по-ниските температури способстват изместването на поликондензационното равновесие в посока на по-високомолекулни продукти. Водната пара, получаваща се в хода на адиабатното разширение, съдържа течни съставки като капролактама и капролактамови олигомери. Възможно е използването на ректификационна колона за отделяне на водната пара от системата и връщане на органичните вещества в процеса.

Поликапролактама, получен след сепарационната зона, когато капролактама се използва като мономер, има молекулно тегло в границите от 3000 до 18 000 g/mol, за предпочитане в границите от 6 000 до 12 000 g/mol. Вискозитетът на стопилката е в границите от 1 до 100 Pa.s (при 270 °C). На изхода от сепарационната зона полимерната стопилка или незабавно се пренася в следреакционна зона, където молекулното тегло се повишава допълнително, или директно се преработва до изделия по конвенционални методи.

Мигновеното изпаряване в два или повече стадия има особени преимущества, когато съдържанието на вода в концентрирания, съдържащ разтворен лактам екстракт, е 8 %. Мигновеното изпаряване в два или повече стадия предотвратява спадане на температурата на реакционната смес до температура, по-ниска от температурата на полимерната стопилка, по време на адиабатното разширение.

Сместа от концентриран екстракт и лактам, съдържаща над 8 % вода, се нагрява, както е описано по-горе, и се подава в първа-

та реакционна зона, където се нагрява допълнително от реакционната топлина. Стойностите на налягането се предпочитат да бъдат избрани така, че реакционната смес да представлява еднофазна течна система.

Реакционната смес, която е под налягане, се подлага след това на адиабатно разширение в първа сепарационна зона, където налягането е в границите от 6 до 15 bar, за предпочитане в границите от 8 до 12 bar. Част от водата, съдържаща се в полимера, се изпарява мигновено при използване на топлината на реакцията и енталпията на полимера. Реакционната смес се охлажда до около 220-300 °C, за предпочитане в границите от 230 до 270 °C. Времетраенето на процеса в първата сепарационна зона се избира в границите на 20 до 30 min. Сместа, под налягане, се прекарва през топлообменник и се нагрява за няколко минути до температури в границите от 240 до 290 °C. Налягането отново се избира такова, че сместа да представлява еднофазна течност; налягането обикновено е в границите от 12 до 18 bar. Реакционната смес се подлага отново на адиабатно разширение във втора сепарационна зона. Налягането във втората сепарационна зона е в границите от 10 до 1300 mbar. Тази операция на повторно нагряване на реакционната смес, последвана от мигновено изпарение, може да бъде повторена, ако е необходимо. Количеството вода, изпарена в различните сепарационни зони, и съответните температурни понижения могат да бъдат контролирани по специфичен начин чрез прилаганото налягане.

Лактамът, който се използва, може да бъде, например капролактама, енантлактама, каприллактама и лауриллактама, както и техни смеси, за предпочитане капролактама.

Други мономерни единици са, например, дикарбоксилни киселини, като мастни дикарбоксилни киселини с 6 до 12 въглеродни атома, по-специално 6 до 10 въглеродни атома, като адипинова киселина, пимелинова киселина, суберинова (коркова) киселина, азелаинова киселина или себаценова киселина, както и терефталова и изофталова киселини, диамина, като C₄-C₁₂-алкилдиамин, по-специално съдържащ 4 до 8 въглеродни атома, като например хексаметилендиамин, тетраметилендиамин или октаметилендиамин, също така m-ксилилендиамин, бис(4-аминофенил)метан, бис(4-аминофе-

нил)-2,2-пропан или бис(4-аминоциклохексил)метан и също така смеси от дикарбоксилни киселини и диамини, за предпочитане в еквивалентни съотношения, като хексаметилен-диамониев адипат, хексаметилендиамониев терефталат или тетраметилендиамониев адипат, за предпочитане хексаметилендиамониев адипат и хексаметилендиамониев терефталат, в количества в границите от 0 до 60 %, за предпочитане от 10 до 59 % тегл., спрямо общото количество мономери. Особена техническа значимост са придобили поликапролактam и полиамиди, получени чрез полимеризация на капролактam, хексаметилендиамин и също адипинова киселина, изофталова киселина и/или терефталова киселина.

В предпочитано изпълнение на метода се използват капролактam и хексаметилендиамониев адипат ("66 сол"), 66 сол се прилага под формата на воден разтвор. Молното съотношение капролактam към 66 сол обикновено се избира в границите от 99,95:0,05 до 80:20, за предпочитане в границите от 95:5 до 85:15.

Възможните обичайни добавки и пълнители са пигменти, като титанов диоксид, силициев диоксид или талк, верижни регулатори, като алифатни и ароматни карбоксилни киселини и дикарбоксилни киселини, като пропионова киселина или терефталова киселина, стабилизатори, като медни (I) халогениди или алкални халогениди, агрегиращи средства като магнезиев силикат или борен нитрид, катализатори, като фосфорна киселина и също така антиоксиданти, в количества в границите от 0 до 5 % тегл., за предпочитане от 0,05 до 1 %, спрямо общите мономери. Добавките обикновено се внасят преди пелетизацията и преди, по време на или след, за предпочитане след полимеризацията.

Полимерът, получен съгласно настоящото изобретение, може след това да бъде обработен по конвенционални начини, като например преработен до различни по форма изделия по конвенционален начин чрез екструзия във форма на профили, прекарване през водна баня за охлаждане и след това пелетизиране до гранули. Гранулите могат да бъдат екстрахирани по известен метод и впоследствие или едновременно да бъдат превърнати във високомолекулярен поликапролактam.

Екстракцията може да бъде осъществена, например с вода или воден разтвор на капро-

лактam. Други възможности са газова екстракция, вж. EP-A-284 986. Желаният вискозитет (специфичен обем) на крайния продукт, е обикновено в границите от 120 до 350 ml/g. Той може да бъде постигнат по познат начин.

Описание на приложените фигури

Фигура 1 показва схематично осъществяване на метода съгласно изобретението с едностадийно мигновено изпаряване;

фигура 2 показва схематично осъществяване на метода съгласно изобретението с двустадийно мигновено изпаряване.

На фигура 1 е представено схематично примерно изпълнение на метода съгласно изобретението. Екстракт, който е бил концентриран предварително до 70-85%, се подава през 1 в нагряващ се смесител 4. Екстрактът се смесва с чист капролактam 2 в съотношение 1:6 и в даден случай верижни регулатори 2 и други добавки 3 в нагрявания смесител 4 посредством рециркулиране на сместа с помощта на помпа 5. Помпата 5' подава сместа в теплообменник 6 и в реакционната зона 7, като същевременно осъществява нагнетяване до желаното налягане в границите от 5 до 40 bar. Теплообменникът 6 осигурява нагряване до температури от 220 до 300°C. Реакционната смес полимеризира в първата реакционна зона 7. Тук се поддържат такива стойности на налягането, че разтворът да представлява едnofазна течна система при използваните температури. Вследствие на екзотермичния характер на полимеризацията, температурата на реакционната смес се покачва приблизително с 20 до 50°C в края на първата реакционна зона 7, при което реакционната смес остава едnofазна течност. Съдържащата се от 2 до 7 % вода катализира полимеризацията, така че конверсията достига над 87 % след около 1 h. Полученият предполимер се подава през вентил 8 за мигновено изпаряване за отделяне на по-голяма част от водата. В хода на адиабатното разширение, температурата на полимера спада с около 6-7°C на 1 % отделяща се вода. В даден случай, след добавяне на допълнително количество капролактam и други подходящи мономери и различни добавки през отвор 9, полимеризацията обикновено продължава в следкондензационна зона 10 при налягане около атмосферното и съдържание на

вода под 0,4 %. Водната пара, освободена при 8, се отделя от, разделя от, съдържащите се течни органични вещества в колона 11 и се отделя през 12. Органичните съставки се връщат в процеса през 13. Полиамидът, изведен от след-кондензационната зона 10, може да бъде обработен по-нататък по познат начин.

Фигура 2 показва схематично примерно изпълнение на метода съгласно изобретението за рециркулиране на екстракционната вода чрез концентрати на екстракционната вода с повишено съдържание на вода. Използва се двустадийно мигновено изпаряване, вместо показаното на фиг. 1 едностадийно изпаряване. Концентрираната екстракционна вода 1 се смесва по същия начин в нагриван смесител 4 с капролактама 2 и в даден случай други добавки 3. Количеството вода в смесителя 4 съставлява най-малко 8 %. Това може да се постигне, например чрез по-слабо концентриране или чрез увеличаване на рециркулиращия воден екстракт. След смесването в смесител 4, нагриването в топлообменник 6 и полимеризацията в първата реакционна зона 7 следва адиабатно разширение посредством 8 до налягане от 6 до 15 bar в първата сепарационна зона 10'. След това посредством помпа 5" и топлообменник 6' още веднъж се установяват температура от 230 до 310°C и налягане от 6 до 20 bar. Посредством 8' се осъществява следващо адиабатно разширение от 10 до 1300 mbar в посткондензационна зона 10, при което полимеризацията продължава в 9, със или без добавяне на още мономери и/или добавки. От освободената водна пара в колона 11 се отделят течните органични вещества, които чрез 13 се връщат отново в процеса, докато водната пара се отстранява чрез 12. Изведеният от посткондензационната зона 10 полиамид може след това да се преработи по-нататък по познати начини.

Следващите примери илюстрират метода съгласно изобретението. Доколкото не е посочено друго, всички включени в заявката количествени, респ. процентни данни, са тегловни.

Примери за осъществяване на изобретението

Пример 1. 22.5 kg/h неекстрахиран полиамид 6 - гранулат, получен с добавяне на 0,3 % предварително обработен титанов диоксид като бял пигмент, се екстрахират с 22,5 kg/h горе-

ща вода, движеща се в противоток. Полученият 10 % воден екстракт включва не само около 7,5 % капролактама и 2,5 % олигомери, но и следи от неорганични съединения (силициеви, манганови, фосфорни и алуминиеви съединения) от порядъка на 1 до 8 ppm, които произлизат от предварително обработения титанов диоксид. Горещият екстракт се концентрира в еднокорпусен изпарител при 108°C до съдържание на органични и неорганични вещества 78 %. Както е показано на фиг.1, чрез помпа горещият разтвор 1 се подава с производителност 3,2 kg/h в нагриващ се смесител 4 и се смесва там с 20 kg/h свеж лактам 2. Смесването се осъществява чрез рециркулация на разтвора с помощта на помпа. Обемната скорост на рециркулацията е 2-3 m³/h. В смесителя 4 се поддържа температура 90-95°C и водна концентрация 3,0 %. Рециркулацията, поспециално свръх количеството лактам, са условия за получаване на стабилна еднофазова течна система и предотвратяване образуването на органични утайки. Реакционният разтвор се зарежда през помпа 5' с производителност 23,2 kg/h в топлообменник 6, имащ топлообменна повърхност 6 m² и температура на вход 270°C, и се нагрива до 260°C в рамките на няколко минути. Напорната страна на помпата 5' установява налягане 17 bar за осигуряване на еднофазност на реакционната система. Нагрятата реакционна смес се изпомпва след това през нагрятата цилиндрична тръба 7 със 120 mm вътрешен диаметър и 2500 mm дължина, която е запълнена с 5 mm Рашигови пръстени с напречно ребро и с температура в обвивката 270°C. Времето на престой в тръбата е 1,1 h. Температурата на продукта на изхода от тръбата е 275°C. Реакционната смес, която е под налягане около 17 bar, се декомпресира при долния изход на тръбата до атмосферно налягане през контролен вентил 8 и се подава в нагриващ се цилиндричен сепаратор 10. Реакционната смес се разделя на две фази в процеса и наличната вода се изпарява за сметка на енталпията на полимерната стопилка. Температурата на полимерната стопилка се понижава с 15°C до 260°C.

Отделената при декомпресията пара се подава в ректификационна колона с пълнеж 11 с 6 теоретични тарелки. Водната пара 12 се отделя от системата от върха на колоната, докато капролактама и неговите олигомери се

отделят като дънен остатък 13 и се връщат в сепаратора 10. Отделената от върха водна пара 12 съдържа по-малко от 0,1 % капролактама. Предварително обработеният титанов диоксид като бял пигментен концентрат се прибавя към полиамид 6 в смесителя 10, снабден с разбъркващ елемент, през отвор 9 и сместа се разбърква до пълна хомогенност. След престой от 10 h в сепаратора 10, който служи и за постреакционна зона, полимерът непрекъснато се изпомпва през дюза в дъното на постреактора и се прехвърля във водна баня във формата на стопилка с даден профил, която се втвърдява във водната баня и след това се гранулира.

Така полученият полимер има специфичен обем (измерен като 0,5 % разтвор в 96 % сярна киселина при 25°C) 115 ml/g и съдържание на нискомолекулни съставки 11 %. Съдържанието на титанов диоксид е 0,3 %. Полимерът се подлага на екстракция с гореща вода, движеща се в противоток, и след това се суши и се темперира, докато се постигне специфичен обем 130 ml/g.

Оставащите след екстракцията разредени екстракционни водни разтвори се концентрират по описания по-горе начин и се връщат в процеса на полимеризацията.

Пример 2. 22,5 kg/h неекстрахиран полиамид 6 - гранулат, получен с добавяне на 0,3 %, предварително обработен титанов диоксид като бял пигмент, се екстрахира с 22,5 kg/h гореща вода, движеща се в противоток. Полученият 10 % воден екстракт съдържа не само 7,5 % капролактама и около 2,5 % капролактамови олигомери, но така също и следи от неорганични съединения (силициеви, манганови, фосфорни и алуминиеви съединения), които произлизат от предварителната обработка на титановия диоксид. Горещият екстракт се разрежда с 1,2 kg/h свеж лактам за стабилизиране срещу утаяване на олигомерите и след това се концентрира в еднокорпусен изпарител при 109°C до съдържание на органични и неорганични вещества 84 %. Горещият разтвор 1 чрез помпа се подава с производителност 4,4 kg/h в нагриващ се смесител 4 и се смесва там с още 18,8 kg/h свеж лактам 2. Смесването се осъществява чрез рецикулация на разтвора с помпа. Обемната скорост на рецикулацията е 2-3 m³/h. В смесителя 4 се установява температура в границите 90-95°C и водно съдържание 3,0 %. Рецирку-

ляцията и по-специално свърхколичеството лактам са условия за получаване на стабилна еднофазова течна система и предотвратяване образуването на органични утайки. Реакционният разтвор се зарежда през помпа 5' с производителност 23,2 kg/h в топлообменник 6, имащ топлообменна повърхност 6 m² и температура на вход 270°C, и се нагрива до 260°C в рамките на 2 min. Напорната страна на помпата 5' установява налягане 17 bar за осигуряване на еднофазност на реакционната система. Нагрятата реакционна смес се изпомпва след това през нагрятата цилиндрична тръба 7 със 120 mm вътрешен диаметър и 2500 mm дължина, която е запълнена с 5 mm Рашигови пръстени с напречно ребро и с температура в обвивката 270°C. Времето на престой в тръбата 7 е 1,1 h. Температурата на продукта на изхода от тръбата е 275°C. Реакционната смес, която е под налягане около 17 bar, се декомпресира непрекъснато при долния изход на тръбата до атмосферно налягане през контролен вентил 8 и се подава в нагриващ се цилиндричен сепаратор 10. Реакционната смес се разделя на две фази в процеса и наличната вода се изпарява за сметка на енталпията на полимерната стопилка. Температурата на полимерната стопилка се понижава с 14°C до 261°C. Отделената при декомпресията пара се подава в ректификационна колона с пълнеж 11 с 6 теоретични тарелки. Водната пара 12 се отделя от системата от върха на колоната, докато капролактама и неговите олигомери се отделят като дънен остатък 13 и се връщат в сепаратора 10. Отделената от върха водна пара 12 съдържа по-малко от 0,1 % капролактама. Предварително обработеният титанов диоксид се добавя като бял пигментен концентрат към полиамид 6 в смесителя 10, снабден с разбъркващ елемент, през отвор 9 и сместа се разбърква до пълна хомогенност. След престой от 10 h в сепаратора 10, който служи и за постреакционна зона, полимерът непрекъснато се изпомпва през дюза в дъното на постреактора и се прехвърля във формата на стопилка с даден профил във водна баня, като стопилката се втвърдява във водната баня и след това се гранулира.

Така полученият полимер има специфичен обем (измерен като 0,5 % разтвор в 96 % сярна киселина при 25°C) 117 ml/g и съдържание на нискомолекулни съставки 10,8 %.

Съдържанието на титанов диоксид е 0,3 %. Полимерът се подлага на екстракция с гореща вода, движеща се в противоток, и след това се суши и се темперира, докато се постигне специфичен обем 127 ml/g.

Оставащите след екстракцията разредени екстракционни водни разтвори се концентрират по описания по-горе начин и се връщат в процеса на полимеризацията.

Процесите, описани в примери 1 и 2, протичат непрекъснато в продължение на 12 седмици при затворени циркулационни контури, което съответства на среден брой около 50 рециркулации на концентрирания екстракт в полимеризационния процес. През този период не се наблюдава утаяване на органични и неорганични вещества в хода на процеса и по-специално отлагания върху топлообменните повърхности.

Патентни претенции

1. Метод за получаване на полиамиди от най-малко един лактам и в даден случай други мономерни и обичайните добавки и пълнители, характеризиращ се с това, че включва:

а) концентриране на екстракционната вода от екстракцията на полиамида до екстракт с концентрация, не повече от 85 %,

б) коригиране на концентрацията на вода в получения концентрат до 0,5 до 13 % чрез добавяне на свеж лактам,

в) подлагане на получената смес на полимеризация при условията на получаване на полиамид, и

г) осъществяване на поне едно адиабатно разширение по време на полимеризацията за намаляване на съдържанието на вода.

2. Метод съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че екстракционната вода се концентрира до концентрация от 70 до 85 % тегл.

3. Метод съгласно претенция 1 или 2, характеризиращ се с това, че екстракционната вода произлиза от екстракцията на съдържащ пигменти полиамид.

4. Метод съгласно една от предходните претенции, характеризиращ се с това, че част от добавения в стадий б) свеж лактам се добавя преди концентрирането.

5. Метод съгласно една от предходните претенции, характеризиращ се с това, че съдържанието на вода в стадий б) се коригира на 0,5 до 10 % тегл., за предпочитане от 0,8

до 7 %, по-специално от 2 до 4 %.

6. Метод съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че сместа в стадий в) се подлага на нагряване до температура 230-310°C и налягане в границите от 5 до 40 bar, след това на най-малко едно адиабатно разширение и полученият след разширението продукт дополимеризира в най-малко една реакционна зона.

7. Метод съгласно претенция 6, характеризиращ се с това, че полученият след разширението продукт полимеризира по-нататък в първа реакционна зона при температура в границите от 230 до 310°C и налягане в границите от 5 до 40 bar, след което претърпява ново адиабатно разширение и след това дополимеризира във втора реакционна зона.

8. Метод съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че сместа, получена в стадий б), полимеризира в първа реакционна зона при температура в границите от 230 до 310°C и налягане в границите от 5 до 40 bar, след това претърпява адиабатно разширение и дополимеризира във втора реакционна зона.

9. Метод съгласно една от претенциите от 6 до 8, характеризиращ се с това, че адиабатното разширение се извършва до налягане в границите от 0,1 mbar до 1,5 bar.

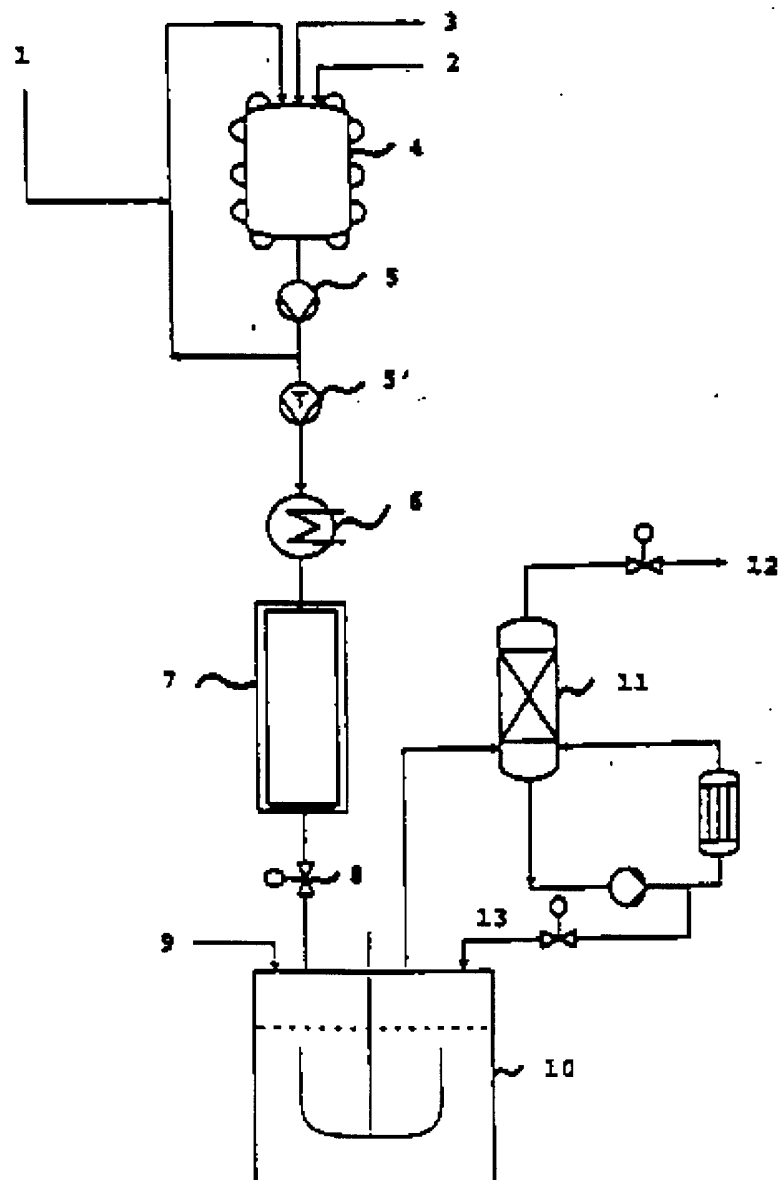
10. Метод съгласно претенция 8, характеризиращ се с това, че получената в стадий б) смес полимеризира в първа реакционна зона при температура в границите от 230 до 310°C и налягане в границите от 5 до 40 bar, след това се провежда адиабатно разширение до налягане в границите от 6 до 15 bar, и разширеният продукт отново се подлага на нагряване до температура в границите от 230 до 310°C и налягане в границите от 5 до 40 bar, след което се подлага на ново адиабатно разширение до налягане в границите от 0,1 mbar до 1,5 bar и накрая дополимеризира.

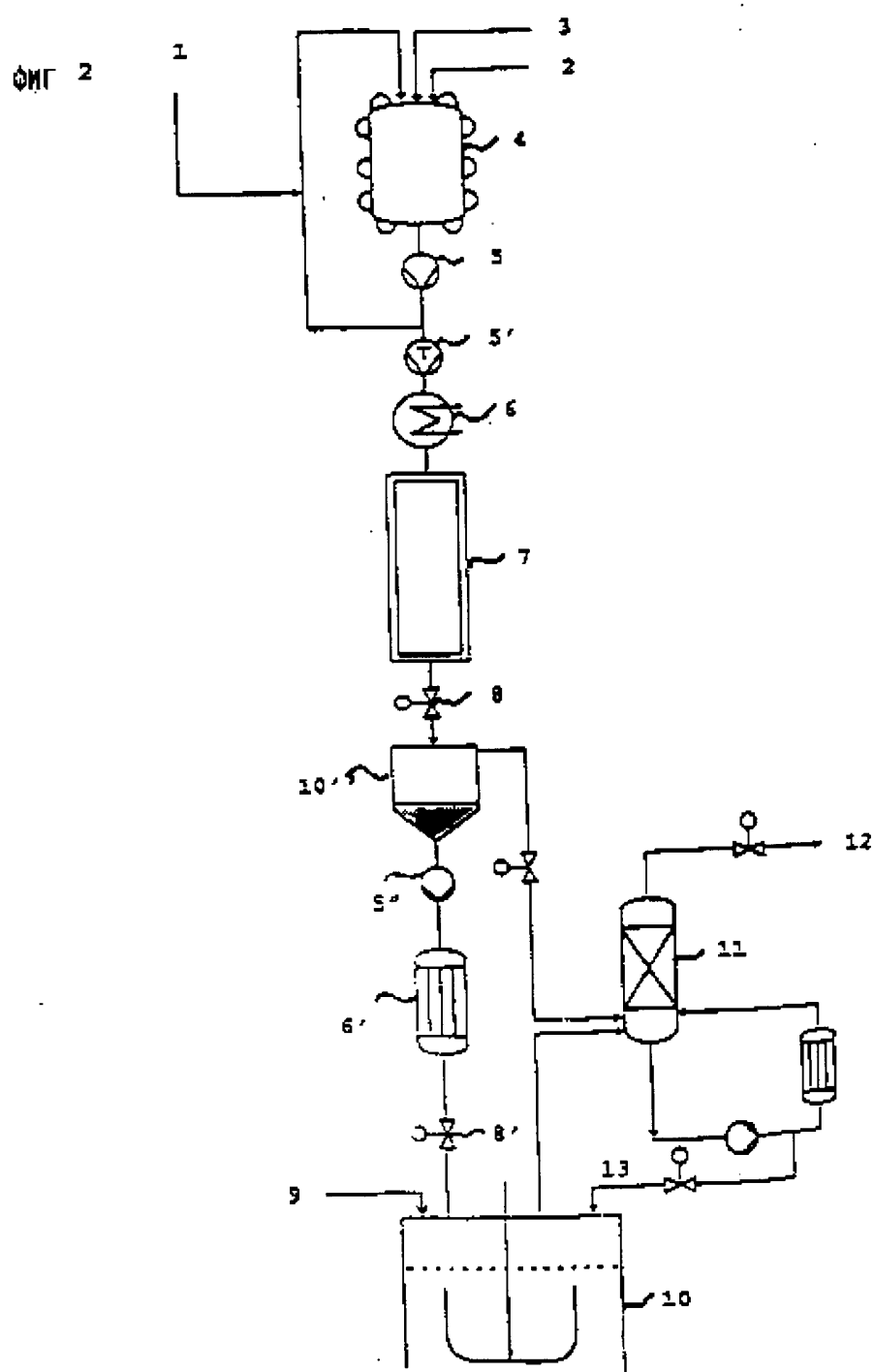
11. Метод съгласно една от претенциите от 6 до 10, характеризиращ се с това, че дополимеризирането се извършва при температура с 5 до 20°C по-ниска от температурата при първата полимеризация, и по-специално при 260 до 270°C.

12. Метод съгласно една от предходните претенции, характеризиращ се с това, че като лактам се използва капролактam.

Приложение: 2 фигури

Фиг. 1.





Издание на Патентното ведомство на Република България
1113 София, бул. "Д-р Г. М. Димитров" 52-Б

Експерт: Б. Божков

Редактор: В. Алтаванова

Пор. № 42515

Тираж: 40 MB