



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106536595 A

(43)申请公布日 2017.03.22

(21)申请号 201580038454.0

(22)申请日 2015.05.13

(30)优先权数据

14168650.1 2014.05.16 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.01.13

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2015/060607 2015.05.13

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/173310 DE 2015.11.19

(71)申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72)发明人 朱宁 R·哈弗奈 A·斯坦默

C·奥尔蒂斯 S·比达塞克

F-A·艾尔-托费里

(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

代理人 苏萌 钟守期

(51)Int.Cl.

C08G 69/06(2006.01)

C08G 69/16(2006.01)

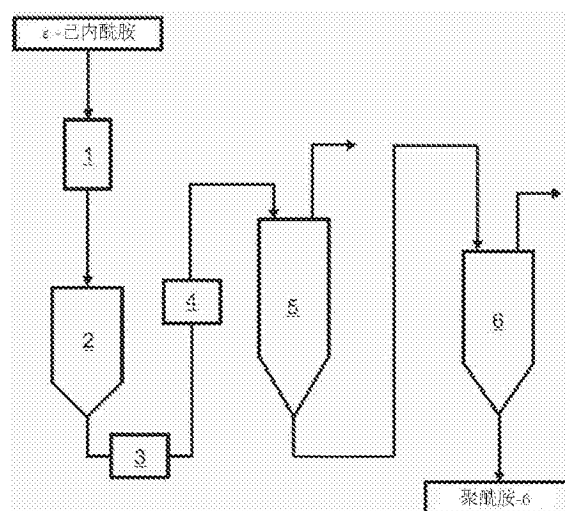
权利要求书1页 说明书10页 附图1页

(54)发明名称

通过水解聚合和随后在捏合机中进行处理
制备聚酰胺

(57)摘要

提出一种制备聚酰胺的方法,其具有以下步骤:a)提供包含至少一种内酰胺或至少一种氨基脒和/或这些单体的低聚物的单体组合物,b)将步骤a)中提供的单体组合物在升温和水存在下在水解聚合中反应,得到包含聚酰胺、水、未转化的单体和低聚物的反应产物,以及c)将在步骤b)中获得的反应产物在至少一个捏合机(3)中后聚合,其中在步骤c)中使用的捏合机(3)具有至少两个螺杆;在螺杆的纵轴方向上设置有至少一个反应区和一个排放区,并且在至少一个反应区中在每个螺杆上连续设置有捏合元件;其中在捏合机(3)中在至少两个螺杆的上方设置有自由空间区域,其自由空间体积在10至70%的范围内,基于至少一个反应区的总体积计。



1. 一种制备聚酰胺的方法,其具有以下方法步骤:
 - a) 提供包含至少一种内酰胺或至少一种氨基腈和/或其低聚物的单体组合物,
 - b) 将在方法步骤a)中提供的单体组合物在升温和水存在下在水解聚合中反应,得到包含聚酰胺、水、未转化的单体和低聚物的反应产物,以及
 - c) 将在方法步骤b)中获得的反应产物在至少一个捏合机(3)中后聚合,其中在方法步骤c)中使用的所述捏合机(3)包括至少两个螺杆;其中在螺杆的纵轴方向上设置有至少一个反应区和一个排放区,并在至少一个反应区中在每个螺杆上存在连续设置的捏合元件;其中在所述捏合机(3)的内部,在至少两个螺杆的上方设置有顶空区,所述顶空区的顶空体积在10至70%的范围内,基于至少一个反应区的总体积计。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述方法还包括以下方法步骤:
 - d) 将在方法步骤c)中获得的反应产物成型,以获得聚酰胺颗粒。
3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述方法还包括以下方法步骤:
 - e) 将在方法步骤c)中获得的反应产物或在方法步骤d)中获得的聚酰胺颗粒用萃取剂处理。
4. 根据权利要求3所述的方法,其中所述方法还包括以下方法步骤:
 - f) 干燥(6)在方法步骤e)中获得的经萃取的聚酰胺f)。
5. 根据权利要求1至4任一项所述的方法,其中在方法步骤a)中提供的单体组合物包含 ϵ -己内酰胺或6-氨基己腈和/或这些单体的低聚物。
6. 根据权利要求1至5任一项所述的方法,其中所述顶空区的顶空体积为15至60%,优选20至40%,基于至少一个反应区的总体积计。
7. 根据权利要求1至6任一项所述的方法,其中在方法步骤c)中的所述捏合机(3)具有流过其的惰性气体,特别是氮气。
8. 根据权利要求1至7任一项所述的方法,其中在方法步骤f)中的所述干燥在70至220℃、优选100至200℃、更优选140至180℃范围内的温度下进行。
9. 可通过权利要求1至8任一项所定义的方法获得的聚酰胺。
10. 使用权利要求9所述的聚酰胺制备颗粒、膜/板、纤维或模制品的方法。

通过水解聚合和随后在捏合机中进行处理制备聚酰胺

技术领域

[0001] 本发明涉及制备聚酰胺的方法,该方法包括水解聚合和随后在捏合机中进行处理。

背景技术

[0002] 聚酰胺是在全球范围内以高产量生产的聚合物,主要用于纤维、工程材料和膜/板中,而且还用于许多其他用途中。尼龙-6是最常生产的聚酰胺,其份额约占57%。 ϵ -己内酰胺的水解聚合是制备尼龙-6(聚己内酰胺)的经典方法,其在工业上也是非常重要的方法。传统的水解制备法记载于例如Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,网络版2003年3月15日,卷28,第552-553页和Kunststoffhandbuch,3/4 Technische Thermoplaste:Polyamide,Carl Hanser Verlag,1998,Munich,第42-47和65-70页中。

[0003] 在水解聚合的第一个方法步骤中,使用一些内酰胺与水反应,通过开环形成相应的 ω -氨基羧酸。然后, ω -氨基羧酸与其他内酰胺在缩聚反应中形成相应的聚酰胺。在一个优选的实施方案中, ϵ -己内酰胺与水反应,通过开环形成氨基己酸,然后再形成尼龙-6。水解聚合方法可在一个或多个阶段中进行。一般而言,缩聚在垂直管式反应器(称为VK管)中发生。缩写“VK”(“vereinfacht kontinuierlich”)表示简化的连续方法。任选地,可使用具有在加压下预聚合阶段(也称为压力预反应器)的装置。使用该预反应器可减少 ϵ -己内酰胺开环反应所需的停留时间。在垂直管式反应器(VK管)的下端获得聚酰胺熔体,其组成接近聚酰胺、内酰胺单体、低聚物和水的化学平衡。低聚物和单体的含量可例如为8至15重量%,而粗的聚酰胺的粘度值与摩尔质量直接相关,因此与加工性能直接相关,其通常为110至160ml/g。

[0004] 许多最终用途,例如生产用于包装材料的膜/板,要求聚酰胺具有低的残余单体含量,因此在粗聚酰胺进一步加工前,通常需要至少部分除去单体和低聚物。

[0005] 为了减少低分子量组分的含量,通常首先将水解聚合的产物转化成粗聚酰胺的颗粒,随后用萃取剂萃取除去残余的单体和低聚物。这常常采取例如在DE 25 01 348 A和DE 27 32 328 A中记载的用热水连续或分批萃取的形式。为了纯化粗尼龙-6,还已知用含己内酰胺的水萃取(WO 99/26996 A2)或在过热料流中进行处理(EP 0 284 986 A1)。出于环境 and 经济原因,萃取的组分,特别是在尼龙-6的情况下的己内酰胺单体及其环状低聚物会循环至方法中。萃取之后通常进行干燥萃取过的聚酰胺的步骤。

[0006] 许多要求聚酰胺具有相对高的分子量的应用不能通过单独的水解聚合来实现。为提高聚酰胺的分子量和/或粘度,萃取和干燥过的聚酰胺还要进行后缩合,为此聚酰胺优选为固态。后缩合可采取在低于聚酰胺熔点的温度下热处理聚酰胺材料的形式,在这个过程中特别促进了后缩合反应。这导致聚酰胺分子量的提高,因此提高了聚酰胺的粘度值。萃取和后聚合后的尼龙-6的粘度值通常在180至260ml/g的范围内。

[0007] 后缩合和干燥常常在一个方法步骤中进行(WO 2009/153340 A1、DE 199 57 664 A1)。

[0008] DD 2090899记载了在聚酰胺萃取后进行真空熔体脱单体化的方法,其中使聚酰胺熔体与液态己内酰胺接触。

[0009] DD 227140记载了一种制备聚合度 $DP > 200$ 的聚酰胺的方法。该方法有5个以上的连续阶段。每次干燥阶段包括首先将液态聚酰胺熔体的表面积调整为 $> 4 \text{ cm}^2/\text{g}$ 的聚酰胺,并将熔体中水的最大扩散路径长度调整为 $< 3 \text{ mm}$ 。

[0010] WO 03/040212公开了一种在水的存在下通过 ϵ -己内酰胺水解聚合制备尼龙-6的方法。通过增大熔体的表面积实现脱水。

[0011] 虽然还没有在大的工业规模上进行广泛的实践,但制备聚酰胺途径的替代选择是借助氨基腈的缩聚,例如由6-氨基己腈(ACN)制备尼龙-6。通常的步骤包括腈的水解和随后的氨基酰胺化,它们通常在非均相催化剂(例如 TiO_2)的存在下,在分开的反应步骤中进行。由于两个反应步骤对含水量和反应完全性有不同要求,因此发现多阶段操作模式是可行的。在该路线下,通常也有利的是,使获得的聚合物进行纯化步骤以除去单体/低聚物。

[0012] WO 00/47651 A1记载了通过至少一种氨基腈与水反应制备聚酰胺的连续方法。

[0013] 通过水解聚合制备聚酰胺的现有方法仍然需要改进。例如,在低于聚酰胺的熔点下开始后聚合时,残余单体尤其是 ϵ -己内酰胺单体的含量仍然远低于平衡值。因此,在终止聚合的过程中可能发生逆向的后缩合(再单体化(remonomerization))反应,使得在制备方法的最后的方法步骤中的聚酰胺的残余单体含量再次升高。

[0014] 因此,本发明的目的是提供一种避免了上述缺点的改进的制备聚酰胺的水解法。更具体而言,该方法能够提供一种具有足够高的分子量且同时具有非常低的残余单体含量的产物。特别地,该方法能够至少在一定程度上或者完全避开萃取和干燥后的后缩合。这能降低或避免萃取后残余单体含量任何重新的增加。

[0015] 发现当将在水解聚合中获得的反应混合物在具有顶空区的捏合机中进行后聚合时实现了该目的,所述反应混合物包括聚酰胺、水、未转化的单体和低聚物。由此获得的产物可任选地至少进行萃取,其中至少部分地除去未转化的单体和低聚物。这之后还可进行其他的后处理步骤,例如干燥步骤。在本发明的方法中,从至少一个捏合机排出时最好是基本已达到目标分子量,即期望的粘度值。因此,仅在至少一个捏合机处理后可获得相对低残余单体量的聚酰胺。萃取仅用于除去小部分的低分子量组分。随后的干燥可在较低温度下和/或较少的惰性气体消耗下进行。通常在萃取和干燥后不再需要任何的后缩合方法步骤。同样,也不再需要萃取和干燥的方法步骤。与常规方法相比,本发明的方法实现了更短的停留时间和产出时间。特别的优点是提供了具有低的内酰胺单体和环状二聚物残余量的聚酰胺。

发明内容

[0016] 因此,本发明提供制备聚酰胺的方法,具有以下方法步骤:

[0017] a) 提供包含至少一种内酰胺或至少一种氨基腈和/或其低聚物的单体组合物,

[0018] b) 将在方法步骤a)中提供的单体组合物在升温和水存在下在水解聚合中反应,获得包含聚酰胺、水、未转化的单体和低聚物的反应产物,以及

[0019] c) 将在方法步骤b)中获得的反应产物在至少一个捏合机(3)中后聚合,其中在方法步骤c)中使用的所述捏合机(3)包括至少两个螺杆;其中在螺杆的纵轴方向上设置有至

少一个反应区和一个排放区,并且在至少一个反应区中在每个螺杆上存在连续设置的捏合元件;其中在所述捏合机(3)内部,在至少两个螺杆的上方设置有顶空区(head space zone),所述顶空区的顶空体积在10至70%的范围内,基于至少一个反应区的总体积计。

[0020] 本发明还提供可通过上述方法获得的聚酰胺。这些聚酰胺显著特征是具有非常低的残余单体含量,这是现有技术的已知方法所难以达到的。

[0021] 本发明还提供上述聚酰胺用于生产颗粒、膜/板、纤维或模制品的用途。

具体实施方式

[0022] 本文的单体为在聚酰胺制备中通过水解聚合引入单个的重复单元而使用的低分子量化合物。该定义包括使用的内酰胺和氨基腈。还包括任选用于制备聚酰胺的共聚单体,例如 ω -氨基羧酸、 ω -氨基羧酰胺、 ω -氨基羧酸盐、 ω -氨基羧酸酯、二胺和二羧酸、二羧酸/二胺盐、二腈及其混合物。

[0023] 本文的低聚物是在聚酰胺制备中由于至少两个形成单个重复单元的化合物之间反应而形成的化合物。并且,低聚物具有比本发明获得的聚酰胺更低的分子量。低聚物包括环状低聚物和线型低聚物,尤其是环状二聚体、线型二聚体、三聚体、四聚体、五聚体、六聚体和七聚体。测定聚酰胺的低聚物组分的常用方法通常涵盖至最高达七聚体的组分。

[0024] 粘度值(施陶丁格函数,称为VN或J)定义为 $VN = 1/c \times (\eta - \eta_s) / \eta_s$ 。粘度值与聚酰胺的平均摩尔质量直接相关,并给出了关于聚合物加工性的信息。粘度值可根据EN ISO 307使用乌伯姿德粘度计测定。

[0025] 本发明方法具有以下优点:

[0026] -与常规方法相比,使用具有顶空区的捏合机用于后聚合,可在制造的更早阶段就使得分子量提高至最终的分子量。因此可减少制造的停留时间和产出时间。捏合机之后不进行这样的方法步骤:聚合物将暴露于例如与后聚合相关的那种相对剧烈的热应力。因此可避免在相对高的温度下发生平衡反应而重新形成单体和/或低聚物。因此可实现极低的残余单体含量。

[0027] 顶空区,即无内部的区域,与没有该区域的捏合机相比,可提供改进的脱挥发分作用。

[0028] -不需要在例如干燥机中如常规方法一样需要后聚合。因此,可省略方法步骤并缩短制造的停留时间和产出时间。

[0029] -由于上游的捏合机,萃取步骤必须除去的单体和/或低聚物(例如己内酰胺)更少;即,萃取步骤必须除去的低分子量组分更少。

[0030] -由于萃取上游的捏合机,所需的干燥能力更小;即,可降低该方法干燥性能的设计等级,或在相同干燥性能下可增大产量。

[0031] 方法步骤a)

[0032] 本发明方法的方法步骤a)包括:在形成聚酰胺的反应条件下,使包含至少一种内酰胺或至少一种氨基腈和/或这些单体的低聚物以及可能的其他组分的单体混合物反应,以形成聚酰胺。

[0033] 对于本发明的目的而言,聚酰胺为均聚酰胺、共聚酰胺以及聚合形式的这样的聚合物:该聚合物包含至少一种内酰胺或腈和至少一种其他单体,并含有至少60重量%的聚

酰胺基础结构单元,基于聚酰胺的单体基础结构单元的总重计。

[0034] 均聚酰胺衍生自一种氨基酸或一种内酰胺,且可用单个重复单元的形式来描述。尼龙-6基础结构单元可例如由内酰胺、氨基己腈、氨基己酸或其混合物来构建。均聚酰胺的实例有尼龙-6 (PA6, 聚己内酰胺)、尼龙-7 (PA7, 聚庚内酰胺或聚庚酰胺)、尼龙-10 (PA10, 聚癸酰胺)、尼龙-11 (PA11, 聚十一烷基桥内酰胺 (polyundecanolactam)) 和尼龙-12 (PA12, 聚十二烷基桥内酰胺)。

[0035] 共聚酰胺衍生自各自通过酰胺键连接在一起的两种或多种不同的单体。

[0036] 可能的共聚酰胺结构单元可衍生自例如内酰胺、氨基酸、二羧酸和二胺。优选的共聚酰胺为由己内酰胺、己二胺和己二酸 (PA 6/66) 形成的聚酰胺。共聚酰胺可包含多种比例的聚酰胺结构单元。

[0037] 除了聚酰胺基础结构单元外,聚酰胺共聚物还包括不通过酰胺键连接在一起的其他基础结构单元。在聚酰胺共聚物中共聚单体的比例优选最多为40重量%,更优选最多为20重量%,尤其最多为10重量%,基于聚酰胺共聚物的基础结构单元的总重计。

[0038] 通过本发明的方法获得的聚酰胺优选选自尼龙-6、尼龙-11、尼龙-12及其共聚酰胺及其共混聚合物。特别优选尼龙-6和尼龙-12,但尤其优选尼龙-6。

[0039] 在方法步骤a)中提供的单体混合物优选包含至少一种C₅至C₁₂内酰胺和/或其低聚物。内酰胺特别选自ε-己内酰胺、2-哌啶酮(δ-戊内酰胺)、2-吡咯烷酮(γ-丁内酰胺)、辛内酰胺、庚内酰胺、十二烷基内酰胺、它们的混合物及其低聚物。

[0040] 在方法步骤a)中提供的单体混合物特别优选包含ε-己内酰胺、6-氨基己腈和/或其低聚物。方法步骤a)尤其提供仅包含作为单体组分的ε-己内酰胺或仅包含6-氨基己腈的单体混合物。

[0041] 此外,除了至少一种内酰胺或氨基腈和/或其低聚物外,方法步骤a)还提供包含至少一种可与其聚合的单体(M)的单体混合物。

[0042] 合适的单体(M)为二羧酸,例如脂族的C_{4-10α}, ω-二羧酸,如丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸和十二烷二酸。还可使用芳族的C₈₋₂₀二羧酸,如对苯二甲酸和间苯二甲酸。

[0043] 用作单体(M)的二胺包括具有4至10个碳原子的α, ω-二胺,例如四亚甲基二胺、五亚甲基二胺、六亚甲基二胺、七亚甲基二胺、八亚甲基二胺、九亚甲基二胺和十亚甲基二胺。特别优选六亚甲基二胺。

[0044] 在用作单体(M)的所述二羧酸和二胺的那些盐中,特别是优选已知为66盐的己二酸和六亚甲基二胺的盐。

[0045] 有用的单体(M)还包括内酯。优选内酯的实例为ε-己内酯和/或ε-丁内酯。

[0046] 聚酰胺可使用一种或多种链转移剂获得,所述链转移剂例如为:脂族胺或脂族二胺,如三丙酮二胺;或单羧酸或二羧酸,如丙酸和乙酸;或芳族羧酸,如苯甲酸或对苯二甲酸。

[0047] 方法步骤b)

[0048] 在方法步骤a)提供的单体混合物可根据本领域技术人员已知的常规方法在方法步骤b)的水解聚合中反应。所述方法例如记载在Kunststoff Handbuch, 3/4 Technische Thermoplaste: Polyamide, Carl Hanser Verlag, 1998, Munich第42-47和65-70页中。该公

开在此通过引用的方式全部纳入本文中。

[0049] 方法步骤b)的水解聚合优选在水的存在下,以内酰胺开环的形式进行。其作用是,例如使内酰胺至少部分地裂解成相应的氨基酸,然后氨基酸在后续的步骤中通过缩聚进一步聚合。在优选的实施方案中,当含有己内酰胺的单体混合物在方法步骤a)中提供时,己内酰胺在水的存在下至少部分开环以形成相应的氨基己酸,并随后通过缩聚反应形成尼龙-6。在另一实施方案中,在水的存在下并任选地在催化剂的存在下,氨基腈,尤其是6-氨基己腈在方法步骤b)中聚合。

[0050] 方法步骤b)的反应优选以连续的方式进行。

[0051] 方法步骤b)的水解聚合优选在0.1至25重量%的添加水的存在下进行,更优选在0.5至20重量%的添加水的存在下进行,基于所用的单体和低聚物的总量计。在缩合反应中形成的额外的水不包括在所述量内。

[0052] 方法步骤b)中的水解聚合可在一个或多个阶段(例如两个阶段)中进行。当方法步骤b)的水解聚合在单个阶段中进行时,水的起始浓度优选在0.1至4重量%的范围内,基于所用的单体和低聚物的总量计。当方法步骤b)的水解聚合在两个阶段中进行时,则VK管优选连接预压阶段,例如压力预反应器的下端。在预压阶段,水的起始浓度优选在2至25重量%的范围内,更优选在3至20重量%的范围内,基于所用的单体和低聚物的总量计。

[0053] 在一个具体的实施方案中,在方法步骤a)中提供的单体混合物由至少一种内酰胺组成,且方法步骤b)的水解聚合在0.1至4重量%的水的存在下进行,基于所用的内酰胺的总量计。所述的内酰胺尤其为 ϵ -己内酰胺。

[0054] 方法步骤b)的水解聚合可在至少一种链转移剂(例如丙酸)的存在下进行。当在方法步骤b)中使用链转移剂并且该水解聚合在两个阶段中通过使用预压阶段进行时,链转移剂可在预压阶段和/或在第二聚合阶段中使用。在一个具体的实施方案中,方法步骤b)的水解聚合在无链转移剂的存在下进行。

[0055] 在本发明方法中获得的聚酰胺还可包含常规量的常规添加剂,例如消光剂(如二氧化钛)、成核剂(如硅酸镁)、稳定剂(卤化铜(I))和碱金属卤化物、抗氧化剂、增强剂等。添加剂通常在水解聚合(方法步骤b))之前、期间或之后加入。添加剂优选在方法步骤b)的水解聚合之前加入。

[0056] 方法步骤b)的反应可在一个或多个阶段(例如两个阶段)中进行。在第一个实施方案中,方法步骤b)的反应在单个阶段中进行。优选地,使内酰胺或氨基腈和其任何的低聚物与水 and 任选的添加剂在反应器中反应。

[0057] 本领域技术人员已知的用于制备聚酰胺的常规反应器均是合适的。优选地,方法步骤b)的水解聚合在一个聚合管中或一束聚合管中进行。特别地,方法步骤b)的水解聚合使用至少一个所谓的VK管进行。缩写“VK”(“vereinfacht kontinuierlich”)表示简化的连续方法。当方法步骤b)的反应以多阶段的形式进行时,优选至少一个阶段在VK管中进行。当方法步骤b)的反应以两个阶段的形式进行时,优选第二阶段在VK管中进行。当方法步骤b)的反应以两个阶段的形式进行时,第一阶段可在压力预反应器中进行。当使用氨基腈时,方法步骤b)的反应通常以多阶段的形式进行,其中第一阶段优选在压力预反应器中进行。

[0058] 在一个合适的实施方案中,尼龙-6在多阶段的方法(尤其是两个阶段的方法)中制备。将己内酰胺、水和任选的至少一种添加剂(例如链转移剂)供入第一阶段,并且转化成聚

合物组合物。该聚合物组合物可在压力下或通过熔体排出泵输送至第二阶段。优选通过熔体分布器进行输送。

[0059] 方法步骤b)的水解聚合优选在温度240至280℃下进行。当方法步骤b)的水解聚合以多阶段的形式进行时,各个阶段可在相同或不同的温度和压力下进行。当聚合阶段在管式反应器(尤其是VK管)中进行时,反应器可沿其整个长度具有基本相同的温度。另一种可能是,在管式反应器的至少一部分具有温度梯度。另一种可能是,在具有两个或两个以上反应区的管式反应器中进行水解聚合,这些反应区在不同的温度和/或不同的压力下运行。本领域技术人员能够视需要,例如考虑平衡条件来选择最好的条件。

[0060] 当方法步骤b)的水解聚合作为单个阶段进行时,聚合反应器中的绝对压力优选在约1至10巴范围内,更优选在1.01巴至最高达2巴范围内。单个阶段聚合特别优选在环境压力下进行。

[0061] 在一个优选的实施方案中,方法步骤b)的水解聚合在两个阶段中进行。首先,进行所谓的压力阶段可加速该方法,因为裂解内酰胺(尤其是己内酰胺)的速率控制步骤是在升压下在与第二反应阶段类似的其他条件下进行。然后,第二阶段优选在上述VK管中进行。第一阶段的绝对压力优选在约1.5至70巴范围内,更优选在2至30巴范围内。第二阶段的绝对压力优选在约0.1至10巴范围内,更优选在0.2巴至最高达5巴范围内。更特别地,第二阶段在环境压力下进行。

[0062] 方法步骤c)

[0063] 本发明方法的方法步骤c)包括:将在方法步骤b)中获得的反应产物供入至少一个具有顶空区的捏合机中并进行后聚合。

[0064] 在方法步骤c)中使用的捏合机加热至少两个螺杆,其中在螺杆的纵轴方向上设置有至少一个反应区和一个排放区,并在至少一个反应区中每个螺杆上存在连续设置的捏合元件;其中在捏合机内部,在至少两个螺杆的上方设置有顶空区,所述顶空区的顶空体积在10至70%的范围内,基于至少一个反应区的总体积计。

[0065] 对于本发明来说关键的是,与常规捏合机相比,后聚合在改进的捏合机中进行。

[0066] 出发点为具有至少两个基本水平螺杆的常规捏合机,该螺杆支撑连续设置的捏合元件,沿着细长的水平外壳的内壁擦过。

[0067] 本发明不限制螺杆和捏合元件的具体实施方案。优选具有偏心捏合元件的捏合机。特别优选例如记载于EP 2732870中的自洁式捏合机。

[0068] 从以上常规的捏合机出发,本发明实质上提供的用于后聚合的捏合机是改进的捏合机,使得其在捏合内部构件(螺杆和捏合元件)的上方具有顶空区,即外壳的上部区域不具有捏合内部构件。

[0069] 本发明要求该区域的顶空体积在10至70%的范围内,基于形成外壳内部或部分所述内部的至少一个反应区的总体积计。

[0070] 还优选顶空体积为15至60%,特别是20至40%,均基于至少一个反应区的总体积计。

[0071] 后聚合反应区的温度优选在200至350℃范围内,更优选为220至300℃。

[0072] 后聚合反应区的绝对压力通常在1毫巴至1.5巴范围内,更优选在500毫巴至1.3巴范围内。

[0073] 反应区的温度通过常用于此的热交换器的间接传热来设置。该热交换器可具有流过其的常用传热介质。常用传热介质的实例有油、水和蒸汽。反应区的温度也可通过电加热或其他合适的装置来设置。

[0074] 在一个优选的实施方案中,方法步骤c)的后聚合在至少一种惰性气体(优选氮气)的存在下进行。将该惰性气体直接供给捏合机中的聚酰胺。

[0075] 惰性气体在进入捏合机时可被预热,优选被预热至200至350℃,更优选预热至220至300℃。

[0076] 惰性气体与聚合物熔体优选的体积比在10:1至100:1范围内,条件是惰性气体的体积以标准立方米计。

[0077] 为了本发明的目的,一标准立方米为,在1.013巴压力下、相对湿度为0%(干燥气)和288.15K=15℃温度(按照ISO 2533的标准大气压)下具有一立方米体积的气体的量。

[0078] 反应混合物在方法步骤c)中所用的捏合机中的停留时间优选在5至300分钟范围内,更优选在10至240分钟范围内,且最优选在20至170分钟范围内。

[0079] 在捏合机的一个优选的实施方案中,至少两个螺杆的纵轴之间的间隔在10至3000mm范围内,优选在50至2000mm范围内,更优选在100至1000mm范围内,且最优选在200至800mm范围内。

[0080] 在一个优选的实施方案中,至少两个螺杆是共转或反转的。当具有两个以上螺杆时,可以所有的螺杆都共转或所需数量的螺杆反转。

[0081] 在本发明的上下文中,共转应理解为意指至少两个螺杆以相同的方向旋转。在本发明的上下文中,反转应理解为意指至少两个螺杆以相反的方向旋转。反转运行的螺杆相对共转的模式对反应产物产生更强的剪切和扩散且混合得更均匀。

[0082] 至少两个螺杆优选为反转的。

[0083] 在捏合机的一个优选的实施方案中,在螺杆上沿纵轴方向串联设置的捏合元件之间的径向偏移角在0°至360°范围内,优选在20°至300°范围内,更优选在40°至240°范围内,甚至最优选在60°至120°范围内。

[0084] 在捏合机的一个优选的实施方案中,在每个螺杆上沿纵轴方向串联设置的捏合元件是偏心设置的。

[0085] 在一个优选的实施方案中,方法步骤c)使用的捏合机在其反应区的捏合元件的长径比在1至20范围内,优选在3至10范围内,且更优选在4至6范围内。

[0086] 在本发明中,捏合元件的长度是指捏合元件在轴向上的长度,而直径是指捏合元件在一次旋转运动中扫过的圆形区域的最大外径。

[0087] 优选地,捏合元件选自捏合盘、捏合块、捏合螺杆及其组合。

[0088] 优选地,捏合元件具有实心、中空的内部区域,具有切口(cutout),具有支杆及其组合。

[0089] 优选实心的和内部区域完全填充的和/或空心的和内部区部分填充的捏合元件。

[0090] 有利地,捏合机包括至少一个脱挥发分作用的装置。

[0091] 本文中,脱挥发分作用的装置是指从液体、固体和/或其他介质中,特别是从捏合机内输送的介质中除去气体和其他挥发性物质,例如溶剂、水分、水蒸气、己内酰胺单体的装置。脱挥发分作用可例如受到机械表面面积增大和/或混入捏合机内输送的介质的影响。

为了除去捏合机内输送的介质的挥发成分,还可向所述介质施加负压。脱挥发分作用的装置的实例有连续脱挥发器、具有梳轮 (combs) 和/或刮铲 (spatulas) 的驱动轴、真空泵、排气阀及其组合。

[0092] 优选地,从捏合机中排出的气体中分离出包含于其中的挥发性组分,这些挥发性组分优选选自水、单体、低聚物及其混合物。

[0093] 优选地,在方法步骤c) 的捏合机中的排放物的粘度值在120至300ml/g范围内,优选在130至280ml/g范围内,且更优选在150至250ml/g范围内。

[0094] 优选地,在方法步骤c) 中排放的反应产物的粘度值表现出比在方法步骤c) 中输入的反应产物的粘度值的增加,增加的范围为0至200%,优选为10至150%,且最优选为30至120%。

[0095] 优选地,在方法步骤c) 的捏合机中的排放物的残余单体含量在0至5%范围内,优选在0.1至3%范围内,且更优选在0.2至1.5%范围内。

[0096] 优选地,在方法步骤c) 的捏合机中的排放物的环状二聚体含量在0至5%范围内,优选在0.1至3%范围内,且更优选在0.2至0.5%范围内。

[0097] 方法步骤d)

[0098] 本发明方法的方法步骤d) 包括:任选地将在方法步骤c) 中获得的反应产物成型,以获得聚酰胺颗粒。

[0099] 优选地,首先将在方法步骤c) 中获得的反应产物形成一股或多股。为此,可使用本领域技术人员已知的装置。合适的装置包括,例如多孔板、模具或模板。优选地,当在方法步骤c) 中获得的反应产物形成股时为可流动状态,当其被粉碎成聚酰胺颗粒时为可流动的股状反应产物的形式。孔径优选在0.5mm至20mm范围内,更优选在0.75mm至5mm范围内,且最优选在1至3mm范围内。

[0100] 方法步骤d) 的成型优选包括粒化。为了粒化,可将在方法步骤c) 中获得的形成一股或多股的反应产物固化,然后制粒。合适的方法例如记载在Kunststoffhandbuch, Technische Thermoplaste: Polyamide, Carl Hanser Verlag, 1998, Munich, 第68-69页中。水下制粒,同样原则上为本领域技术人员已知,是一种具体的成型方法。

[0101] 方法步骤e)

[0102] 方法步骤e) 包括将在方法步骤d) 中获得的聚酰胺颗粒进行第一次萃取。

[0103] 原则上,用于萃取聚酰胺颗粒的合适的方法和装置是本领域技术人员已知的。

[0104] 萃取应被理解为意指在用萃取剂处理后降低了聚酰胺中单体和任何二聚体以及其他低聚物的含量。在工业上,这可例如通过用热水 (DE 25 01 348 A、DE 27 32 328 A) 或用过热蒸汽 (EP 0 284 968 W1) 连续或分批萃取而完成。

[0105] 方法步骤e) 的萃取优选使用第一萃取剂,其包含水或由水组成。在一个优选的实施方案中,第一萃取剂仅由水组成。在另一优选的实施方案中,第一萃取剂包含水和用于制备聚酰胺的内酰胺和/或所述内酰胺的低聚物。因此,如在WO 99/26996 A2中记载的,尼龙-6还可含己内酰胺的水萃取。

[0106] 萃取剂的温度优选在75至130℃范围内,更优选在85至120℃范围内。

[0107] 萃取可以以连续操作或分批操作的方式进行。优选连续萃取。

[0108] 萃取可用共流或逆流的聚酰胺颗粒和第一萃取剂来进行。优选逆流萃取。

[0109] 在第一优选的实施方案中,聚酰胺颗粒在 $\leq 100^{\circ}\text{C}$ 温度和环境压力下,连续地用水逆流萃取。在这种情况下优选的温度为85至99.9 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0110] 在另一优选的实施方案中,聚酰胺颗粒在 $\geq 100^{\circ}\text{C}$ 温度和1至2巴的绝对压力下,连续地用水逆流萃取。在这种情况下优选的温度为101至120 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0111] 可使用本领域技术人员已知的常规装置萃取。在一个具体的实施方案中,至少使用脉冲萃取塔。

[0112] 在方法步骤e)中获得的负载于第一萃取剂中的组分也可经分离并循环至方法步骤a)或b),所述组分选自单体和任何的二聚体和/或低聚物。

[0113] 在方法步骤e)中获得的萃取的聚酰胺可进行干燥(方法步骤f))。干燥聚酰胺原则上是本领域技术人员已知的。例如,经萃取的颗粒可通过将其与干燥的空气或干燥的惰性气体或其混合物接触而干燥。优选使用惰性气体例如氮气进行干燥。经萃取的颗粒也可通过将其与过热蒸汽或过热蒸汽与一些其他气体优选惰性气体的混合物接触而干燥。可使用常规的干燥器,实例有逆流干燥器、错流干燥器、盘式干燥器、转筒式干燥器、桨式干燥器、交叉流干燥器(trickle)、锥形干燥器和塔式干燥器、流化床等。一个合适的实施方案包括在减压下在转筒式干燥机或锥形干燥机中分批干燥。另一适合的实施方案包括在所谓的干燥管中连续干燥,该干燥管在干燥条件下具有流过其的惰性气体。在一个具体的实施方案中,使用至少一个塔式干燥器。该塔式干燥器优选具有在后聚合条件下流过其的热惰性气体。优选的惰性气体为氮气。

[0114] 优选地,所述方法为连续方法或分批方法。

[0115] 优选地,方法步骤f)的干燥在70至220 $^{\circ}\text{C}$ 、优选100至200 $^{\circ}\text{C}$ 、且最优选140至180 $^{\circ}\text{C}$ 范围内的温度下进行。

[0116] 优选地,根据本发明方法获得的聚酰胺的数均分子量 M_n 的范围为10 000至40 000g/mol,优选为12 000至30 000g/mol,且最优选为13 000至25 000g/mol。

[0117] 本发明的方法可产生具有特别有利的特性,特别是具有高粘度,同时具有极低的残余单体含量的聚酰胺。

[0118] 现通过图1和实施例更具体地说明该方法。

[0119] 图1示出了实施本发明方法的一种实施方案的示意图。

[0120] 图1中使用下列参考标记:

[0121] 1 压力预反应器

[0122] 2 VK管

[0123] 3 捏合机

[0124] 4 造粒机

[0125] 5 萃取

[0126] 6 干燥

[0127] 将在方法步骤a)中提供的单体组合物任选地通过压力反应器1供入VK管2中。任选地在所述压力反应器1和/或所述VK管2中进行方法步骤b)。将在方法步骤b)中获得的反应产物在方法步骤c)中供入捏合机3中并进行后聚合。任选地,将在方法步骤c)中获得的反应产物在造粒机4中成型以获得聚酰胺颗粒。任选地,将在方法步骤c)中获得的反应产物或在方法步骤d)中获得的聚酰胺颗粒在萃取5中用至少一种萃取剂进行处理。任选地,将在方法

步骤e)中获得的经萃取的聚酰胺额外地进行干燥步骤6。

[0128] 工作实施例

[0129] 工作实施例1:

[0130] 将在工业规模上生产的粘度值为143ml/g和己内酰胺含量为9.96%的尼龙-6颗粒材料熔化,并在氮气(80l(s.t.p.)/h)下将熔体供入购自Kurimoto的顶空体积为21%的KRC型捏合机中进行后聚合。在290℃的温度下在捏合机中的停留时间为16分钟。将捏合机的输出物通过水下造粒粒化,并随后干燥。最终产物的粘度值为156ml/g,己内酰胺含量为3.986%。

[0131] 工作实施例2:

[0132] 类似于工作实施例1进行工作实施例2,其与工作实施例1的不同之处在于,在捏合机中的停留时间为60分钟。

[0133] 最终产物的粘度值为225ml/g,己内酰胺含量为0.39%。

[0134] 工作实施例3:

[0135] 类似于工作实施例1进行工作实施例3,其与工作实施例1的不同之处在于,在捏合机中的停留时间为100分钟。

[0136] 最终产物的粘度值为254ml/g,己内酰胺含量为0.264%。

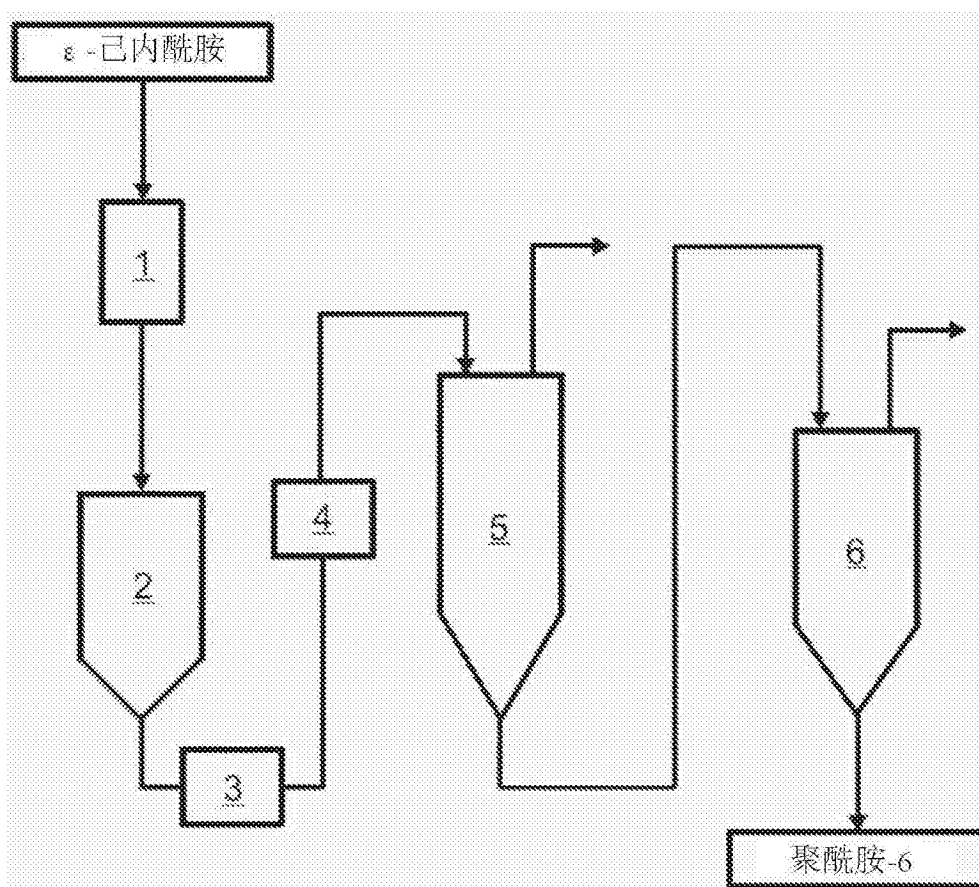


图1