



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101528811 B

(45) 授权公告日 2012. 01. 18

(21) 申请号 200780039703. 3

(22) 申请日 2007. 10. 19

(30) 优先权数据

06122862. 3 2006. 10. 24 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 04. 24

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/061187 2007. 10. 19

(87) PCT申请的公布数据

W02008/049786 DE 2008. 05. 02

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 R·维斯 J·贝克尔

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

C08G 69/04 (2006. 01)

C08G 69/16 (2006. 01)

C08G 69/18 (2006. 01)

C08G 69/46 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 4049638 A, 1977. 09. 20, 第 2 栏第 5-20 行、第 55-64 行和第 3 栏第 50-52 行.

审查员 孙捷

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

旋管蒸发器在生产聚酰胺中的应用

(57) 摘要

本发明涉及旋管蒸发器在浓缩来自萃取基于聚酰胺 (6) 的聚酰胺的含水萃取溶液中的用途。一种生产基于聚酰胺 (6) 的聚酰胺的方法包括以下步骤 :b) 使来自萃取基于聚酰胺 (6) 的聚酰胺的含水萃取溶液在预反应器中在 5-40 巴的压力和 150-300℃ 的温度下进行单相或二相反应, 所述含水萃取溶液可以富含己内酰胺、氨基己腈、氨基己酸或其混合物, 在二相反应中形成的气相可从液相中分离, c) 通过旋管蒸发器在 220-300℃ 的温度下排出步骤 b) 的反应混合物, 伴随着压力降到约大气压力并分离气相从而得到液相, d) 使步骤 c) 的液相在 240-300℃ 的温度和大气压力至 2 巴的压力下进一步反应, 伴随着气相的分离。

1. 制备基于聚酰胺 6 的聚酰胺的方法,包括以下步骤:
 - b) 使来自萃取基于聚酰胺 6 的聚酰胺的含水萃取溶液在预反应器中在 5-40 巴的压力和 150-300℃的温度下进行单相或二相反应,在二相反应的情况下形成的气相可从液相中移出,
 - c) 通过旋管蒸发器在 220-300℃的温度下排出步骤 b) 的反应混合物,伴随着压力降到大气压力并移出气相从而得到液相,
 - d) 使步骤 c) 的液相在 240-300℃的温度和大气压力至 2 巴的压力下进一步反应,伴随着气相移出。
2. 根据权利要求 1 的方法,其中所述含水萃取溶液富含己内酰胺、氨基己腈、氨基己酸或其混合物。
3. 根据权利要求 1 的方法,其中制备连续进行。
4. 根据权利要求 2 的方法,其中制备连续进行。
5. 根据权利要求 3 的方法,其中步骤 b) 中的反应在 VK 管中进行。
6. 根据权利要求 4 的方法,其中步骤 b) 中的反应在 VK 管中进行。
7. 根据权利要求 1-6 任一项的方法,其中在步骤 c) 中将含水萃取溶液浓缩到大于 90 重量%。
8. 根据权利要求 1-6 任一项的方法,其中在步骤 b) 之前,将来自萃取基于聚酰胺 6 的聚酰胺的含水萃取液在步骤 a) 中进行预蒸发,以便浓缩至 60-80 重量%的浓度。
9. 根据权利要求 1-6 任一项的方法,其中在步骤 d) 之后,将基于聚酰胺 6 的聚酰胺在步骤 e) 中粒化。
10. 根据权利要求 1-6 任一项的方法,其中在步骤 c) 中添加载气。

旋管蒸发器在生产聚酰胺中的应用

[0001] 本发明涉及旋管蒸发器在制备聚酰胺中的用途,还涉及基于聚酰胺 6 的聚酰胺的制备方法。

[0002] 已知导致最终产物的水溶性部分典型地为 10-13% 的随温度而变的平衡建立于例如由己内酰胺到聚酰胺 6 (PA6) 的聚合中。在可以进一步加工之前必须将这种未转化部分从聚酰胺中移出。

[0003] 典型地,通过用水萃取来进行该移出。然后必须将萃取水再次稠化。出于经济原因,优选将有机部分引回至生产过程中。

[0004] EP-B-0 847 415 涉及一种使用回收内酰胺连续制备聚酰胺 6 的方法。在所述的使用回收内酰胺制备聚酰胺 6 中,如下进一步加工回收内酰胺:通过将添加了新鲜内酰胺的回收内酰胺引入封闭系统而使低聚物溶于内酰胺中,并通过使之在熔融液相中在 3-15% 的水含量和 220-280℃ 的温度下水解而在压力下进行处理。所述方法一共有四个步骤,利用热交换器和控制阀进行浓缩。为了防止析出低聚物或二聚物,必须使有机相持续保持在超过 120℃ 的较高温度下。然而,在高温下的长停留时间常常导致损失最终产物的质量。例如,可能会增加色数 (APHA),并且同样可能会增加挥发性基分的含量。尤其当萃取水仍包含无机组分(如在萃取着色聚合物中出现的)时,这种现象特别严重。

[0005] 另外,反应混合物在水解时必须存在于单相液体中,这意味着高水平的控制复杂性。此外,萃取水在上述工艺步骤中必须极高浓缩,因为在该方法进一步过程中不能将大量的水充分移出。然而,高浓缩萃取水极易在体系中形成沉积物。尤其是在使用常规热交换器如平板热交换器或降膜蒸发器的情况下,常常形成必须随时移出的沉积物。尤其是当萃取水还包含例如来源于 Si、P、Mn、Sb 或 Ti 的无机组分(如在萃取着色聚合物中获得的)时,这种现象特别严重。因此从加工工艺学观点来看,该方法对于制备具有低色数和低总灰分含量的产物来说似乎是麻烦、不经济且不适合的。

[0006] EP-B-1 194 473 涉及由内酰胺和聚酰胺萃取物制备聚酰胺的方法。该反应在可以作为多相催化剂掺杂的金属氧化物、 β -沸石、层状硅酸盐或硅胶的存在下进行。多相催化剂以容许从反应混合物中机械移出的形式使用,并且将它们在聚合过程中或在聚合结束后从反应混合物中移出。反应混合物的含水量为 0.5-13 重量%。例如,第一步可以在 170-310℃ 的温度和 5-40 巴的压力下进行,而在第二步中进行绝热减压,通过闪蒸排出水及任何内酰胺单体和低聚物。

[0007] EP-B-1 058 705 涉及通过在作为多相催化剂的金属氧化物的存在下聚合内酰胺而制备聚酰胺的方法。该金属氧化物又以颗粒、挤出物、固定床或催化剂涂覆的无规填料或内件的形式使用,其能够从反应混合物中机械移出。它们在聚合过程中或在聚合结束之后从反应混合物中移出。反应混合物的含水量更优选为 0.005-1 重量%。反应混合物也可以在 3 相中转化。在该情况下,其中反应物以单相液体形式存在的第一高压相后面为在敞口反应器中的双相高压相,这使缩合产物能够移出。在第三低压相中,通过后缩合和有效地除水最终获得所需聚合度。

[0008] 本发明的目的是提供一种制备基于聚酰胺 6 的聚酰胺的方法,该方法从来自萃取

基于聚酰胺 6 的聚酰胺的含水萃取溶液进行,而避免了已知方法的缺点。特别地,应该提供一种连续方法,其中聚酰胺的溶液粘度 (RV) 大于 1.7,并且其中聚酰胺可借助于水下造粒而粒化。此外,制备的聚酰胺应该具有很好的聚合特性,如低 Si 含量、平衡的端基当量(其中氨基与羧基之比(AEG/CEG)优选不大于 1.25)。该产物应该优选具有低固有色和低挥发性基分含量。

[0009] 根据本发明,该目的通过使用旋管蒸发器浓缩来自萃取基于聚酰胺 6 的聚酰胺的含水萃取溶液而实现。

[0010] 该目的进一步通过包括以下步骤的制备基于聚酰胺 6 的聚酰胺的方法实现:

[0011] b) 使来自萃取基于聚酰胺 6 的聚酰胺的含水萃取溶液在预反应器中在 5-40 巴的压力和 150-300℃ 的温度下进行单相或二相反应,所述含水萃取溶液可以富含己内酰胺、氨基己腈、氨基己酸或其混合物,在二相反应的情况下形成的气相可从液相中移出,

[0012] c) 通过旋管蒸发器在 220-300℃ 的温度下排出步骤 b) 的反应混合物,伴随着压力降到约大气压力并移出气相从而得到液相,

[0013] d) 使步骤 c) 的液相在 240-300℃ 的温度和大气压力至 2 巴的压力下进一步反应,伴随着气相移出。

[0014] 发现根据本发明可以有利地使用旋管蒸发器来转化和浓缩来自萃取基于聚酰胺 6 的聚酰胺的含水萃取溶液,从而达到很高浓度。优选达到至少 90 重量%,特别是至少 95 重量%的最终浓度。还可以浓缩包含颜料的含水萃取溶液而不会形成任何需要定期机械清洁蒸发器的颜料沉积物或沉降物。

[0015] 该旋管蒸发器特别是一种套管,其中加热介质在加热夹套内传导并用来控制温度。根据本发明优选使用的工业套管的长度为 20-70m,更优选 40-50m,并且它们的内径优选为 3-20cm,特别是 5-10cm。对于本发明的含水萃取物,旋管蒸发器使水蒸发,从而导致体积膨胀。在本发明方法中,反应压力在旋管蒸发器内连续降低。典型地,在旋管蒸发器的下游区,存在气体(蒸汽)芯流,而壁膜以液相存在。如果需要,可以在旋管的入口或“顶部”计量加入惰性气体,例如蒸汽、N₂、Ar、CO₂ 或包含它们的气体混合物,例如 16 巴的蒸汽,以便产生或增强芯流。例如当有机相中没有足够的水,例如在 98% 以上的浓度时,可能需要这样做。然后将添加的气体用作载气。在旋管蒸发器的末端,通常在蒸气相和液相之间具有相分离。基于旋管的横截面积,气体芯流例如可以占横截面积的 15-35 面积%,特别是约 25 面积%,而壁膜即液相可以占横截面积的 65-85 面积%,特别是约 75 面积%。在本发明方法中,旋管蒸发器可以用作阀门,因为在蒸发器入口处存在例如 20 巴的高压,而在反应器出口处存在的压力约为大气压力。因此压力沿旋管长度连续降低。

[0016] 例如,已知旋管蒸发器用于将有机混合物分离成低沸点物和高沸点物。

[0017] 在本发明范围内,基于聚酰胺 6 的聚酰胺是那些基于单体基本单元具有至少 60% 的聚酰胺 6 基本单元的聚酰胺或共聚酰胺。它们可以例如由己内酰胺、氨基己腈、氨基己酸或其混合物形成。可能的共聚酰胺单元可以来自例如二羧酸和二胺,尤其是对于聚酰胺 66 的情况。基于共聚酰胺,共聚单体的比例优选不超过 40 重量%,更优选不超过 20 重量%,特别是不超过 10 重量%。特别优选使用结构中不含任何共聚单体而是如果合适在结构中含有链长调节剂或光稳定剂的纯聚酰胺 6。

[0018] 聚酰胺 6 或聚酰胺 6 共聚酰胺在制备后典型地用水,通常用热水进行萃取。取决于

聚酰胺制备中的起始单体,例如在由己内酰胺开始的制备中,所得含水萃取溶液在水溶液中包含约 80 重量%的己内酰胺和约 20 重量%的己内酰胺的二聚物、三聚物和更高级低聚物。萃取物含量通常为 5-15 重量%,特别通常为 10-13 重量%。根据本发明,这种萃取水或含水萃取溶液用于制备聚酰胺,其中在旋管蒸发器中进行浓缩。在旋管蒸发器中浓缩之前可以进行进一步浓缩。例如,第一次浓缩可以导致 60-80 重量%,尤其是约 70 重量%的溶液。然后将这些溶液在旋管蒸发器中浓缩到优选至少 90 重量%,更优选至少 95 重量%的最终浓度。还可以使用包含无机组分的着色聚酰胺的萃取水。无机组分的实例来自 Si、P、Mn、Sb 或 Ti。例如, TiO_2 可能存在于聚酰胺中,也可能在萃取后存在于萃取水中。在降膜蒸发器的情况下,这类含颜料的萃取水会导致热交换区域粘附,这显著损害了蒸发性能。结果是蒸发器失效并且需要经常清洗。

[0019] 例如,与降膜蒸发器相反,旋管蒸发器中存在高流速,因为形成大量蒸气,尤其是在 220-300°C 的温度下。形成大量蒸气导致停留时间非常短和旋管自清洗。因此可以避免降膜蒸发器所带来的问题。

[0020] 根据本发明,在浓缩含水萃取溶液之前,可以向其中添加新鲜单体,例如己内酰胺、氨基己腈或氨基己酸。优选添加新鲜的内酰胺。添加己内酰胺可有助于使低聚物保持在溶液中。

[0021] 本发明方法包括至少 3 个步骤或阶段。在第一个步骤 b) 中,使来自萃取基于聚酰胺 6 的聚酰胺的含水萃取溶液在预反应器中在 5-40 巴的压力和 150-300°C 的温度下进行单相或二相反应,所述含水萃取溶液可以富含己内酰胺、氨基己腈、氨基己酸或其混合物。在二相反应中,形成的气相可从液相中移出。优选压力为 10-30 巴,优选温度为 180-240°C。特别优选在约 18-22 巴的压力下进行步骤 b)。

[0022] 含水萃取溶液优选可以以 10-80 重量%,特别是 40-75 重量%的浓度存在。取决于所选的压力和温度条件,形成液相或液相和气相(双相)。在该步骤中,利用水进行低聚物的解离。根据本发明,例如在该步骤中添加新鲜内酰胺可能是有利的。还可以添加颜料。在富含己内酰胺、氨基己腈、氨基己酸或其混合物的情况下,基于在混合物中已包含的部分,添加部分优选不超过 60%,更优选不超过 30%,特别是不超过 15%。在基于聚酰胺 6 的着色聚酰胺中,颜料含量基于所有聚酰胺优选为 0.03-3 重量%,特别是 0.3-2 重量%。因此在本发明方法中,实际上可以在第一反应开始时引入适当的颜料含量。还可以在进一步的反应步骤之一中混合颜料。

[0023] 在步骤 c) 中,通过旋管蒸发器在 220-300°C 的温度下排出步骤 b) 的反应混合物,伴随着压力降到约大气压力并移出气相从而得到液相。因此通过使反应混合物通过旋管将其减压到约大气压力。由于高流速而可靠地防止旋管阻塞。气相主要包含蒸汽并由旋管蒸发器出口的下游移出。此外,在 220-300°C,优选 220-260°C 的温度下获得熔体。例如,可以将蒸气相经由塔移出,并且该塔可以用水冲洗。

[0024] 术语“约大气压力”是指具有 -0.5 至 +1 巴,特别是 ± 0.5 巴偏差的大气压力。

[0025] 随后在步骤 d) 中,使液相在 240-300°C,优选 250-280°C 的温度和大气压力至 2 巴,特别是大气压力至 1.3 巴的压力下进一步反应,伴随着气相移出。这种进一步反应也可以被理解为后缩合/后聚合。

[0026] 根据本发明,在本方法中可以在开始时插入另外的步骤 a),其中将来自萃取基于

聚酰胺 6 的聚酰胺的含水萃取溶液进行预蒸发,以便浓缩至 60-80 重量%,更优选 70-80 重量%,特别是约 75 重量%的浓度。可以使用例如常规蒸发器如降膜蒸发器进行该预蒸发。

[0027] 本发明方法可以间歇进行或优选连续进行。步骤 d) 中的反应优选在 VK 管中进行。VK 管是连续流过的管式反应器。合适的反应器是本领域熟练技术人员已知的。优选在步骤 c) 中,将含水萃取溶液浓缩到大于 90 重量%,更优选浓缩到至少 95 重量%。

[0028] 在这方面,所有重量%数据是指完全萃取溶液。因此 90 重量%溶液的含水量为 10 重量%, (无水) 萃取物含量为 90 重量%。

[0029] 在步骤 d) 后面可以是进一步的步骤 e), 其中将基于聚酰胺 6 的聚酰胺进行粒化。例如,可以水下粒化的方式进行粒化。合适的方法是本领域熟练技术人员已知的。

[0030] 粒化后通常进行萃取,并且可以将所得萃取水再循环到本发明反应中。

[0031] 在将含水萃取溶液供到步骤 b) 之前,可以借助于热交换器将其连续加热。例如,可以在连续流过的反应器中进行步骤 d) 中的反应,如果需要,该反应器可以包含内件如 Sulzer 混合元件以避免回混。

[0032] 在制备共聚酰胺时,例如还可以使用二羧酸、二胺或二羧酸和二胺的盐。例如,合适的二羧酸为脂族 $C_{4-10}-\alpha$, ω -二羧酸如琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸,优选己二酸和癸二酸,更优选己二酸。还可以使用芳族 C_{8-20} 二羧酸如对苯二甲酸。

[0033] 所用含有 4-10 个碳原子的 α , ω -二胺可以为四亚甲基二胺、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。

[0034] 在提及的二羧酸和二胺的合适盐中,特别优选己二酸和六亚甲基二胺的盐,所谓的 AH 盐。

[0035] 在连续法中,不同步骤的停留时间可取决于转化率以及取决于催化剂的使用。例如,停留时间在步骤 b) 中可以为 10-120 分钟,在步骤 c) 中可以为 0.1-30 分钟,在步骤 d) 中可以为 6-20 小时。优选步骤 b) 的停留时间为 20-90 分钟,步骤 c) 的停留时间为 1-10 分钟,步骤 d) 的停留时间为 8-15 小时。根据本发明,调节反应混合物中的含水量,使得一方面实际上将夹带的水定量地从有机产物流中分离,但是在另一方面,使有机相中保留足够的水以进行聚合反应至所需粘度。

[0036] 在本发明方法中,当单体也随着气体和蒸气相移出时,它们可以借助于蒸馏塔移出并再循环至反应中。

[0037] 还可以通过惰性气体如氮气将存在的任何水从液相中分离出去。

[0038] 步骤 d) 中反应混合物的停留时间主要由待制备聚酰胺的所需相对粘度和所选择的温度决定。例如,使用己内酰胺、低聚物 and 水的混合物,在 12 小时的停留时间和 250-270°C 的温度下得到相对粘度为 2.2 的聚酰胺 6,而在其他条件相同而停留时间为 24 小时时可以产生 2.7 的相对粘度。通常在 25°C 的温度和 1g 聚合物 / 100 毫升 96 重量%硫酸的浓度下测定粘度。

[0039] 可以使反应流出物由步骤 d) 例如借助于泵排出。随后的后处理可以如例如 DE-A-43 21 683 中所述进行。特别参考该文献第 3 页第 54 行至第 4 页第 3 行。特别优选水下粒化。

[0040] 根据本发明,可以通过首先使用己内酰胺水溶液萃取聚酰胺,然后使用水萃取,或

者使之如例如 EP-A-0 284 968 中所述进行气相萃取而进一步减少聚酰胺 6 中环状二聚物的含量。

[0041] 根据本发明还可以添加基于所用单体量为例如 0.01-5 重量%，更优选 0.2-2 重量%的常规添加剂和填料，如颜料，尤其是二氧化钛（锐钛矿和 / 或金红石）、二氧化硅和石灰，链长调节剂如脂族和芳族羧酸和二羧酸如丙酸、乙酸、苯甲酸、对苯二甲酸和三丙酮二胺，稳定剂如卤化铜 (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。合适的催化剂例如在 EP-B-1 194 473 中描述。

[0042] 根据本发明获得的聚酰胺可以用于生产纤维、薄膜和材料。

[0043] 以下通过实施例详细说明本发明。

[0044] 实施例

[0045] 通过 WO 95/01389 第 6 页第 35 行至第 7 页第 40 行中描述的方法测定氨端基和羧端基 (AEG 和 CEG)。

[0046] 在 25°C 的温度和 1g 聚合物 /100ml 96 重量%硫酸的浓度下测定相对粘度 (RV)。

[0047] 下表列出了步骤 b) 和 c) 的实验条件。在步骤 c) 中，反应在旋管中进行。步骤 d) 中的后缩合在 260°C 的温度、200 毫巴的压力和 12 小时的停留时间下进行。步骤 b) 中的停留时间约为 10-30 分钟，步骤 c) 中约为 1 分钟。

[0048] 在下表中，PAW 是指使用己内酰胺制备的聚酰胺 6 萃取物的浓度。色差 db 表明泛黄度。结果列在下表中。

[0049]

实施例	工艺参数					步骤 3 后的产品性能							
	浓缩的萃取物, 75%浓度PAW %	电导率 μS/cm	Si 含量 PAW ppm	步骤 1 巴	步骤 1 ℃	步骤 2 ℃	RV	萃取 物	APHA	泛黄的颜色 偏差测量 dB	Si 含量 ppm	AEG mmol/kg	CEG mmol/kg
1	75	-	10	15	230	215	2.21	12	1	2.6	1	55	43
2	75	-	0	15	222	253	2.27	11	2	2.4	0	52	56
3	80	100	-	13	220	225	2.25	10	1	-	1	52	68
4	70	80	5	18	225	210	2.19	12	1	-	1	60	50

步骤 1: 典型的停留时间 10 分钟-30 分钟

步骤 2: 旋管: 秒-分; 约 1 分钟