

(19) C2 (11) 81677 (13) UA

(98) ТОВ "Міхашина та Партнери", вул. Лебедева-Кумача, 5, оф. 68А, м. Київ, 03058

(85) 2006-01-26

(74) Девізорова Надія Вікторівна, (UA)

(45) [2008-01-25]

(43) [2006-02-15]

(24) 2008-01-25

(22) 2004-06-22

(12) Патент України (на 20 р.)

(21) а200512450

(46) 2021-09-15

(86) 2004-06-22 PCT/FR2004/001555

(30) 0307719 2003-06-26 FR

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ СФЕРИЧНИХ ЧАСТОК, ОСНОВАНИХ НА ПОЛІАМІДІ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ , ОСНОВАННЫХ НА ПОЛИАМИДЕ PRODUCTION OF SPHERICAL POLYAMIDE PARTICLES BASED ON POLYMERIC AMIDE

(56) EP, 0866088, A1, 23.09.1998 2 US, 4069184, A, 17.01.1978 2 WO, 9943407, A1, 02.09.1999 2 US, 5244984, A, 14.09.1993 2

(71) FR РОДІА ПОЛІАМІД ІНТЕРМІДІЕЙТС FR РОДИА ПОЛИАМИД ИНТЕРМИДИЭЙТС FR RHODIA POLYAMIDE INTERMEDI

ATES
(72) FR Эльф Матьйо FR Эльф Матьйо FR Helft Matthieu FR Роше Ерик FR Роше Эрик FR Roche Eric

(73) FR ПоліТехніл, САС

Изобретение касается способа получения сферических частиц, основанных на полиамиде, со средним диаметром, меньшим, чем 1 мм, предпочтительно, меньшим, чем 100 мкм. Способ включает, более конкретно, этап диспергирования мономеров в инертной жидкости и этап полимеризации мономеров.

Винахід стосується способу одержання сферичних часток, оснований на поліаміді, з середнім діаметром, меншим ніж 1 мм, краще, меншим ніж 100 мкм. Спосіб за винаходом містить більш конкретно етап диспергування мономерів в інертній рідині та етап полімеризації мономерів.

The invention relates to a method for production of spherical particles made from polyamide with a mean diameter of less than 1 mm, preferably less than 100 μm . Said method particularly comprises a step of dispersing monomers in an inert liquid and a polymerisation step for the monomers.

1. Спосіб одержання сферичних часток, оснований на поліаміді, з середнім діаметром, меншим ніж 1 мм, який складається з таких етапів:
 - а) приготування дисперсії, яка містить першу рідину, в якій присутні мономери для поліамідів, та другу інертну рідину;
 - б) полімеризування мономерів поліконденсацією та/або поліпрієднанням шляхом нагрівання реакційного середовища та підтримування нагрівання при температурі нижче температури плавлення поліаміду з бажаним ступенем полімеризації;
 - в) відновлення часток.
2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що перша рідина складається з поліамідних мономерів.
3. Спосіб за п. 1 або 2, який відрізняється тим, що перша рідина вміщує розплавлені мономери або розчин мономерів у розчиннику.
4. Спосіб за п. 3, який відрізняється тим, що розчинником є вода.
5. Спосіб за п.1, який відрізняється тим, що включає додатково етап с) – зниження тиску реакційного середовища до атмосферного тиску.
6. Спосіб за п.1, який відрізняється тим, що включає додатково етап d) – поступове охолодження реакційного середовища.
7. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що мономери вибирають з капролактаму, адипінової кислоти або гексаметилендіаміну.
8. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що друга рідина має точку кипіння, вищу ніж 150°C при атмосферному тиску.
9. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що друга рідина є аліфатичним вуглеводнем або сумішшю аліфатичних вуглеводнів.
10. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що співвідношення між об'ємом першої рідини і об'ємом другої рідини є більшим або рівним 0,5, краще, більшим або рівним 0,75.
11. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що тиск на етапі b) становить від 1 до 20 бар.
12. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що температура на етапі b) є більшою або рівною 150°C.
13. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що азеотроп другої рідини, розчинника для мономерів першої рідини та побічного продукту поліконденсації дистилюють на етапі b).
14. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що тривалість етапу b) становить від 10 до 60 хвилин.
15. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що температура на етапі с) є нижчою, ніж точка плавлення поліаміду з бажаним ступенем полімеризації.
16. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що він вміщує етап f) промивання сферичних поліамідних часток.
17. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що додатково він містить етап g) висушування сферичних поліамідних часток.
18. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що етапи а) - g) є послідовними.
19. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що сферичні частки мають середній діаметр менше ніж 100 мкм.
20. Спосіб за п. 19, який відрізняється тим, що сферичні частки мають середній діаметр, менший або такий, що дорівнює 30 мкм, переважно менший або такий, що дорівнює 10 мкм, краще менший або такий, що дорівнює 5 мкм.

Винахід відноситься до способу приготування сферичних часток, оснований на поліаміді, із середнім діаметром меншим ніж 1мм, краще меншим ніж 100мкм. Спосіб за винаходом містить більш конкретно етап диспергування мономерів в інертній рідині та етап полімеризації мономерів.

Поліамід у вигляді порошку, тобто у вигляді сферичних часток з діаметром звичайно меншим ніж 1мм, краще меншим ніж 100мкм, представляє інтерес для численого застосування. Насправді, поліамідні порошки використовують, зокрема, як домішку у фарбах, наприклад, у фарбах для покриття підлог спортивних залів, які, таким чином, виявляють властивості запобігання прослизанню. Поліамідні порошки також вводять у косметичні продукти, такі як креми для захисту проти сонця, для догляду за тілом або обличчям і зняття макіяжу. Їх також використовують у секторах чорнил та паперу.

Спеціалістам у даній галузі техніки відомі різноманітні способи виробництва поліамідних порошків.

Поліамідні порошки можна одержати, наприклад, розмелюванням або розмелюванням із заморожуванням поліамідних гранул із початковим середнім діаметром порядку 3мм. Проте, ці механічні перетворення стосовно зменшення розміру часто призводять до одержання часток неправильної форми і розміру рідко меншого ніж 100мкм. Гранулометричний склад цих часток є часто широким і їх навряд чи можна використовувати у промисловому масштабі.

Також відомим є приготування поліамідних порошків шляхом розчинення поліаміду у розчиннику із подальшим повторним осадженням. При цьому розчинники для поліаміду є дуже їдкими та летючими, умови безпеки суворі, і цей спосіб не можна використовувати у промисловому масштабі.

Існують інші способи, згідно з якими поліамідні порошки готують *in situ* під час полімеризації поліамідних мономерів.

Наприклад, відомим є одержання поліамідних порошків шляхом аніонної полімеризації лактамів у розчині. Полімеризацію здійснюють у присутності мономерів, розчинника для мономерів, ініціатора, каталізатора, активатора, і полімеризацію проводять при збовтуванні при температурі в районі 110°C. Цей спосіб є характерним для поліамідів, одержаних з мономерів типу лактамів. Він не є дуже гнучким і не дозволяє розмежувати природу поліамідних порошків відповідно до бажаних кінцевих властивостей порошку, наприклад, шляхом варіювання природи мономерів. Також відомим є одержання співполієфірамідних порошків шляхом аніонної полімеризації лактамів і лактонів. Ці способи аніонної полімеризації важко контролювати, зокрема, у зв'язку з високою хімічною активністю аніонного маршруту.

Також відомим є готування стійких поліамідних дисперсій шляхом емульгування мономерів в інертному середовищі, в якому принаймні один мономер та утворений поліамід є нерозчинними, за допомогою емульгувальних агентів. Використання емульгувальних агентів для приготування дисперсії може мати недолік, якщо ці агенти все ще є присутніми у кінцевому порошку, після відокремлення порошку із середовища. Крім того, нелегко відокремлювати емульгувальні агенти з порошку. Насправді, емульгувальні агенти, наприклад, блок-співполімери, можуть мати певну спорідненість із поліамідом. Вони можуть бути також потенційно хімічно активними із поліамідом і тому можуть бути зв'язаними у кінці з поліамідом.

Цей винахід забезпечує спосіб приготування сферичних часток, оснований на поліаміді, який не виявляє цих недоліків. Це спосіб приготування сферичних часток, оснований на поліаміді, із середнім діаметром меншим ніж 1мм, краще меншим ніж 100мкм, який містить такі етапи:

а) приготування дисперсії першої рідини, яка містить поліамідні мономери, у другій інертній речовині;

б) полімеризування мономерів поліконденсацією та/або полі додаванням шляхом нагрівання реакційного середовища та підтримування нагрівання при температурі, нижче температури плавлення поліаміду, із бажаним ступенем полімеризації;

с) необов'язково зниження тиску реакційного середовища до атмосферного тиску;

д) необов'язково поступове охолодження реакційного середовища;

е) відновлення сферичних часток, оснований на поліаміді.

Цей спосіб використовує, зокрема, помірні температури, що дозволяє уникнути потенційних погіршень поліаміду, таких як реакції декарбоксілювання або реакції розгалуження.

Цей спосіб також дозволяє одержати сферичні частки, які мають задовільний гранулометричний склад.

Вираз "сферична частка" розуміють як такий, що означає частку, яка є по суті сферичною за формою.

Вираз "диспергувати" розуміють як такий, що означає, наприклад, емульгувати або суспендувати.

Вираз "реакційне середовище", у контексті цього винаходу, розуміють як такий, що означає середовище, яке міститься у реакторі. Звичайно це комбінована перша рідина і друга рідина. Це двофазове середовище, яке містить безперервну фазу, утворену другою рідиною, та дисперговану фазу, утворену першою рідиною.

Вираз "мономер" також розуміють як такий, що означає олігомери, одержані і шляхом полімеризації мономерів.

Вираз "середній діаметр" розуміють як такий, що означає величину, в якій сконцентрований гранулометричний склад часток.

Спосіб за винаходом звичайно здійснюють у реакторі, наприклад, у реакторі вертикальної циліндричної форми.

Етап а) звичайно здійснюють із збовтуванням, наприклад, механічним збовтуванням. Можна зазначити як приклад змішувача, який може бути використаний у контексті цього винаходу, турбіну Раштона із прямими лезами. Певні параметри стосовно збовтування можуть відігравати роль для виробництва стійкої дисперсії і, відповідно, для виробництва часток, що мають бажаний діаметр. Ці параметри було вивчено, зокрема, у статті Калабрезе та ін. "Розпад крапель у турбулентних змішувальних контакторах" ["Drop Breakup in Turbulent Stirred-Tank Contactors", *AIChE Journal*, 32, 657 (квітень 1986р.)]. Наприклад, співвідношення між діаметром модулю збовтування та діаметром реактора може бути вирішальним. Воно переважно становить від 0,2 до 0,8, краще дорівнює приблизно 0,5. Іншим параметром є добуток швидкості збовтування та тривалості збовтування, для виготовлення стійкої дисперсії. Краще, якщо цей добуток є більшим, ніж 3800. Швидкість збовтування і тривалість збовтування можуть змінюватись. Швидкість збовтування встановлюють, зокрема, відповідно до бажаного діаметру часток. Тривалість збовтування має бути достатньо довгою для механічного стабілізування дисперсії.

Відповідно до конкретного втілення способу за винаходом струмись інертного газу вводять у верхівку реактора на етапі а) та/або б). Інертний газ переважно вибирають з азоту, рідких газів, інертних газів, повітря, збагаченого азотом, вуглекислого газу та їхніх сумішей.

Поліаміди за винаходом звичайно одержують з двох різних мономерів або з одного мономера. Винахід стосується, з одного боку, поліамідів, одержаних з двох різних мономерів, найважливішим поліамідом з яких є полі(гексаметилен адипамід). Звичайно ці поліаміди можна одержати із суміші двоокислот і діамінів. Тому, у разі полі(гексаметилен адипаміду) головними мономерами є гексаметилендіамін та адипінова кислота. Однак, ці мономери можуть містити до 25 мол.% інших діамінових або двоокислотних мономерів або навіть мономери амінокислоти або лактаму. Винахід стосується, з іншого боку, поліамідів, одержаних з одного мономера, найважливішим поліамідом з яких є полікапролактан. Звичайно, ці поліаміди можна одержати із суміші лактамів та/або амінокислот. Тому, у разі полікапролактаму головним мономером є капролактан. Однак, ці мономери можуть містити до 25 мол.% інших мономерів амінокислоти або лактаму або навіть мономери діаміну або двоокислоти.

Поліаміди типу "AABB", одержані з двох різних мономерів, звичайно виготовляють, використовуючи як сировину сіль, отриману шляхом змішування, у стехіометричній кількості, звичайно у розчиннику, такому як вода, двоокислота з діаміном.

Таким чином, у виробництві полі(гексаметилен адипаміду) адипінову кислоту змішують з гексаметилендіаміном, звичайно у воді, з метою одержання, гексаметилендіамін адипату, який більше відомий за назвою Нейлонова сіль.

Розчин Нейлонової солі необов'язково концентрують частковим або повним випаровуванням води.

Поліаміди типу "AB", одержані з одного мономера, звичайно виготовляють, використовуючи як сировину лактам та/або амінокислоту і невелику кількість води або іншого ініціатора, пропорція за вагою води звичайно становить від 1 до 30%.

Вираз "кислота" звичайно розуміють як такий, що означає карбоксильні кислоти та їхні похідні, такі як ангідриди кислот, хлориди кислот, складні ефіри і т.п. Вираз "амін" розуміють як такий, що означає аміни та їхні похідні.

Поліамідні мономери за винаходом, відповідно, можуть бути лактамами, амінокислотами, діамінами або двоокислотами, Нейлоновою сіллю, сумішами цих різних сполук. Ці мономери можуть бути лінійними, ароматичними, аліфатичними, циклоаліфатичними або арилаліфатичними сполуками. Можуть бути додані також інші мономери, такі як багатофункціональні сполуки, тобто такі, що мають принаймні три кислотні або амінові функціональні групи. Можна зазначити як поліфункціональні мономери сполуки, які мають три кислотні функціональні групи або три амінові функціональні групи, та сполуки, які містять дві кислотні функціональні групи та одну амінову функціональну групу, або дві кислотні функціональні групи та одну амінову функціональну групу.

Мономери лактаму або амінокислоти можуть бути вибрані, наприклад, з капролактаму, 6-аміногексанової кислоти, 5-амінопентанової кислоти, 7-аміногептанової кислоти. Кращим лактамом є капролактан.

Мономери дикарбоксильної кислоти можуть, наприклад, бути вибрані з глутарової кислоти, адипінової кислоти, суберинової кислоти, себацінової кислоти, додекандіонової кислоти; 1,2- або 1,3-циклогександикарбоксильної кислоти; 1,2- або 1,3-фенілендіоцтової кислоти; 1,2- або 1,3-циклогександіоцтової кислоти; ізофталевої кислоти; терефталевої кислоти; 4,4'-оксибіс(бензойної кислоти); 4,4'-бензофенондикарбоксильної кислоти; 2,5-нафтален дикарбоксильної кислоти; та p-t-бути лізофталевої кислоти. Це може бути адипінова кислота, яка містить побічні продукти, одержані з виробництва адипінової кислоти, наприклад, суміш адипінової кислоти, глутарової кислоти та бурштинової кислоти. Кращою дикарбоксильною кислотою є адипінова сіль.

Мономери діаміну можуть, наприклад, бути вибрані з гексаметилендіаміну; 2-метилпентаметилендіаміну; 2-метилгексаметилендіаміну; 3-метилгексаметилен-діаміну; 2,5-диметилгексаметилендіаміну; 2,2-диметилпентаметилендіаміну; 5-метилнонандіаміну; додекаметилендіаміну; 2,2,4- та 2,4,4-триметилгексаметилен-діаміну; 2,2,7,7-тетраметилоктаметилендіаміну; мета-ксилілендіаміну; пара-ксилілендіаміну; діамінодициклогексилметану та C₂-C₁₆ аліфатичних діамінів, які можуть бути заміщені однією або більше алкільними групами. Кращим діаміном є гексаметилендіамін.

Поліамід за винаходом може також бути полімером, який містить, додатково до мономерів амінокислоти, лактам, типу карбоксильної кислоти або аміну, інші мономери різного характеру. Як приклад таких мономерів можна зазначити, наприклад, алкоholes, такі як діоли, діізоціанати і т.п. Гліколь можна зазначити як приклад алкоголю. Поліамідом за винаходом може, наприклад, бути сополієфір амід.

Поліамід за винаходом одержують поліконденсацією та/або полідодаванням. Коли поліамід одержують поліконденсацією, зв'язки між мономерами, що утворюють полімер, залучають атоми, інші ніж атоми вуглецю, і побічний продукт низької молекулярної ваги - звичайно вода - когенується під час реакції полімеризації.

Відповідно до конкретного втілення способу за винаходом перша рідина складається з поліамідних мономерів.

Перша рідина за етапом а), може містити розплавлені мономери або розчин мономерів у розчиннику.

Коли перша рідина містить розплавлені мономери, її можна одержати, наприклад, плавленням Нейлонової солі, або плавленням капролактаму, або плавленням суміші мономерів. Першу рідину можна одержати перед її введенням у реакційне середовище або безпосередньо у реакційному середовищі. Таким чином, можливо, наприклад, вводити мономери у твердій формі у реакційне середовище, і потім розплавлювати мономери у реакційному середовищі.

Коли перша рідина містить розчин мономерів у розчиннику, її можна одержати розчиненням мономерів у розчиннику, такому як вода або гліколь. Наприклад, першою рідиною може бути розчин Нейлонової солі у воді.

Коли перша рідина містить розчин мономерів у розчиннику, кількість мономерів є переважно більшою ніж або дорівнює 25% за вагою у першій рідині.

Перша рідина може містити, на додаток до поліамідних мономерів, домішки, такі як пігменти, наприклад діоксид титану, неорганічні або органічні наповнювачі у подрібненому вигляді. Елементарний розмір домішок

краще є меншим, ніж бажаний розмір сферичних поліамідних часток за винаходом.

Першу рідину можна одержати будь-яким способом, відомим спеціалістам у даній галузі техніки.

Друга рідина за винаходом є інертною.

Вираз "інертний" розуміють як такий, що означає хімічно інертний, зокрема відносно реакції полімеризації мономерів.

Друга рідина та перша рідина по суті не піддаються змішуванню.

Вираз "не піддаються змішуванню" переважно розуміють як такий, що означає розчинність другої рідини у першій рідині, яка є меншою ніж 5% за вагою. Максимальну розчинність визначають поступовим додаванням, при збовтуванні, другої рідини до першої рідини до виявлення фази відокремлення двох рідин.

Друга рідина переважно має високу точку кипіння. Краще, якщо точка кипіння другої рідини є вищою ніж 150°C при атмосферному тиску. Точка кипіння другої рідини краще є вищою, ніж температура полімеризації етапу b).

Як другу рідину, яка є придатною для здійснення винаходу, можна зазначити вуглеводневі сполуки. Ці сполуки можуть бути одержані, наприклад, із фракції аліфатичних вуглеводнів, що мають кількість атомів вуглецю меншу ніж або яка дорівнює 20. Фракція вуглеводню може бути рідким продуктом при атмосферному тиску при температурі полімеризації у дисперсній фазі. Полімеризацію дисперсної фази можна також переважно здійснювати у газовій фракції вуглеводню при атмосферному тиску при температурі вище ніж 150°C і підтримувати у рідкому стані під тиском під час полімеризації дисперсної фази.

Краще, якщо друга рідина є аліфатичним вуглеводнем або сумішшю аліфатичних вуглеводнів. Можна зазначити як приклад вуглеводню, який може бути використаний у контексті цього винаходу, додекан, декан і т.п. Наприклад, може бути використана фракція, яку продає компанія "Шелл Кемікалз" під назвою ShellSol® D100.

Відповідно до конкретного втілення способу за винаходом реакційне середовище є вільним від агента, що стабілізує дисперсію, або емульгувального агента, відомих спеціалістам у даній галузі техніки. Краще, якщо реакційне середовище є вільним від поверхнево-активної речовини.

Друга рідина може містити мономері поліаміду за винаходом, наприклад, друга рідина може містити мономері у твердій формі, дисперговані у другій рідині, метою яких є утворення безперервної фази дисперсії.

Друга рідина може також містити домішки, як описано вище для першої рідини.

Першу рідину або прекурсор першої рідини - наприклад, мономері у твердій формі - вводять у другу рідину або навпаки відповідно до способу, відомому спеціалістам у даній галузі техніки.

Температура першої рідини під час цього введення краще становить від 50 до 150°C.

Температура другої рідини під час цього введення краще є ідентичною, з точністю до 20°C, до температури першої рідини.

Співвідношення між об'ємом першої рідини та об'ємом другої рідини, що використовуються, краще є більшим ніж або дорівнює 0,5, краще більше ніж або дорівнює 0,75.

Температура під час етапу a) змінюється, зокрема, відповідно до характеру мономерів внаслідок того, що перша рідина складається з розплавлених мономерів або з розчину мономерів у розчиннику і т.п. Переважно, температура під час етапу a) є постійною впродовж усієї тривалості етапу з метою забезпечення гарної стабільності дисперсії. Температуру вибирають такою, щоб реакційне середовище підтримувалося у рідкому стані впродовж етапу a). Краще, якщо температура під час етапу a) становить від 50 до 150°C.

Тиск під час етапу a) є переважно постійним. Краще, якщо він становить від 1 до 5 бар. Його вибирають таким, щоб реакційне середовище підтримувалося у рідкому стані під час етапу a). Тиск може бути вибраний, зокрема, відповідно до концентрації та розчинності мономерів у розчиннику, коли вони знаходяться у розчині у розчиннику, та тиску пари розплавлених мономерів, коли вони знаходяться не у розчині у розчиннику.

Температуру і тиск під час етапу b) вибирають, зокрема, відповідно до складу першої рідини, і такою, щоб відбувалася реакція полімеризації між мономерами. Коли тиск є більшим, ніж атмосферний тиск, він звичайно є автогенним і регульованим, коли це необхідно, якщо він досягає граничного значення, наприклад, такого, що дорівнює 15 бар. Температура під час етапу b) є нижчою, ніж точка плавлення поліаміду з бажаним ступенем полімеризації.

Наприклад, коли перша рідина є розчином мономерів у розчиннику для мономерів, і коли розчинник є водою, тиск на етапі b) є звичайно вищим, ніж атмосферний тиск. Краще, якщо тиск на етапі b) становить від 1 до 20 бар.

Температура на етапі b) краще є вищою ніж або дорівнює 150°C. Температура може змінюватись під час розвитку реакції, звичайно збільшуватись, але повинна завжди залишатись нижчою, ніж точка плавлення поліаміду з бажаним ступенем полімеризації.

Кінцевий одержаний поліамід звичайно має середній ступінь полімеризації від 2 до 200. Переважно, кінцевий поліамід є олігомером із середнім ступенем полімеризації від 10 до 30.

Етап b) полімеризації можна здійснювати у присутності каталізатора полімеризації. Каталізатор звичайно вводять у реакційне середовище з мономерами, краще перед приготуванням дисперсії етапу a).

Згідно з конкретним втіленням способу за винаходом, що відповідає, зокрема, випадку, коли перша рідина є розчином мономерів у розчиннику для мономерів, азеотроп другої рідини, розчинника для мономерів першої рідини, та побічного продукту поліконденсації дистилюють на етапі b). Ця дистиляція дозволяє, зокрема, шляхом видалення побічного продукту поліконденсації, звичайно води, прискорити реакцію поліконденсації. Дистиляцію проводять відповідно до способу, відомого спеціалістам у даній галузі техніки.

Етап b) звичайно проводять при збовтуванні - як на етапі a) - з метою підтримання дисперсії, приготованої на етапі a), як вона є. Це збовтування сприяє, зокрема, дегазації побічного продукту поліконденсації.

Краще, якщо тривалість етапу b) складає від 10 до 60 хвилин. Ця тривалість змінюється, зокрема, відповідно до бажаного ступеню полімеризації поліаміду.

Згідно з конкретним втіленням способу за винаходом, що відповідає, зокрема, випадку, коли тиск на етапі b) є вищим, ніж атмосферний тиск, спосіб містить етап c) зниження тиску до атмосферного тиску, причому температура на етапі c) є нижчою, ніж точка плавлення поліаміду з бажаним ступенем полімеризації. Температура на цьому етапі c) краще є вищою, ніж 150°C. Цей етап зниження тиску виконують відповідно до способу, відомого спеціалістам у даній галузі техніки. Зниження тиску краще є прогресуючим з метою уникнення

агломерації сферичних поліамідних часток.

Спосіб за винаходом може також містити етап обробки з метою одержання бажаного ступеню полімеризації. Обробка може бути проведена при атмосферному або зниженому тиску. Температура під час обробки є помірною, і краще від 150 до 220°C. Температура під час цього етапу обробки є нижчою, ніж точка плавлення поліаміду з бажаним ступенем полімеризації.

Згідно з кращим втіленням способу за винаходом спосіб містить етап d) для поступового охолодження реакційного середовища з метою уникнення агломерації часток. Він може бути проведений, наприклад, контрольованим додаванням холодної другої рідини до реакційного середовища. Температура наприкінці етапу d) краще є нижчою ніж або дорівнює 180°C. Етап d) краще здійснюють при повільному збовтуванні з метою підтримання термічної гомогенності.

Згідно з конкретним втіленням способу за винаходом етап c) зниження тиску та етап d) охолодження здійснюють одночасно.

Спосіб за винаходом містить етап e) з відновлення сферичних поліамідних часток. Температура на етапі e) краще становить від 50 до 180°C.

Етап e) є етапом, на якому продукт полімеризації дисперсної фази у рідкому середовищі ізолюють з дисперсійного середовища. Ізоляцію може бути проведено будь-яким способом, який дозволяє відокремити тверду фазу у суспензії з рідкої фази. Ізоляція може складатись, наприклад, з фільтрації, декантації або центрифугування. Якщо дисперсійне середовище є рідким середовищем, яке складається з газової сполуки при атмосферному тиску, зрідженої під тиском, ізоляцію можна провести розширенням середовища, наприклад, скипанням.

Потім відновлені сферичні поліамідні частки краще промивають згідно з етапом f) способу за винаходом. Цей етап промивання дозволяє, зокрема, видалити можливі залишки розчинника, який спочатку містився у першій рідині, які можуть викликати проблеми у певному застосуванні кінцевих часток.

Потім частки краще висушують згідно з етапом d) способу за винаходом.

Згідно з конкретним втіленням способу за винаходом одержані сферичні частки мають середній діаметр менший ніж або такий, що дорівнює 100мкм.

Переважаючі частки, одержані відповідно до способу за винаходом, мають середній діаметр менший ніж або такий, що дорівнює 30мкм. У кращому разі вони мають середній діаметр менший ніж або такий, що дорівнює 10мкм, ще краще менший ніж або такий, що дорівнює 5мкм. Гранулометричний склад цих часток звичайно визначають лазерним аналізом розміру часток згідно з методом, відомим спеціалістам уданій галузі техніки.

Відповідно до конкретного втілення винаходу етапи a) - d) є послідовними.

Інші деталі або переваги винаходу будуть більш ясними у світлі прикладів, наведених нижче, які не становлять обмеження цього винаходу.

Приклад 1

У реакторі R1 240г сухої Нейлонової солі розчиняють у 1л етилен гліколю при 100°C під струменем азоту.

Паралельно 1л Shellsol D100®, що його продає компанія "Шелл Кемікалз", який попередньо нагріли до 100°C, під струменем азоту вводять у реактор R2.

Розчин з реактора R1 переносять у реактор R2: суміш збовтують за допомогою турбіни Раштона, обладнаної 4 прямими зустрічними лезами, впродовж 30 хвилин при швидкості 800об./хв. при 100°C для приготування дисперсії рідина-рідина.

Вихідну температуру для нагрівання термостатованої ванни, підведеної до реактора R2, яка постачає реактор, довели до 220°C. Температура дисперсії піднімається від 100°C до 183°C. Потім конденсатор типу Дін-Старк (Dean-Stark) дозволяє конденсувати пари, що вийшли з реактора. Дистиляцію при атмосферному тиску припиняють через 60 хвилин. Потім реакційну суміш з реактора R2 охолоджують шляхом поступового додання холодного вуглеводню за допомогою відливальної лійки. Температуру реакційної маси контролюють малими додаваннями холодного вуглеводню у реактор R2. Цей спосіб охолодження дозволяє уникнути коагуляції крапельок полімеру під час їх затвердіння.

Коли температура реакційної суміші у реакторі R2 сягає значення 160°C, суміш переносять у реактор R3. Щільна фаза відокремлюється декантацією на дні реактора. Цю щільну фазу змішують з 1л чистого етанолу в мензурці, фільтрують, висушують у вакуумі під струменем азоту.

Одержаний текучий білий порошок складається з полімерних часток, які мають сферичну форму під сканувальним електронним мікроскопом, середній ступінь полімеризації у цифровому вигляді дорівнює 13 і середній діаметр часток, виміряний лазерним аналізом розміру часток, дорівнює 11 мікронам.

Приклад 2

У реакторі R1 470г сухої Нейлонової солі розчиняють у 0,5л води при 50°C під струменем азоту. Розчин доходить до температури від 78°C до 50°C під струменем азоту: екзотермічність реакції утворення солі дозволяє здійснити доведення розчину до температури 78°C. Паралельно 1л Shellsol D100®, який попередньо нагріли до 80°C під струменем азоту, вводять у реактор R4.

Розчин з реактора R1 переносять у реактор R4: суміш збовтують за допомогою турбіни Раштона, обладнаної 4 прямими зустрічними лезами, впродовж 30 хвилин при швидкості 800об./хв. при 80°C для приготування дисперсії рідина-рідина.

Вихідну температуру циркуляційного контуру нагрівання реактора R4 поступово доводять з 120 до 155°C для концентрування Нейлонової солі до приблизно 72%. Коли температура реакційної суміші сягає 140°C, вихідну температуру циркуляційного контуру нагрівання реактора R4 доводять до 240°C. Коли тиск досягає значення 18,5 абсолютних бар, вихідну температуру циркуляційного контуру нагрівання реактора R4 поступово доводять до 260°C. Відкриття дистиляційного клапана реактора R4 дозволяє регулювати тиск всередині автоклава.

Коли температура реакційної суміші досягає значення 250°C, вихідну температуру циркуляційного контуру нагрівання реактора R4 поступово доводять з 260°C до 200°C. Потім тиск у реакторі поступово знижують до атмосферного тиску контрольованим шляхом. На цьому етапі зразок показує, що після охолодження, промивання та висушування частки мають сферичну морфологію під сканувальним електронним мікроскопом, середній

ступінь полімеризації у цифровому вигляді дорівнює 45 і середній діаметр часток, виміряний лазерним аналізом розміру часток, дорівнює 9 мікронам.

Середній ступінь полімеризації у цифровому вигляді часток потім збільшується твердою фазою поліконденсації у вуглеводні, де температуру регулюють при 190°C впродовж 1 год. 30хв. Вміст реактора R4 потім виливають у реактор R3.

Температура досягає 125°C у реакторі R3, причому щільна фаза відокремлюється декантацією на дні реактора. Цю щільну фазу змішують з 1,5л етанолу в хімічному стакані, фільтрують, висушують у вакуумі під струменем азоту.

Одержаний текучий білий порошок складається з полімерних часток, які мають сферичну форму під сканувальним електронним мікроскопом, причому залишкові реакційні групи складаються з амінних груп 72м-екв/кг і карбоксильних груп 107м-екв/кг, і середній діаметр часток, виміряний лазерним аналізом розміру часток, дорівнює 10 мікронам.

Таким чином, цей спосіб забезпечує виготовлення порошку Поліамід 6,6 з контрольованою морфологією та середнім ступенем полімеризації у цифровому вигляді (відповідно, із залишковою функціональністю) в умовах способу, зокрема температури, які є відносно помірними порівняно зі звичайними умовами поліконденсації Поліаміду 6,6 у розплавленому середовищі.