

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580025650.0

[51] Int. Cl.

C08G 69/26 (2006.01)

C08G 69/28 (2006.01)

C08G 69/36 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 7 月 4 日

[11] 公开号 CN 1993401A

[22] 申请日 2005.5.21

[21] 申请号 200580025650.0

[30] 优先权

[32] 2004.6.21 [33] DE [31] 10200402935.8

[86] 国际申请 PCT/EP2005/005528 2005.5.21

[87] 国际公布 WO2005/123807 德 2005.12.29

[85] 进入国家阶段日期 2007.1.29

[71] 申请人 PE 聚合物工程研究有限及两合公司

地址 德国鲁多尔施塔特-施瓦察

[72] 发明人 K·维尔特泽 G·摩根斯泰恩

P·劳斯曼

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 刘明海

权利要求书 3 页 说明书 12 页 附图 1 页

[54] 发明名称

连续生产熔点高于 265℃ 的共聚酰胺的方法和
装置

[57] 摘要

连续制备熔点大于约 265℃ 的共聚酰胺的方法，其中，以连续方法，于聚合物合成过程中，制备含有特定摩尔百分比的各成分的、以下化学体系的部分芳族和部分结晶聚酰胺：30 至 50 摩尔%的衍生自对苯二酸的芳族二羧酸，30 至 50 摩尔%的衍生自己二胺的脂族二胺，或者具有至少 6C 原子的脂环族二胺，和 0.5 - 25 摩尔%的芳族二胺或具有至少 6 到 15 个 C 原子的环状二胺，其中，所有构成聚合物的成分总和满足 100 摩尔%，并且胺和羧酸之间存在化学计量比。

1. 连续制备熔点大于约 265℃的共聚酰胺的方法，其中，以连续方法，于聚合物合成过程中，制备含有确定摩尔百分比的各成分的以下化学体系的部分芳族和部分结晶聚酰胺：

25 至 50 摩尔 % 的衍生自对苯二甲酸的芳族二羧酸，

25 至 49.5 摩尔 % 的衍生自己二胺的脂族二胺，或者具有至少 6 个 C 原子的脂环族二胺，和

0.5-25 摩尔 % 的芳族二胺或具有至少 6 个 C 原子的环状二胺，

其中，构成聚合物的所有成分总和满足 100 摩尔 % 的组成，并且胺和羧酸之间存在化学计量比。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，组成还含有：

0 至 25 摩尔 % 的具有至少 6 个 C 原子的脂族二羧酸和/或

0-20 摩尔 % 的具有至少 7 个 C 原子的芳族氨基己酸，和/或

0 至 38 摩尔 % 的选自具有至少 6 个 C 原子的内酰胺或脂族氨基己酸的单体。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，在反应起始时，使用以 100 重量 % 构成聚合物的初始成分为基础计的 2-30 重量 % 的水作为溶剂或悬浮剂。

4. 如前述权利要求之一所述的方法，其特征在于，向体系中添加以 100 重量 % 构成聚合物的初始成分为基础计的 0-1.5 重量 % 的选自单/二羧酸和/或单/二胺的稳定剂作为影响缩聚反应的添加剂。

5. 如前述权利要求之一所述的方法，其特征在于，向体系中添加以 100 重量 % 构成聚合物的初始成分为基础计的 0-1.5 重量 % 的控制结晶的添加剂作为影响缩聚反应的添加剂。

6. 如前述权利要求之一所述的方法，其特征在于，在反应器中以多步骤和连续进行的过程实施该方法，其中，在各个反应步骤中，通过特定的粘弹性熔体流动特性根据化学体系的芳族含量在工业过程参数条件下控制缩聚反应进程。

7. 如权利要求 6 所述的方法, 其特征在于, 在第一反应器中, 通过在 6 到 50bar 的接近恒定的压力下、在 180℃-260℃的绝热温度和至少 2.5 小时的停留时间条件下受控脱水, 来进行缩聚反应, 并且该过程一直进行直至达到了缩聚物-水的化学平衡, 通过在反应器的气体空间内调节恒定的蒸气压而控制缩聚反应。

8. 如权利要求 7 所述的方法, 其特征在于, 通过在整个反应器中扩大表面积用的内部构件而增强水从熔体中的脱除, 并且经由分馏器将水蒸气排出。

9. 如权利要求 7 或 8 所述的方法, 其特征在于, 经由预热和混合体系, 将芳族和脂族的初始成分作为具有最大 30% 水含量的浓缩的盐水溶液, 和内酰胺或氨基己酸作为无水熔体导入到第一反应器中并使它们均化。

10. 如权利要求 7-9 之一所述的方法, 其特征在于, 通过在反应器的下部排出口处将支流抽出并经由混合体系循环到反应器顶部的操作方法来实现在熔体的进一步均化。

11. 如权利要求 10 所述的方法, 其特征在于, 在反应器上存在用于其他缩聚反应添加剂的直接加料装置, 这些添加剂也可任选添加到混合体系中。

12. 如权利要求 6-11 之一所述的方法, 其特征在于, 将来自第一反应器排出口的熔体导入到第二反应器中, 在该第二反应器中, 通过在 0-30bar (过压) 的压力下、250℃-340℃的绝热温度、在至少 2.5 小时的停留时间条件下并且在同时向整个熔体体积内输入剪应力的情况下受控脱水, 从而进行缩聚反应, 并且该过程进行直至达到了缩聚物-水的化学平衡。

13. 如权利要求 12 所述的方法, 其特征在于, 根据体系推导并预设反应器的气体空间内恒定蒸汽压的调节情况, 并排出水蒸气, 接着进行冷凝。

14. 如权利要求 13 所述的方法, 其特征在于, 经由回流塔将水蒸气导出。

15. 如权利要求 12-14 之一所述的方法, 其特征在于, 第二反应器具有输入剪应力的内部构件, 所述内部构件在熔体体积内会产生取决于熔体流动的剪切速率梯度, 并且在反应器下部的排出口经由熔体粘度计测量熔体粘度, 并且使用熔体粘度计的测量值来控制反应器中输入剪应力的内部构件。

16. 如权利要求 15 所述的方法, 其特征在于, 通过针对熔体粘度或者针对熔体的流动性预设取决于体系的额定值, 来控制输入剪应力的内部构件的转矩功率。

17. 如权利要求 12-16 之一所述的方法, 其特征在于, 在第二反应器的排出口固化熔体, 对其造粒, 干燥和/或固体后缩合。

18. 如权利要求 12-16 之一所述的方法, 其特征在于, 在第二反应器的排出口处使熔体进入到另一后缩合步骤中。

19. 如权利要求 18 所述的方法, 其特征在于, 后缩合步骤具有捏合体系和具有区域结构, 该区域结构由一系列加压区和脱气区组成, 并且反应器的出口区域总是对应于加压区。

20. 如权利要求 19 所述的方法, 其特征在于, 在 280℃ 至 350℃ 的温度和最小停留时间条件下, 在后缩合步骤中干燥熔体。

21. 如权利要求 19 或 20 所述的方法, 其特征在于, 脱气区具有真空接口和加压区具有用于经气候调节的氮气的连接口。

22. 如权利要求 19, 20 或 21 所述的方法, 其特征在于, 在第二反应器的下部流出口经由熔体粘度计测量熔体粘度, 并利用该熔体粘度计的测量值来控制捏合体系。

连续生产熔点高于 265℃ 的共聚酰胺的方法和装置

本发明涉及一种如权利要求 1 前序部分所述的熔点高于约 265℃ 的共聚酰胺的连续生产方法。

已知，在聚酰胺（例如 PA 6T）中嵌入芳族分子可以相对于脂族聚酰胺（例如 PA6、PA66）提高熔点和耐热性。

对于许多技术应用领域，人们对熔点高于 265℃ 且耐热性提高的那些聚酰胺很感兴趣。

部分芳族的聚酰胺的制备方法会特别受到由结构决定的高熔体粘度的影响，且这种高熔体粘度是由于芳族部分的链硬化作用而引起的。

根据熔体中的芳族和结晶含量，可以极度地提高熔体粘度和熔点温度。

生产和加工适用范围也强烈地受到温度的限制，因为部分芳族的聚酰胺的熔点和分解温度经常是彼此非常接近。

由于对缩聚反应过程的技术过程控制和对制备部分芳族聚酰胺的反应器结构有着很高的要求，因此就要在共聚酰胺本身和其制备方法方面——特别是对于很高熔点的部分芳族聚酰胺——创造新的解决方案。

制备这类部分芳族产品的间歇生产技术能带来优点，即可以确定地控制和掌握产品的组成。但是其缺点却占了主导，即为了从反应器中完全卸出熔体，只能在聚合物中调整得到很小的平均摩尔质量。同样，由于间歇过程是不连续的，所以就无法避免缩聚物中——特别是在所期望的平均聚合度和摩尔质量分布方面——出现质量起伏的问题。

EP-A410649 和 US-A4963 中公开了一种两步进行的缩聚过程，该过程意图使熔体具有很低的粘度。接着在熔体中于单轴挤出机或双轴挤出机中进行后缩合。理论上，首先从在间歇步骤中制备低粘度的预聚物出发，然后在挤出机中使其转变成最终缩合产物。

EP-A410649 中所述的方法是一种制备二羧基封端的、低粘度聚酰

胺的间歇过程，并且在挤出机中要向聚酰胺中添加等摩尔量的二胺。在挤出机中，经由压缩和接着的减压步骤而控制挤出机中进行的缩合反应和排出缩合产物。高分子产品在压力下从挤出机中卸出。

在专利 US-A4963646 中记载了一种类似的工艺历程。但是，这里要单独地制备二羧基封端的和二胺封端的预聚物，然后在脱气挤出机中将该预聚物用于进一步的缩聚反应。

在这些已知的间歇法中，由于在间歇体系中制备了预聚物，从而就避开了高粘度熔体输送的难题。但是在输送成分到挤出机中时，要精确保持化学计量则成了一个难题，并且会导致不理想的产品质量差异。

EP-B0693515 中记载了如何能在多步相继进行的间歇过程中制备部分芳族的部分结晶或非晶的聚酰胺的预缩合物。该方法应可以在各成分之间的化学计量调节方面，弥补包括将成分计量加料到挤出机中的各自进行的间歇过程的缺陷。多步进行的间歇过程在两至三个反应器中历经以下阶段：在较低温度和较高压力下于水溶液中由二胺和二羧酸进行的成盐阶段，在另一个反应器中用于卸出浓缩盐溶液的转移阶段，在较高温度和确定水蒸气分压条件下反应生成预缩合物的反应阶段，调节终反应的温度和水蒸气压力的静态阶段和卸料阶段，其中将熔体喷到旋风分离器中。制得的块状和仍然低粘度的预聚物随后应进一步缩合，其中没有描述缩合的方式。

优选由含有己内酰胺、己二胺和对苯二甲酸或者己二酸、己二胺和对苯二甲酸的体系制得的部分芳族的结晶和非晶共聚物，在专利文献 EP-A327979 和 EP-A299444 中有记载。但是这类聚酰胺在其所能达到的韧性方面仍然是较差的。

如 EP-A310752、EP-A121984、EP-A291096、DE4234710A1 或 DE19504058A1 中所述，通过添加剂的作用——首先是由于添加了间苯二甲酸并结合了填料和掺杂物——而使得机械性能由于聚合物变化的内部结构而获得改善。这里，除了非常良好的热性能（超过 265℃ 的高熔点）外，部分芳族的聚酰胺还应获得更高的玻璃化转变温度（高于 80

℃)，更高的耐热变形性—首先是在有载荷情况下，较高的结晶度和较低的吸水率。

间苯二甲酸的添加会造成聚合物的分子结构发生空间改变，从而形成偏转角度的分子结构。结果使得聚合物的玻璃化转变点 T_g （分子在物质中能运动的温度）升高。但是这存在着造成结晶度强烈下降或者不再有结晶结构形成的危险。

随着玻璃化转变点的升高，结晶的部分芳族聚合物的熔点也会升高。在 T_g 点为 140°C 时，部分芳族的聚酰胺熔点接近或者高于 345°C 。因此，在熔融制备法中，所调节得到的产品体系温度会造成聚酰胺热损伤或热分解。

DE4234710 中对于具有优选间苯二甲酸量的部分芳族聚酰胺的可能配方记载了一种方法，通过该方法能够得到小于 0.5 重量%、优选小于 0.3 重量%的三胺含量。

三胺是取决于温度和滞留时间而由所用的胺成分己二胺形成的。在生产过程中这类三胺会造成问题并且会导致产品质量劣化。因此，这与快速调节反应温度这一生产操作的已知方面和在温度下最短的可能滞留时间有关。

为此，初始单体以 30% 至 70% 的水溶液的形式使用并且在 1 至 10bar 的压力下于 60 秒内达到 $280 - 330^\circ\text{C}$ 的温度。将如此形成的预聚物置于温度高于熔融温度（ $280 - 330^\circ\text{C}$ ）的反应区中，并且在滞留时间为 5 至 30min 的条件下通过连续抽去水蒸气进行缩聚反应，并回导随着脱气的水蒸气一同抽出的二胺。

无论对于加热原料混合物还是对于整个反应过程 and 水的蒸发而言，都需要实现较短的且明确的滞留时间。因此，这种方法就要求对于极快的、相继的反应步骤进行非常复杂且昂贵的控制。有关这些难题的解决方案在工业上并没有给出；而只有在实验室条件下才是可能的。

因此，本发明的任务在于提供一种如开头所述的方法，该方法能够实现连续地制备出具有一定芳族含量、较高结晶度和熔点高于 265

℃的聚酰胺。

该任务可通过如权利要求1中所述的技术特征来解决。

本发明的优选结构和改进方案则描述于从属权利要求中。

根据本发明，对部分芳族的聚酰胺的化学组成进行选择，从而制得熔点为至少 265℃且玻璃化转变温度为至少 90℃的部分芳族聚酰胺，其中，在多步生产技术中连续进行缩聚反应并且根据专门的系统参数而对各个工艺步骤中的缩聚反应过程进行控制。这里要避免熔体中的反应温度高于 340℃，并且将装置设置成级联形式，从而得到多步生产技术。

根据优选的实施方式，使用以下摩尔百分比的部分芳族、部分结晶的聚酰胺来进行聚合物合成，其中，组合物中形成聚合物的所有成分总和满足 100 摩尔 % 并且胺和羧酸之间必须存在着化学计量比：

25 至 50 摩尔 % 的芳族二羧酸，其衍生自对苯二甲酸，

30 至 49.5 摩尔 % 的衍生自己二胺的二胺，或者具有至少 6 个 C 原子的脂环族二胺，和

0.5-25 摩尔 % 的具有至少 6 个 C 原子的芳族二胺或环状二胺。

根据本发明的另一方案，组合物还包括：

0 至 25 摩尔 % 的具有至少 6 个 C 原子的脂族二羧酸和/或

0-20 摩尔 % 的具有至少 7 个 C 原子的芳族氨基己酸和/或

0 至 38 摩尔 % 的选自具有至少 6 个 C 原子的内酰胺或脂族氨基己酸的单体。

组合物还可另外含有能影响缩聚反应的添加剂(数值以重量 % 计，因为以初始成分的等摩尔量进行添加)：0-1.5 重量 % 的选自单/二羧酸和/或单/二胺的稳定剂，其量以 100 重量 % 的形成聚合物的初始成分计，和 0-1.5 重量 % 的控制结晶的添加剂，以 100 重量 % 的形成聚合物的初始成分计。

组合物还优选在反应起始时含有水作为溶剂或悬浮剂(数值以重量 % 计，因为以初始成分的等摩尔量进行添加)，其量为 2-30 重量 %，以 100 重量 % 的形成聚合物的初始成分计。

根据该方法的一个优选方案，使用一种包括第一和第二连续加压阶段和任选地后缩合阶段的连续生产技术。

在第一连续加压阶段，初始成分进行均化混合，反应混合物进行确定的水汽脱除并且在含水熔体中形成预聚物。所有的形成聚合物的成分都以盐水溶液和/或包括添加剂的熔体形式根据混合物配方经过位于扩大表面积的内部构件上的预热系统而计量加料到第一反应器中，并且经由一个强制混合装置而在进入到反应器中之前和在第一反应器中的滞留时间内对初始成分进行均化混合。优选经由扩大表面积的内部构件将熔体输送到总反应器中去。

根据化学体系，在进入到第一反应器中之前将各成分的反应温度调节在 180℃ 至 260℃ 的温度范围内，并且预设蒸汽压以调节具有确定水含量的缩聚物熔体。该蒸汽压主要是由第一反应器的气体空间中的水蒸气而产生的，因为其他参与的气态成分在气体空间内其份额分压方面是可以忽略不计的；它们的份额稳定在很低水平。

通过在反应器中于确定的 6-50bar 的蒸汽压预设值条件下对水汽脱除，以及根据在预设蒸汽压下化学平衡的调整预设滞留时间，来对缩聚反应过程进行控制。

在起始阶段结束后连续地经由熔体泵将熔体释放到第二反应器中，其中，水气从熔体中的脱除，和根据化学初始体系的芳族含量而对熔体中取决于体系的缩聚物平衡根据预定的熔体粘度剪切速率曲线进行。

其中，可以向反应器中计量加入其他成分，例如胺、稳定剂、结晶添加剂、添加剂和类似物质。

根据体系，将缩聚反应的反应温度调节在 250℃ 至 340℃ 的范围内，同时，预设额定值以调节反应器气体空间内的、在控制技术上可能的近似恒定的压力在 0 - 30bar 的范围内，从而对含水熔体进行脱气并且对水蒸气进行冷凝。

在第二加压阶段中，缩聚反应过程和缩聚反应平衡的控制优选根据动态熔体粘度的取决于体系的发展情况并且取决于化学初始体系的

芳族含量，在经由合适的装置引入剪应力和调节不同剪切速率的情况下，同时经由冷凝装置将水排出。

这里，控制途径通过熔体流动特性和从熔体中脱除水汽经过预设确定的反应器中蒸汽压来实现，所述熔体流动特性经由高缩合的粘弹性聚合物熔体的动态熔体粘度在熔体中引入剪应力和由此变化的剪切速率的条件下来测定。

由于在熔体中引入了剪应力或剪切应力，所以在第二反应器中可对高芳族含量的熔体进行加工，否则该熔体由于其高粘度和由此引起的很小流动能力而无法或者只能非常困难地进行加工。

这里，蒸汽压主要是由反应器的气体空间内的水蒸气而产生的，因为其他参与的气态成分在它们在气体空间内的份额分压方面可以忽略不计。

将高缩合的熔体连续地从第二反应器中排出以进行造粒、干燥/固体后缩合或将熔体经由熔体泵连续排出到第三反应器中以便在熔体中进行进一步的后缩合。

优选在后缩合反应器内或者第三反应器内将水汽从熔体中脱除，并根据流出反应器时的熔体粘度的升高情况来控制缩聚反应度。

在第三反应器中，调节产品温度在 280℃ 至 340℃ 的范围内，同时使用强制输送熔体通过捏合系统。

后缩合反应优选通过在真空或以水加以气候调节的氮气中进行强烈地熔融干燥来实现，其中氮气的相对湿度 $\Phi < 1$ 。

缩聚反应的进一步控制途径可以通过熔体干燥和调节性的取决于体系的动态熔体粘度在 $D < 0.1 \text{ l/s}$ 的很小速率降条件下在从后缩合反应器排出时来实现。

可以将高度缩合的熔体从后缩合反应器中排出并对其造粒或直接进一步加工。

以下将根据附图来描述用以实施本发明方法的装置的一个实施例。

图中所示的装置的实施方式，具有第一反应器 1，第二反应器 2

和任选设置的第三反应器 3。

由二胺和二羧酸组成的整个体系中的构成聚合物的成分在用于缩聚反应之前首先于水相中转化成盐。成盐过程保证了在反应起始时反应物之间必需的等摩尔比例的调整。由此，初始成分成为对于连续方法可计量加料的液态和/或悬浮态的形式。

为此，将固态的原料按照相应比例或者业已预形成的盐置入到溶解容器/悬浮容器中。过量的水的量要视各芳族、脂族或环状成分而定，并且以溶解阶段的 100 重量%初始成分计，其量可以多达 100 重量%。用于溶解或悬浮初始成分而过量使用的水在形成聚合物的反应之前—根据体系有多达 2 至最大 30 重量%的水含量—要从体系中去除。

出于稳定性原因，盐溶液/盐悬浮液的浓缩只进行到没有低聚酰胺生成。

浓缩的溶液/悬浮液的水含量通过设定蒸汽压额定值来调节。为了留住少量的存在于上升蒸汽中的单体成分，对上升的蒸汽进行分馏。将由此所分离的单体原料产品送回到产品空间中。

浓缩过程优选在绝热条件下进行。通过系统蒸汽压的额定值限制，预定所要排出的水量并由此而预定所需的用于浓缩的浓度级。

具有两个官能基的单体原料产品，如氨基己酸或内酰胺，并不转化成溶液/悬浮液形式，而是以熔融液态形式用于第一反应器 1 内的第一压力反应阶段的混合体系 3 中。

根据配方和各个所投入的分离或共同的盐溶液，连续地经由分别的加料管道 21 - 23 和加料泵 25 - 27 将浓缩的盐溶液/盐悬浮液和所有其他形成聚合物的熔融液态成分送到混合体系 3 中。同时，使所用产品流经预热系统 29 - 31，并使其达到反应温度。将调节到反应温度的混合物直接且连续地导入到第一反应器 1 内的特殊的扩大表面积用的内部构件 5 上。

添加剂和/或反应助剂可以经由一个单独的加料泵 28 和预热体系 32 而直接导入到反应器 1 的扩大表面积用的内部构件 5 上。但是也可以将其经过混合体系 3 输送。

为了均化混合熔体，特别是具有很高芳族含量或很低水含量的熔体，在第一反应器 1 的出口处可以经由出料泵 6 和任选的另一熔体系 7、循环管道和强制混合室 8 将低分子熔体的分流排出，并经由扩大表面积用的内部构件 5 再将其送到第一反应器 1 中。

在第一反应器 1 中，在绝热的工艺条件下于调节恒定的气体空间压力下，使反应混合物连续缩聚成低分子量的缩聚物。

经由扩大表面积用的内部构件 5 将熔体输送到整个第一反应器 1 中，从而实现较高的脱气率。

第一反应器 1 中第一加压阶段的调节根据针对各个化学体系所预设的、在 6-50bar 范围内的蒸汽压，在产品所特定的压力下进行，同时经由分馏器/回流塔 9 和压力调节器 10 而对熔体脱气。

第一反应器 1 中的具体所调节的蒸汽压，取决于送到第二反应器 2 形式的第二缩合阶段中的熔体所希望或必需的聚合度和水含量。其他成分的蒸汽压—相对于水的蒸汽压来说—很小并因此对于水含量的控制来说可以忽略不计。

排走的水蒸气有利地经由分馏装置、优选经由分馏器 9 而从少量的存在于上升蒸汽中的单体成分中分离出来。这些单体成分流回到第一反应器 1 中。水蒸气在分馏器 9 之后经由调节阀 10 而离开工艺到达浸除装置 (Abtauchung)。

第一反应器 1 中的反应温度取决于所选择的化学体系和为调节化学平衡而在该第一加压阶段中需要的停留时间。停留时间在 0.5 至最大 2.5 小时的范围内。

原则上，第一反应器 1 中的熔融温度在 180℃至 260℃的范围内。熔融温度并非直接进行调节。这里所涉及的是一种绝热体系，在该体系中通过在预热装置 29 至 32 中预热原料产品而调节反应温度。

经由熔体系 6、预热器 11 和调节阀 12，连续地将低分子量的含水熔体从第一反应器 1 中排放到第二反应器 2 中。

如上所述，在第二反应器 2 形式的第二连续加压阶段中，通过从熔体中水气的受控排放，制备具有平均缩聚度的部分芳族共聚酰胺的

缩聚物,和根据化学体系的芳族含量并根据预设的熔体粘度-剪切速率曲线在确定的取决于系统的蒸汽压条件下来控制依赖于系统的熔体中的缩聚物-水平衡。

该部分芳族体系的进一步缩聚反应在第二加压阶段中,根据化学体系的芳族含量而利用输入剪应力的内部构件 13 进行。

第二反应器 2 中的熔融温度取决于化学体系。

可以调节第二反应器 2 中的压力直至低于第一反应器 1 中的第一连续加压阶段的压力的 99%。

原则上,经由预热器 11 而精确调节的反应器 2 中的熔体温度由部分芳族的聚酰胺/共聚酰胺的熔点推导出来,并且最大为 340℃。因此,根据配方,熔体的温度范围在 $\geq 250^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 340^{\circ}\text{C}$ 的范围内。

在反应器 2 上可以设置额外的加料装置,其既可用于导入添加剂也可用于再补充供入与缩合物一起排出的少量胺。

为了对第二反应器 2 中的含水熔体进行脱气,则设定额定值用于调节反应器气体空间内的蒸汽压在 0-30bar 的范围内。蒸汽压通过压力调节器 15 获得保障。水蒸气经由脱气管道 16 或分馏器/回流塔 17 排出。

通过预设取决于系统的最大待调熔体粘度并根据芳族含量在输入恒定剪应力时控制第二反应器 2 中的缩聚过程。在测量仪器 18 上,在恒定剪应力下调整的剪切速率降条件下得到实际的熔体粘度。对于具有较高部分芳族含量的熔体,通过经由装置 13 而在熔体中提高剪应力,可以控制熔体的流动情况:

通过经由分馏器 17、脱气管道 16 和压力调节器 15 而将水汽从熔体中脱除,可以将第二反应器 2 中所要调整的蒸汽压力调节到尽可能恒定的值。

当熔体的流动特性过小或者熔体粘度对于保证连续的生产能力来说过高时,根据用于具体化学体系的结构所决定的粘弹性流动特性而可经由装置 13 将剪应力导入到整个熔体体积中或者部分熔体体积中。

该装置 13 通过电动机 19 来驱动,该电动机可调节并且能够将可

连续改变的剪应力或剪切力输入到熔体中，从而降低其粘度。装置 13 本身可以以技术人员所熟知的方式由固定在电动机 19 的输出轴上的叶片形或刀形的结构体来构成。

使用由测量仪器 18 所连续测得的熔体粘度来控制输入剪切力的装置 13 的电动机 19，方法是，通过剪切力的更高输入而立即影响高缩合粘弹性聚合物熔体的取决于结构的流动特性。

第二反应器 2.1 中的滞留时间取决于所选择的反应温度和芳族与脂族/环状的构成聚合物的成分的比例。该滞留时间为 0.5 至最大 2.5 小时。

经由泵装置 40 和卸料管道 41 将熔体从第二反应器 2 中卸出。

当达到用于加工的部分芳族聚酰胺的质量参数时，就可以直接经由最后的装置 42 使来自第二反应器 2 的熔体固化、对其造粒并使其干燥。

若要致力于获得部分芳族聚酰胺的更高缩聚度，则在第二反应器 2 之后存在着两种方案：

第一方案：在最后的装置 42 中造粒并将粒料干燥和固体后缩合相结合。

第二方案：将熔体从第二反应器 2 中连续送到第三反应器 4 中进行后缩合。

在第二方案中，为了提高来自第二压力反应器 2 的熔体的缩聚度，连接一个熔体的连续进行的第三后缩合阶段。

经由泵装置 40 而将来自反应器 2.1 的熔体直接卸料到反应器 4 形式的后缩合反应器中。

反应器 4 含有适合结构粘性熔体的流动特性的捏合系统。设计熔体的传输，使得交替设置压力区和减压区。减压区 43-45—与连接的真空或热的气候调节的氮气相结合—保证能强烈地将水蒸气从熔体脱去。

熔体的温度在 280-340℃ 的范围内并且是在各共聚酰胺的熔点之上 5 至 10°K。调节反应器的生产能力到最小停留时间。

在从后缩合反应器卸出时，通过测量所出现的取决于体系的熔体粘度升高情况，而经由强烈的熔体干燥来控制缩聚度。

经由泵装置 46 而连续地将熔体从第三反应器 4 的最后压力区卸出，直接进入固化/造粒/加工 47。

以下，本发明的描述并不局限于实施例，这些实施例显示的结果用来评价本发明方法的工业实用性。

以下所述的用以连续制备部分芳族和部分结晶共聚酰胺的实施例只是在具有可调搅拌系统的 10 升-批料系统中进行的，其中，逐个反应器地模拟在连续方法中相继进行的方法步骤。

实施例 1: 具有 $m_p = 279^\circ\text{C}$ 的 PA 6/6T

30.5 摩尔 % 己二胺

0.50 摩尔 % 芳族二胺

31.0 摩尔 % 对苯二甲酸

38.0 摩尔 % ϵ -己内酰胺

工业 10 升-高压釜:

调节 30 重量 % 的水-盐溶液，搅拌条件下混合初始成分:

混合时间 = 1h 且温度为 100°C

N_2 -压力条件 = 6bar

第一加压阶段 = 预聚合 (搅拌条件): 温度 = 180°C

停留时间 = 1h

蒸汽压 = 13bar

第二加压阶段 = 缩聚反应 (搅拌条件): 温度 = 280°C

停留时间 = 2h

蒸汽压 = 1.5bar

实施例 2: 具有 $m_p = 306^\circ\text{C}$ 的 PA 6/6T

33.5 摩尔 % 己二胺

0.50 摩尔 % 芳族二胺

34.0 摩尔 % 对苯二甲酸

32.0 摩尔 % ϵ -己内酰胺

工业 10 升-高压釜:

调节 30 重量 % 的水-盐溶液, 搅拌条件下混合初始成分:

混合时间 = 1h 且温度为 100°C

N₂-压力条件 = 6bar

第一加压阶段 = 预聚合 (搅拌条件): 温度 = 200°C

停留时间 = 1.5h

蒸汽压 = 13bar

第二加压阶段 = 缩聚反应 (搅拌条件): 温度 = 300°C

停留时间 = 2h

蒸汽压 = 3bar

实施例 3: 具有 $m_p = 316^\circ\text{C}$ 的 PA 6/6T

37.0 摩尔 % 己二胺

1.0 摩尔 % 芳族二胺

38.0 摩尔 % 对苯二甲酸

24.0 摩尔 % ϵ -己内酰胺

工业 10 升-高压釜:

调节 30 重量 % 的水-盐溶液, 搅拌条件下混合初始成分:

混合时间 = 1h 且温度为 100°C

N₂-压力条件 = 6bar

第一加压阶段 = 预聚合: 温度 = 220°C

停留时间 = 1.5h

蒸汽压 = 20bar

第二加压阶段 = 缩聚反应 (搅拌条件): 温度 = 320°C

停留时间 = 1.5h

蒸汽压 = 6bar

图1

