

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08G 69/06 (2006.01)

C08G 69/04 (2006.01)

C08G 69/16 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 98808444.9

[45] 授权公告日 2007 年 5 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1315910C

[22] 申请日 1998.8.21 [21] 申请号 98808444.9

[30] 优先权

[32] 1997. 8. 28 [33] US [31] 60/057,731

[86] 国际申请 PCT/US1998/017377 1998. 8. 21

[87] 国际公布 WO1999/010408 英 1999. 3. 4

[85] 进入国家阶段日期 2000. 2. 23

[73] 专利权人 因维斯塔技术有限公司

地址 瑞士苏黎世

[72] 发明人 E·N·布兰查德 J·D·科恩

J·M·伊瓦斯克 D·N·马克斯

J·M·斯托弗 A·W·阿斯洛普

C·Y·林

[56] 参考文献

CN1136572 A 1996. 11. 27

审查员 张海成

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 钟守期

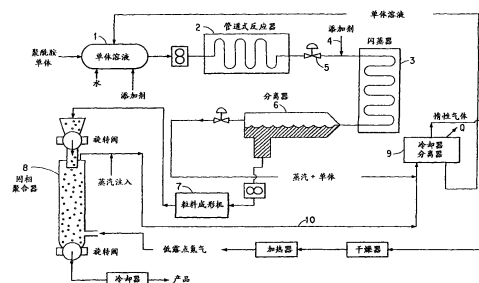
权利要求书 3 页 说明书 19 页 附图 8 页

[54] 发明名称

聚酰胺的制备方法

[57] 摘要

公开一种通过在包括反应器、闪蒸器及分离器的反应器系统中生成预聚物，在受控温度条件下使预聚物结晶，随后将该结晶的预聚物转化为高分子量聚合物来制备聚酰胺聚合物的方法。



1. 一种制备可萃取杂质含量低于 6% 的聚酰胺预聚物的方法, 包括下列步骤:

(a) 选自聚酰胺化单体、聚酰胺化单体混合物以及聚酰胺化单体与共聚单体的混合物的聚酰胺化前体, 在聚酰胺化反应器中进行 10 ~ 600 min 的预聚, 从而生成聚酰胺预聚物, 该反应是在流动蒸气相的存在下, 在 1000 kPa ~ 系统蒸气压之间的压力下进行的, 因此出现沸腾, 导致操作在蒸气相/液相区进行;

(b) 将多余的溶解液态水及反应产物挥发性成分闪蒸到蒸气相中并从而清除掉可萃取杂质, 这是通过让液体预聚物溶液/蒸气流穿过连接在反应器后面的闪蒸器段, 在此, 压力降低到约 101 kPa 实现的; 以及

(c) 让闪蒸器流出液穿过位于闪蒸器后面、处于约 101 kPa、停留时间非常短的分离器。

2. 权利要求 1 的方法, 其中聚酰胺化前体是己内酰胺。

3. 权利要求 2 的方法, 其中流动蒸气与工艺物料呈并流流动, 且其中在步骤 (a) 内的时间介于 10 min ~ 180 min 之间。

4. 权利要求 1 的方法, 其中反应器是管道式反应器。

5. 权利要求 2 的方法, 其中步骤 (a) 中的温度是 190℃ ~ 320℃。

6. 权利要求 2 的方法, 其中步骤 (a) 中的压力高于 1825 kPa 但低于溶液蒸气压。

7. 权利要求 3 的方法, 其中步骤 (a) 中的液体停留时间在 10 min ~ 60 min 之间。

8. 权利要求 1 的方法, 其中聚酰胺化前体是氨基腈单体。

9. 权利要求 8 的方法, 其中氨基腈单体是 6-氨基己腈。

10. 权利要求 9 的方法, 其中 6-氨基己腈是以水溶液形式进料的。

11. 权利要求 8 的方法, 其中在步骤 (a) 中注入附加水, 以便促进反应副产物的移出。

12. 权利要求 8 的方法, 其中在步骤 (a) 期间或以后将副产物放空。

13. 权利要求 8 的方法, 它是在聚酰胺化催化剂存在下实施的。

14. 权利要求 13 的方法, 其中在步骤 (a) 之后和步骤 (c) 之前注入聚酰胺化催化剂减活化剂的水溶液。

15. 权利要求 14 的方法, 其中聚酰胺化催化剂减活化剂选自碳酸钾和碳酸氢钾。

16. 权利要求 8 的方法, 其中步骤 (a) 中的压力在 2170 kPa ~ 溶液蒸气压之间。

17. 权利要求 8 的方法, 其中工艺步骤 (a) 中的反应时间为 60 min ~ 450 min。

18. 一种制备结晶聚酰胺预聚物的方法, 包括让分子量在由权利要求 1 的方法所制备的 3,000 ~ 10,000 范围的聚酰胺预聚物在最大结晶速率温度  $\pm 20^{\circ}\text{C}$  的温度  $T_c$  进行基本等温的结晶, 条件是,  $T_c$  比聚酰胺预聚物的熔点低  $30^{\circ}\text{C}$  或更多。

19. 权利要求 18 的方法, 它包括让尼龙 6 聚酰胺预聚物在  $130^{\circ}\text{C}$  ~  $170^{\circ}\text{C}$  的温度进行基本等温的结晶。

20. 权利要求 19 的方法, 其中该温度在  $140^{\circ}\text{C}$  ~  $160^{\circ}\text{C}$  范围。

21. 权利要求 19 的方法, 其中待结晶处理的聚酰胺预聚物是采用权利要求 2 或 8 的方法制备的。

22. 一种制备高分子量聚酰胺聚合物的方法, 包括下列步骤:

(a) 让由权利要求 18 或 21 的方法制备的聚酰胺预聚物进行结晶; 以及

(b) 让结晶的聚酰胺预聚物在表观气体速度  $0.1 \sim 2 \text{ ft/s}$  的惰性气体存在下, 在比 DSC 曲线指出的结晶聚酰胺预聚物软化点低至少  $1^{\circ}\text{C}$  的温度进行固态聚合。

23. 权利要求 22 的方法, 其中惰性气体包含少于 30 体积%的水蒸汽。

24. 权利要求 22 的方法, 其中惰性气体包含少于 10 体积%的水蒸汽。

25. 权利要求 22 的方法, 其中惰性气体包含少于 5 体积%的水蒸汽。

26. 权利要求 22 的方法, 其中固态聚合在比 DSC 曲线指出的结晶聚酰胺预聚物软化点低至少  $5^{\circ}\text{C}$  的温度进行。

27. 由权利要求 22 的方法制备的产品, 其为高分子量聚酰胺聚合

物，所述聚酰胺聚合物由可萃取杂质含量低于 6%的聚酰胺预聚物制备，所述预聚物的单体选自聚酰胺化单体、聚酰胺化单体混合物以及聚酰胺化单体与共聚单体的混合物。

28. 一种尼龙 6 聚酰胺聚合物的快速固相加工及气相提取杂质的方法，包括：

(i) 向固态聚合器中提供由权利要求 19 的方法制备的可萃取物含量低的结晶尼龙 6 聚酰胺预聚物；以及

(ii) 在表观气体速度  $0.1 \sim 2 \text{ ft/s}$  的惰性气体存在下以及在比 DSC 曲线指出的软化点低至少  $1^\circ\text{C}$  的温度下进行固态聚合，其中聚酰胺前体被移出，同时获得的聚合物分子量得到提高。

29. 由权利要求 28 的方法制备的产品，其为尼龙 6 聚酰胺聚合物，所述聚合物由可萃取杂质含量低于 6%的聚酰胺预聚物制备，所述预聚物的单体选自聚酰胺化单体、聚酰胺化单体混合物以及聚酰胺化单体与共聚单体的混合物，其中产品中的总可萃取物低于 2%。

## 聚酰胺的制备方法

### 发明领域

本发明涉及一种制备聚酰胺聚合物的方法：在包括反应器、闪蒸器以及分离器的反应器体系中生成预聚物，预聚物在控制温度的条件下结晶，随后结晶的预聚物转化为高分子量聚合物。

### 技术背景

美国专利 3,031,433、美国专利 4,049,638、美国专利 5,519,097 以及 EP 94/01998 公开了单段聚酰胺管道式反应器，它操作在高于进料己内酰胺水溶液蒸汽压的压力下，因此仅存在单一的液相。这些参考文献中没有一篇公开：包括反应器、闪蒸器和分离器的反应器系统的操作，其中反应器操作在低于系统蒸汽压条件下，致使出现沸腾，并导致在 2 相(气/液)区操作。

美国专利 4,539,391 披露，第 1 段管道式反应器操作在 10 bar(145 psia, 130.3 psig, 1000 kPa)的反应器压力下，反应器停留时间不足 10 min。美国专利 4,539,391 没有公开：在 10 bar(145 psia, 130.3 psig, 1000 kPa)与系统蒸汽压之间的压力下的操作，以及由此可提供足以驱动该反应器后面的闪蒸器段所需压力这一好处，也未公开在 10~180 min 范围的较长停留时间内可提高单体生成预聚物的转化率同时环状预聚物的生成又极少的优点。该'391 专利还披露，该管道式反应器后面是一个高压分离器，操作在与反应器相同的压力下。离开该分离器的预聚物具有高含量可萃取杂质(10~11 wt%)。

本发明方法区别于美国专利 4,539,391 之处在于，在反应器段之后，接着是降压并驱除可萃取杂质的短停留时间闪蒸器。再有，在本发明方法中，在闪蒸器之后紧接着是停留时间非常短的 1 atm(大气压)(101 kPa)分离器，由该分离器生产出可萃取杂质含量低的预聚物。'391 专利披露，需要进行可萃取杂质的水萃取。本发明方法的产物则不需要水萃取。

DE 196 35 077 A1 公开了一种由 $\omega$ -氨基烷基腈，特别是 6-氨基己腈，连续制备聚酰胺的方法，包括 3 个工艺步骤，其中第 1 步是 $\omega$ -氨基烷基腈

在水中的单相反应。

WO 98/08889 公开了由氨基腈在规定温度及压力条件下制备聚酰胺的多段方法。

美国专利 5,596,070 公开了由含氰基或氨基单体制备高分子量聚酰胺的方法，其中最终固态聚合步骤是在含至少 50 体积%过热蒸汽的惰性气体存在下进行的。

#### 发明概述

本发明描述一种制备可萃取杂质低于约 6% 的聚酰胺预聚物的方法，包括下列步骤：

(a) 选自聚酰胺化单体、聚酰胺化单体混合物以及聚酰胺化单体与共聚单体的混合物的聚酰胺化前体，在聚酰胺化反应器中进行 10 ~ 600 min 的预聚，从而生成聚酰胺预聚物，该反应是在流动蒸汽相的存在下，在 10 bar (145 psia, 130.3 psig, 1000 kPa) ~ 系统蒸汽压之间的压力下进行的，因此出现沸腾，导致操作在 2 相 (蒸汽相/液相) 区进行；

(b) 将多余的溶解的液体蒸汽及反应产物挥发性成分闪蒸到蒸汽相中并从而清除掉可萃取杂质，这是通过让液体预聚物溶液/蒸汽流穿过在反应器后面的闪蒸器段，在此，压力降低到约 1 个大气压 (101 kPa) 实现的；以及

(c) 让闪蒸器流出物穿过闪蒸器后面的、处于约 1 个大气压 (101 kPa)、停留时间非常短的分选器。

在优选的实施方案中，步骤 (a) 中的聚酰胺化前体是己内酰胺。还优选让该流动蒸汽流与工艺物料呈并流流过。在步骤 (a) 中的时间优选在 10 ~ 180 min，且该反应器是管道式反应器。

另一种聚酰胺化前体是氨基腈单体，优选是 6-氨基己腈。6-氨基己腈可以水溶液形式进料，且可使用聚酰胺化催化剂。当使用此种催化剂时，可在步骤 (a) 以后到步骤 (c) 之前这一段，注入一种聚酰胺化催化剂减活化剂，如碳酸钾或碳酸氢钾之类的水溶液，

本文还公开一种制备结晶聚酰胺预聚物的方法，其中，所述预聚物按照上述方法制备，包括让分子量在 3,000 ~ 10,000 之间的聚酰胺预聚物在最大结晶速率 (对应的) 温度  $\pm 20^\circ\text{C}$  的温度 ( $T_c$ ) 基本按等温方式进行结晶，条件是， $T_c$  应比聚酰胺预聚物的熔点低 30 度或更多。

在优选的实施方案中, 尼龙 6 聚酰胺预聚物在约  $130^{\circ}\text{C} \sim 170^{\circ}\text{C}$ , 最优选  $140^{\circ}\text{C} \sim 160^{\circ}\text{C}$  的温度基本等温地结晶。

还公开一种制备高分子量聚酰胺聚合物的方法, 包括下列步骤:

(a) 使按照以上方法的聚酰胺预聚物结晶; 以及

(b) 使结晶的聚酰胺预聚物发生固态聚合, 该聚合是在表观气体速度约  $0.1 \sim 2 \text{ ft/s}$  的惰性气体存在下, 在比按 DSC(差示扫描量热) 曲线指出的结晶聚酰胺预聚物软化点低至少约  $1^{\circ}\text{C}$  的温度进行的。惰性气体优选包含低于约 30 体积% 的水蒸汽, 更优选低于 10 体积%, 最优选低于 5 体积%。还优选的是, 固态聚合在比结晶聚酰胺预聚物软化点低至少  $5^{\circ}\text{C}$  的温度进行。

还公开一种尼龙 6 聚酰胺聚合物或其共聚物的快速固相加工及蒸汽相提取杂质的方法, 包括:

(i) 向固态聚合(反应)器中加入低可萃取含量的结晶尼龙 6 聚酰胺预聚物或共聚物; 以及

(ii) 在表观气体速度约  $0.1 \sim 2 \text{ ft/s}$  的惰性气体存在下, 在比 DSC 曲线指出的软化点低至少约  $1^{\circ}\text{C}$  的温度进行固态聚合, 其间聚酰胺前体被驱除, 同时所获得的聚合物分子量得到提高。在优选的产品中, 产品的总可萃取物低于 2%。

#### 附图简述

图 1 是由己内酰胺水溶液制备尼龙 6 的过程示意。

图 2 是实施例 5 产物的一组 DSC 曲线(5A ~ 5G)。

图 3 是实施例 5 产物的一组广角 X 射线散射分析图。

图 4 是实施例 6 产物的一组 DSC 曲线(6A 及 6C ~ 6G)。

图 5 是实施例 6 产物的一组广角 X 射线散射分析图。

图 6 是实施例 6A 产物的热解重量分析曲线图。

图 7 是实施例 6F 产物的热解重量分析曲线图。

图 8 是实施例 18 结晶预聚物的骤冷温度对预聚物软化点标绘的曲线图。

#### 发明详述

采用本发明方法的聚酰胺聚合物的整个路线包括 3 个工艺步骤,

A) 聚酰胺化单体在包括反应器、闪蒸器及分离器的反应器体系中预

## 聚成聚酰胺预聚物;

B) 该聚酰胺预聚物在适当条件下形成至少部分结晶的颗粒, 以便使后续的固态聚合(SPP)的操作达到最佳; 以及

C) 聚酰胺预聚物固态聚合到较高分子量产物规格。

### A) 预聚合

单体或聚酰胺化聚合成分的溶液或熔体, 计量加入到操作在足够温度下的反应器中并维持一定的停留时间, 从而迅速生成足够聚合度的预聚物, 该聚合度应产生对后续脱气及预聚物颗粒成形为最佳的预聚物熔体粘度。操作温度和停留时间应选择在可避免不希望的副反应及副产物的水平。反应器中的压力维持在高到足以维持每种反应物液相的最佳量的程度。反应副产物可蒸发到流动气相中, 该流动气相可强化反应器中的传热及传质。可采用稳定的垂直两相流, 以便通过促进气/液接触来促进反混, 从而提高转化率。希望的话, 可向反应器段中注入添加剂。

本发明的反应器可用于以各种不同浓度水溶液形式进料的单体或共聚单体的预聚合, 例如含 5~25% 水, 优选 10~20% 水的内酰胺或共聚物水溶液形式。己内酰胺以及最高 12 元环的高级内酰胺或其混合物都是合适的。其他进料包括: 氨基腈, 此时可采用较高含量的水, 例如约 50 wt%; 脂族、芳族或杂环二羧酸及二胺或其盐的混合物; 以及二胺与二腈的混合物。优选的单体是己内酰胺及 6-氨基己腈。添加剂, 如催化剂、消光剂及稳定剂, 也可加入到反应器进料中。其他聚酰胺进料, 包括二羧酸-二胺盐的均聚物及共聚物, 也可使用。其他聚酰胺共聚物, 如与缩合聚合物的共聚物, 包括与聚酯及聚碳酸酯的, 也可作为进料使用。

二羧酸的具体例子包括: 戊二酸、己二酸、辛二酸、癸二酸、十二烷二酸; 1,2-或 1,3-环己烷二羧酸; 1,2-或 1,3-亚苯基二乙酸; 1,2-或 1,3-环己烷二乙酸; 间苯二甲酸; 对苯二甲酸; 4,4'-氧双(苯甲酸); 4,4'-二苯甲酮二甲酸; 2,5-萘二甲酸; 以及对-叔丁基间苯二甲酸。优选的二羧酸是己二酸。

二胺的具体例子包括 1,6-己二胺; 2-甲基戊二胺; 2-甲基 1,6-己二胺; 3-甲基 1,6-己二胺; 2,5-二甲基 1,6-己二胺; 2,2-二甲基戊二胺; 5-甲基壬二胺; 十二亚甲基二胺; 2,2,4-及 2,4,4-三甲

基 1, 6-己二胺; 2, 2, 7, 7-四甲基辛二胺; 间亚二甲苯基二胺; 对亚二甲苯基二胺; 二氨基二环己基甲烷以及  $C_2 \sim C_{16}$  脂族二胺, 后者可取代上 1 个或多个烷基基团。优选的二胺是 1, 6-己二胺。

可选择那些具有羧酸官能团和氨基官能团的替代原料单体或者带有官能前体的此类化合物来制备 6-氨基己酸、己内酰胺、5-氨基戊酸、7-氨基庚酸等。

本发明的反应器、闪蒸器及分离器中采用的温度可在  $190^{\circ}\text{C} \sim 320^{\circ}\text{C}$ , 典型的在  $240^{\circ}\text{C} \sim 290^{\circ}\text{C}$ 。反应器中采用的压力高于 130 psig(1000 kPa), 优选高于 250 psig(1825 kPa), 但低于溶液蒸汽压。

第 1 反应器可以是管道式反应器。本文所使用的术语“管道式反应器”是指沿轴向伸长的、基本圆筒形的设备, 不过其形状视反应器的用途可有所变化。该反应器可分隔为操作在各种不同压力下的 2 或更多段。管道式反应器中的蒸汽流动可以是并流或逆流。

可在任何段中注入或混入各种各样添加剂溶液, 以便使蒸汽在 1 个或全部反应器段中呈并流或逆流方式流动。可以在该反应器段中几个部位让蒸汽放空。该管道可以是垂直或水平的, 且可包含适当的插入件以促进各蒸汽段中的混合, 有利于传热或传质表面的形成, 最佳流体流动方式及蒸汽部分中最少液体夹带。

当采用内酰胺水溶液进料时, 液体在反应器中的停留时间在 10 min~180 min 范围, 优选在 20 min~90 min。当采用氨基腈单体时, 可采用较长的停留时间, 最长可达 600 min。停留时间和温度应选择在使单体转化率达到最大, 同时使预聚物分子量接近平衡且副产物最少的范围。

预聚物反应器后面紧接着闪蒸段。在该段中, 应通过选择恰当的管径和管长实施谨慎的降压和升温, 以达到气体产物的最大限度蒸发, 同时又避免由于压力的降低出现不稳定流动状态和预聚物的冻结析出。

应选择最短停留时间和最佳温度, 以便将较高分子量预聚物的生成降低到最低限度, 并使挥发性副产物从预聚物中的驱除达到最佳, 从而维持最佳的传热及传质, 并在后续步骤中实现最佳预聚物颗粒成形。应采用圆环两相流区(的操作状态), 以便强化可萃取杂质汽提所需传质并优化传热。添加剂可在闪蒸器的进口处注入。还可在闪蒸器的进口注

入惰性气体以便为聚合反应提供推动力，因为该反应需要反萃取剂来强化传质并推动反应混合物流过闪蒸器。可采用雾沫分离器装置来减少液体在蒸汽相中的夹带和跑出分离器。在反应器与闪蒸器之间，为方便可设置压力控制阀，然而不是必须的。

闪蒸器的典型操作温度应足以满足将可萃取杂质从本发明聚酰胺预聚物中高效地汽提或蒸出的要求。典型的停留时间为 1~5 min。希望采用恒温操作。

最后的预聚合步骤是聚合物/气体分离器，它使气体脱除，以便在随后步骤中能生产出非常均一的颗粒。温度、停留时间及压力的控制原则是使预聚物熔体粘度足够低，以便使可萃取杂质的形成降低到最低限度并优化下一段中的颗粒成形。分离器几何形状的选择应考虑能容纳闪蒸器出口处形成的泡沫，从而使气体产物容易分离出去并在后续步骤中能成形出均一的预聚物颗粒。聚合度和聚合物温度决定了聚合物的产量范围并且视本发明方法生产的聚酰胺化聚合物的具体情况而定。分离器应设计成使出口气流中预聚物夹带最低。

作为上面所描述的管道式反应器方法的替代方案，也可采用不同的预聚合方法来制备向本发明方法的后续步骤提供的聚酰胺预聚物。可使用无水阴离子内酰胺/催化剂预聚合方法。在阴离子聚合组合物的情况下，反应时间可少于 20 min，具体取决于所使用的催化剂效率。

#### B) 预聚物颗粒成形

预聚物从预聚合过程送来，随后计量加入到颗粒成形装置中，该装置提供按温度-时间曲线的控制使预聚物固化，以达到最佳形态。就诸如聚酰胺(尼龙 66 和 6)之类的半结晶预聚物来说，该温度应选择在与最佳结晶成核及晶体生长速率相重合的范围，以便在后续步骤 C) 中能够实现最佳固态聚合。颗粒成形装置的设计应保证产生均一的粒度分布并避免细小碎末的生成。

#### C) 固态聚合

本发明固态聚合方法最后的工艺步骤是低分子量聚酰胺预聚物颗粒的固态聚合。迄今已知的固态聚合方法通常从高分子量聚合物(高于 15,000 的分子量)的均匀造粒的聚合物颗粒开始，它们是在纤维或线料成形条件下生产的。半结晶颗粒进行固相加工的条件为，在足以高到满

足合理加工时间(一般在 24~48 h)的温度下不出现颗粒凝聚。在本发明的方法中,分子量低于 10,000 的聚酰胺预聚物,在利用本发明聚酰胺预聚物结晶速率较快、可萃取杂质较少的优点的条件下进行固态聚合。可萃取物(或可萃取杂质)含量的测定方法是,将 1 g 聚合物与 5 mL 甲醇混合,然后将混合物放在密闭水解试管中在 65℃ 加热 16 h。冷却后,用气体色谱仪分析甲醇溶液。

在优选的情况下,当本发明方法用来制备尼龙 6 时,固态聚合还具有附加的优点,即,预聚物的软化点将随结晶温度的提高而升高。而且,还可生成更为有利的晶相,即,就尼龙 6 而言的 $\alpha$ -相,它更为适合固相反应。在下面的说明中所说的软化点是指,在样品升温期间得到的 DSC 曲线上开始显示出与聚合物熔融相联系的吸热那一点的温度。

#### 发明的实用价值

本发明方法与以往的聚合聚酰胺化方法相比的主要优点是,它所需要的投资比一般高分子量聚酰胺化聚合物的熔融聚合后处理及固态聚合加工低得多。此种经济指标上的优点是由于避免了对停留时间长的反应器、水萃取器、干燥机及蒸发器步骤的需要造成的。利用最佳颗粒成形技术达到控制结晶形态的能力导致在该固相操作方面的优点,例如可在较高温度下操作,停留时间短得多,固态聚合期间颗粒不凝聚以及杂质的去除。

本发明的进一步优点是它可避免聚合物的氧化和降解,这是因为,所有的成分全都处于密封和防止与空气接触的覆盖条件下。

在优选的情况下,当本发明方法用于制备尼龙 6 时,本发明提供的优点在于,它生产的产品具有含量低得多的可萃取杂质、低得多的降解、潜在的较高结晶速率以及较高的软化温度。

本发明还可用于制备多种随后可利用固态聚合进行后处理的聚酰胺化预聚物。在半结晶聚合物的情况下,固态聚合可在刚好低于软化点并高于玻璃化转变温度条件下进行,以避免颗粒凝聚。用于最佳固态聚合的预聚物颗粒的制备使所获得的最终产品适合模塑为树脂、纤维或薄膜。

本发明方法还可用于生产多种聚酰胺以及其他聚酰胺化聚合物,如聚酰胺共聚物、聚酰亚胺均聚物及共聚物、高温尼龙等等。优选的用途

是生产聚酰胺，例如尼龙 6 和尼龙 66。下面，将针对优选的聚酰胺尼龙 6 具体地描述本发明的细节。

如图 1 所示，这是一种尼龙 6 制备的工艺示意，含水量 5~25 wt% 的己内酰胺水溶液 (1) 计量加入到管道式反应器 (2) 中。之所以优选该含水量有 3 个原因，1) 它有助于己内酰胺水解生成氨基己酸，后者便是聚己内酰胺的前体；2) 它有助于本发明下一步闪蒸器阶段的高效操作；以及 3) 它能够在闪蒸器段 (3) 中有效地去除预聚物中的可萃取杂质。添加剂，如催化剂、聚合物稳定剂、抗氧剂及消光剂，可加入到己内酰胺进料水溶液中，或者计量加入到闪蒸器的进口 (4) 中。

该管道式反应器在足够高的温度、恒定的压力及停留时间条件下操作，结果达到超过 85% 的己内酰胺转化率。反应器操作在低于溶液蒸汽压条件下，从而容许借助两相流的存在来促进有效的混合并避免死角。优选让管道式反应器段操作在 240℃ ~ 290℃ 的温度和 300 ~ 800 psig (2170 ~ 5617 kPa) 的压力条件下，以便可采用 15 ~ 60 min 的停留时间来达到要求的转化率。对于其他聚酰胺单体体系，可采用较高停留时间的反应器。可使用加速己内酰胺水解的催化剂，例如磷酸或聚酰胺盐。反应器操作在此种停留时间短和低温条件下对于尽量减少较高分子量环状预聚物的生成是重要的，环状预聚物由于熔点非常高，会降低产品质量并难以蒸汽汽提和真空抽出。反应器中的停留时间、温度及压力条件对于决定预聚物分子量也是关键，而分子量又决定了随后在成形预聚物颗粒时 (在给定温度下) 的熔体粘度。

管道式反应器可根据本领域技术人员所熟悉的聚合物反应器设计原则来设计。优选的几何形状是螺旋蛇管或如图 1 所示的蛇管，这样，便能够获得竖向稳定的两相流，以便在垂直上升的管段中出现反混，从而增加己内酰胺蒸汽与液态预聚物流之间的接触，进而促进加成反应 (己内酰胺+氨基-->酰胺键) 的进行。在反应器的上游，可任选地设置一系列平行管或板 (加热器) 以提供快速升温的传热面积。反应器可利用诸如 Dowtherm A® 之类的冷凝高温加热流体或高温热油进行加热，以维持操作温度并补偿反应的吸热。反应器压力可利用压力控制阀或利用闪蒸器段中的压降来控制。反应器压力选择的原则是使转化率达到最大，并且容许反应器段中发生充分的蒸发，以便使减压阀 (5) 两端的温度降

等于一般的绝热气体温度降，即， $10 \sim 20^{\circ}\text{C}$ 。倘若反应器压力超过预聚物组合物的蒸汽压，则由于液态水闪蒸为蒸汽将出现过大的绝热温度降，因而可能出现不希望的减压阀下游预聚物的冻结析出。反应器中的停留时间的选择遵照本领域技术人员已知的两相流反应器设计原则，以及为达到 85%以上由己内酰胺溶液转化为数均分子量大于 2000 的预聚物这一聚合化学动力学。停留时间及反应温度应尽可能维持在低水平，以便最大限度地减少可萃取副产物杂质的生成。

闪蒸器(3)与反应器直接相连。可采用压力控制阀将反应器与闪蒸器隔开，然而不是必须的，如果闪蒸器是按照如下标准来设计的话。闪蒸器是一系列精心设计的直径逐渐增大的管道，其中在温度不断提高或者维持恒定的条件下发生降压，此间，溶解的或化学的水以及可萃取杂质闪蒸到气相中。在闪蒸器的设计中应能形成两相(气体/粘稠液体)并流呈环状或半环状流动，以实现稳定流动及最大传质、传热。本发明方法要求停留时间短的闪蒸器(即，短于 5 min)，以便维持预聚物分子量不致超过纤维成形的熔体粘度水平，因为在这样的水平，蒸汽及可萃取杂质的脱泡将受到阻滞。随着压力的下降，将出现尼龙 6 可萃取杂质的蒸汽汽提，从而在闪蒸器出口产出可萃取杂质含量低的预聚物。闪蒸器的温度应维持在尽可能高的水平，以便加速低分子量化合物借助预聚物混合物的沸腾、起沫或起泡而被抽出。闪蒸器停留时间及温度的选择也是要尽量减少副产物低分子量可萃取杂质的生成。

气/液分离器(6)紧接在闪蒸器步骤之后，在分离器中，副产物气体从预聚物中分离出来。预聚物熔体粘度应控制在允许气泡迅速脱除的水平。预聚物熔体体积(molten pool)应采用短停留时间(小于 5 min)，随后，积液被计量加入到预聚物颗粒成形装置(7)中。气体则送到回收步骤(9)，然后单体(例如，己内酰胺及低聚物)水溶液循环返回到管道式反应器中。可将分离器冷却到刚好高于预聚物的凝固点，以便减缓分子量的增加和预聚物熔体中气泡的形成。分离器可操作在高于或低于大气压的压力下，但优选采取正压操作，这样可抑制进一步的聚合及气泡的形成。还发现，从预聚物颗粒中扩散出来的蒸汽的存在，可保护颗粒免遭空气氧化，从而在以后的颗粒成形过程中可生产出色泽优良的产品。

预聚物颗粒成形装置(7)选自多种本领域技术人员用来生产适合固相后处理及最终产品规格的装置。本发明的该预聚物方法可提供珠状颗粒成形使用的低熔体粘度,或者适合线料成形的较高熔体粘度,该线料随后可冷却并切断成颗粒。颗粒可按照受控的时间-温度曲线来成形,以便在最终聚酰胺颗粒中生成最佳晶相。用于由预聚物熔体成形颗粒的此种程序可大大提高移动床固相后缩聚器的性能,这是因为,它能提高预聚物软化温度,从而避免颗粒凝聚并允许采用有利的较高固相操作温度。利用如上所述的本发明制备预聚物颗粒的原理,可生产出多种多样供固相后聚合使用的聚酰胺化预聚物,例如由烷基、芳族或杂环二酸与二胺或内酰胺制备的聚酰胺或其共聚物。

预聚物颗粒的固相后聚合可按照连续或间歇的方法实施。预聚物颗粒可直接喂入到连续或间歇固态聚合器(8)中,从而避免暴露于大气,此种暴露的后果将导致氧化降解和吸湿。还有,热量的节省乃是此种偶联方式所固有的,原因在于可避免再次加热到固态聚合的操作温度。然而,也可采用间歇的方法以及将预聚合物颗粒运送到远方的地点,再进一步固相加工达到目标产品性能。

按照以上本发明的程序成形的预聚物颗粒具有令人惊奇的固相加工期间的工艺改进优势。美国专利 3,031,433 指出,非常低的聚酰胺预聚物分子量(小于 2500)可显著提高固态聚合所需要的反应时间。较新近的尼龙 6 专利公开(美国专利 3,155,637、4,539,391 及 4,816,557)指出,按传统方法制备的较高分子量聚合物所需要的固相加工停留时间 >24 h。而按照本发明的方法,足以供纤维成形的尼龙 6 分子量已在固定床或移动床固相反应器中采用高气体流动速率(该速度刚好低于流化点),经过不足 12 h 的固态聚合就达到了。采用循环逆流的低露点惰性气体如氮气的该高速气流可将移动床顶部的单体高效地汽提出来。由管道预聚合反应器获得的可萃取物的较低含量(即,3~7%,而普通的则为 8~15%的单体;以及非常低的环状预聚物)进一步改善了移动床固态聚合器中的提取效率,导致从移动床底部出来的产品中可萃取物总量低于 2%。此种在移动床上部区对可萃取物的高效提取就避免了颗粒的凝聚,这是因为,颗粒表面可萃取物含量维持在非常低的水平,从而避免因可萃取物粘性特征所导致的颗粒与颗粒的粘连。

本发明的第2个特征，即它大大改善聚酰胺，特别是聚己内酰胺的固相加工，在于预聚物在受控的时间-温度(退火)条件下进行固化，从而提高了软化点并消除了二次结晶放热。这使得固相反应器得以操作在显著较高的温度(即大于170℃)而不致因颗粒软化导致颗粒凝聚。在此种较高温度的操作可大大强化可萃取物的去除。而且，在较高温度下操作的能力，配合使用催化剂，特别是那些含有诸如次磷酸钠(SHP)及2-吡啶基乙基膦酸(PEPA)之类含磷催化剂，并配合使用低露点惰性气体，将大大提高预聚物以及聚合物的固相反应速率。正是由于低含量可萃取物、退火的预聚物、高速惰性气体的低露点、较高温度以及高性能催化剂诸特点的组合，才使得聚合反应得以在高速和不出现预聚物颗粒凝聚的情况下在比先有技术短得多的时间内完成。而且，还不需要使用成本高昂的水萃取和后续干燥步骤。

离开固相后缩聚器顶部的“尾气”可送到分离器冷却器(9)中，然后循环到预聚物反应器中。不需要对出口流实施浓缩，因为离开塔的几乎纯粹是己内酰胺。可向从固态聚合器中出来的产物尾气流中加入热水或蒸汽(10)，以避免己内酰胺的固化。由于聚合反应器操作在短停留时间条件下，故环状二聚体生成得少，从而避免对昂贵提纯设备的需要。

本发明工艺步骤B(预聚物颗粒成形)的另一个特征在于，在尼龙6的情况下，在受控温度条件下成形的预聚物颗粒不显示放热预熔融热谱图，这一点与采用迅速骤冷成形的预聚物颗粒迥然不同。这将减少了固相后聚合操作期间由于表面软化造成颗粒的凝聚。还发现，预聚物颗粒的此种高加热速率能提高软化温度，使得尼龙6在固相后聚合初始阶段进行预热时颗粒与颗粒之间的粘连得以避免。在聚酰胺情况下，此种颗粒制备方法导致完美结晶形态的形成，从而改善固相后聚合的条件，这是因为，该方法可促进固相或退火后处理步骤期间较高熔点结晶的形成。

## 实施例

### 管道式反应器中预聚物的生成

#### (工艺步骤A)

#### 实施例1

含80% wt%己内酰胺的常温己内酰胺水溶液，由正排量泵以1.7磅

/小时的聚合物进料速率计量加入到垂直蛇管管道式反应器中。反应器蛇管浸没于操作在 272℃ 的恒温油浴中。反应器蛇管为 15.8 英尺长, 0.43 英寸内径。该垂直 U 形蛇管具有 8 个弯头, 高 12 英寸。反应器压力为 400 psig (2859 kPa), 该压力低于溶液蒸汽压, 因此使得蒸汽相得以形成并造成并流稳定的两相垂流流动。其中还出现反混流动, 这使得己内酰胺与水蒸汽的蒸汽高效地与预聚物混合, 从而使己内酰胺转化率提高到超过 85%。

液体预聚物的停留时间为 35~40 min。反应器压力借助反应器出口处的压力控制阀来维持。两相反应器流出液随后进入到闪蒸器中, 该闪蒸器设计成使压力降低的同时在液态预聚物温度为 270℃ 的条件下维持工艺温度为 270℃。闪蒸器水平管线蛇管朝下蜿蜒在恒温油浴中, 由 6 英尺、0.09 英寸内径的管段组成, 随后是 2 根 6 英尺长、0.07 英寸内径的平行管段, 再接 12 英尺、0.18 英寸内径的管段。闪蒸器蛇管操作在稳定的环状流动状态, 其中的停留时间为 2~3 min。

闪蒸器的流出液进入到分离器中, 后者是扩大的水平 1 英尺长、0.93 英寸内径的闪蒸器管段。分离器操作在波浪-层流状态, 并将水蒸汽-单体蒸汽有效地从预聚物中移出, 同时不产生泡沫。液体停留时间小于 1 min。预聚物从分离器底部的降液管流出或由泵抽出 (droppipe), 此种出料系统具有非常短的停留时间 (即, 小于 1 min), 从而避免了单体的再生成。预聚物的总端基数分析结果为 262~286, 对应于 7633~6993 的分子量。可萃取杂质为干冰骤冷的预聚物中的甲醇提取物。可萃取杂质含量经分析由 2.8~3 wt% 单体及 0.14~0.15 wt% 环状二聚体组成。

## 实施例 2

80% 己内酰胺水溶液以 2.13 pph (磅/小时) 的速率被喂入到处于与实施例 1 相同条件下的反应器体系中, 所不同的是, 闪蒸器出口预聚物流由计量泵喂入到停留时间约 1 min 的 275℃ 的供料管线并从 3 mm 直径的口模挤出, 然后进入到停留时间为数秒钟的水槽中。经骤冷后的线料随后被切断为小圆柱状。水骤冷的预聚物所具有的平均总端基数为 288 (6944 分子量), 其中可萃取杂质含量为 5.6% 单体和 0.6% 二聚体。

## 实施例 3

80% 己内酰胺水溶液以 2.13 pph 的速率被喂入到处于与实施例 2 相

同条件下的反应器体系中，所不同的是，供料管线长度加倍，口模布置在 15 英尺长加热的不锈钢带上方，该钢带操作在 13 ft/min 及 140~155℃ 温度的条件下，旨在进行如实施例 5 中所描述的结晶研究。退火、固化的预聚物产品：平均总端基数为 285(7015 分子量)；可萃取杂质含量，6.5%单体，0.6 wt%环状二聚体。

#### 实施例 4

80%己内酰胺水溶液以 2.13 pph 的速率被喂入到处于与实施例 3 相同条件下的反应器体系中，所不同的是，在己内酰胺水溶液中加入 0.03 wt%次磷酸钠催化剂(以干己内酰胺重量为基准)。经加热带退火的预聚物：平均总端基数为 280(7142 分子量)；可萃取杂质含量，6.4%单体及 0.6%二聚体。该物料的结晶研究见实施例 6。

#### 结晶

##### (工艺步骤 B)

所有供结晶步骤的预聚物进料均按照实施例 1~4 的方法制备，原料以质量比(80%己内酰胺)/(20%水)喂入到连续的管道式反应器中。

所展示的结晶(步骤 B)的具体特征是：

1. 在高于和低于玻璃化转变温度的各种不同温度下结晶；
2. 改变物料暴露于骤冷条件的时间；
3. 使用或不使用催化剂的物料的结晶，例如，实施例 1 和 3 的预聚物不含催化剂。实施例 4 的预聚物含有 0.03 wt%次磷酸钠催化剂。

#### 实施例 5

如实施例 3 那样，以己内酰胺/水=80/20(wt/wt%)作为进料由连续的管道式反应器和闪蒸器出来的熔融尼龙-6 预聚物，流铸到控温并加热的钢带上，然后进行熔体的等温结晶。钢带维持在低于预聚物熔点的温度。骤冷区上方的气体空间被加热。预聚物在钢带上的停留时间受到控制。固化的预聚物随后被从钢带上取下，并无致冷源地冷却至室温。另外，同样来源的熔融尼龙-6 预聚物又分别在干冰，以及在水中和铝盘上进行骤冷，后两者均在室温下，以便与那些在接近或高于尼龙-6 玻璃化转变温度(60℃)的样品进行比较。熔融尼龙-6 预聚物温度从 266~268℃ 不等。其他试验条件载于表 1 中。

表 1  
实验条件

| 样品      | 骤冷方法 | 骤冷温度<br>℃ | 炉温<br>℃ | 带速,<br>ft/min | 停留时间<br>(s) |
|---------|------|-----------|---------|---------------|-------------|
| 5A (对比) | 水    | 25        |         |               |             |
| 5C      | 带    | 133       | 176     | 23.03         | 39.5        |
| 5D      | 带    | 140       | 175     | 21.71         | 41.9        |
| 5E      | 带    | 157       | 173     | 17.98         | 50.6        |
| 5F      | 带    | 165       | 175     | 12.97         | 70.2        |
| 5G      | 带    | 168       | 175     | 13.04         | 69.8        |
| 5B 对比   | 盘    | 25        |         |               |             |

图 2 中的一系列差示扫描量热 (DSC) 分析表明, 提高骤冷温度能提高预聚物软化点。

采用广角 X 射线散射 (WAXS) 的一系列赤道扫描 (equatorial scans) (图 3) 显示, 当尼龙-6 预聚物在远远高于玻璃化转变温度的温度下从熔体状态骤冷时, 其  $\alpha$ -结晶形态的存在量将增加。当尼龙-6 预聚物的骤冷温度比较接近玻璃化转变温度时, 将出现  $\gamma$ -结晶形态的存在量的增加。

#### 实施例 6

如实施例 4 那样, 以己内酰胺/水=80/20(wt/wt %)及 0.03 wt%次磷酸钠作为进料由连续的管道式反应器和闪蒸器出来制成的熔融尼龙-6 预聚物, 流铸到控温、加热的钢带上, 以便进行熔体的等温结晶。钢带维持在低于预聚物熔点的温度。骤冷区上方的气体空间被加热。预聚物在钢带上的停留时间受到控制。固化的预聚物随后被从钢带上取下, 并被动地冷却至室温。另外, 同样来源的熔融尼龙-6 预聚物又分别在干冰, 以及在水中及铝盘上进行骤冷, 后两者均在室温下, 以便与那些在接近或高于尼龙-6 玻璃化转变温度(60℃)的样品进行比较。熔融尼龙-6 预聚物温度从 267~268℃不等。其他试验条件载于表 2 中。

表 2  
实验条件

| 样品 | 骤冷方法 | 骤冷温度<br>℃ | 带速,<br>ft/min | 停留时间<br>(s) |
|----|------|-----------|---------------|-------------|
| 6C | 带    | 58        | 12.96         | 70.2        |
| 6D | 带    | 133       | —             | —           |
| 6E | 带    | 140       | —             | —           |
| 6F | 带    | 154       | 14.58         | 62.4        |
| 6G | 带    | 157       | 14.53         | 62.6        |
| 6A | 水    | 25        |               |             |
| 6B | 盘    | 25        |               |             |

图 4 中的一系列差示扫描量热 (DSC) 分析表明, 提高骤冷温度能提高预聚物软化点。

采用广角 X 射线散射 (WAXS) 的一系列赤道扫描 (图 5) 显示, 当尼龙-6 预聚物经远高于玻璃化转变温度的温度的熔体状态骤冷时, 其  $\alpha$ -结晶形态的存在量将增加。当尼龙-6 预聚物的骤冷温度比较接近玻璃化转变温度时,  $\gamma$ -结晶形态的存在量增加。

实施例 6A 与 6F 的热机械分析 (分别见图 6 及 7) 表明, 固化的预聚物 6F 的软化点增加到超过水骤冷的样品 6A。

#### 固态聚合

##### (工艺步骤 C)

A) 展示可萃取杂质能够在固相反应器上部移出

##### 实施例 7

在底部带有锥形段的 160℃ 油夹套立管式固相反应器中, 以 10 磅/小时的速率经由不加热的进料管在顶部加入用常温水骤冷的、未经萃取的聚己内酰胺聚合物粒料 (采用 Zytel®211, 杜邦公司, Wilmington, DE)。该聚己内酰胺进料的可萃取杂质含量为 7 wt% 单体。160℃ 的氮气以 31 磅/小时的速率经气体分配器通入塔内并朝上流动。环境状态下的氮气表观速度为 0.6 ft/s (18.3 cm/s)。氮气将顶部数英寸范围内的朝下移动的聚己内酰胺粒料迅速加热到超过 100℃, 其余的下面各段保持在 159℃ 的温度。反应器气体出口温度为 80℃。在放空管

线中注入 3.0 磅/小时的蒸汽以稀释己内酰胺单体并防止堵塞。

产物聚己内酰胺的可萃取物分析结果，按单体计，为 2.7%。粒料内没有凝聚的迹象。反应器温度低于软化温度。

#### 实施例 8

重复实施例 7，不同的是，向塔内引入 180℃ 的氮气，油夹套温度为 180℃。反应器气体出口温度为 90℃。产物的可萃取物分析结果，按单体计，为 0.9%。通过提高操作氮气和反应器壁的温度，显然达到了己内酰胺单体的有效汽提。

然而，颗粒出现明显的凝聚，这是由于反应器操作在高于软化温度的温度所致。

#### 实施例 9

来自实施例 2 的管道式反应器的水骤冷预聚物被喂入到与实施例 7 和 8 中相同条件下的所述固相反应器中，不同的是固相反应温度为 180℃。反应器的聚合物产品中可萃取杂质含量为 0.8% 单体，这说明低分子量预聚物中的可萃取杂质能够在移动床连续固态聚合器中迅速降低。停留时间为约 4 h，在此期间总端基数降低到 192(10,400 分子量)。存在着一定程度的聚合物凝聚迹象。

#### 实施例 10

来自实施例 2、3 及 4 的 20 g 预聚物样品在 3.12 cm 内径玻璃管中在 65 cc/min 氮气流条件下进行间歇固态聚合。玻璃管在操作温度为 180℃ 的沙浴中浸没达 275 min。固态聚合后，来自实施例 2 的水骤冷样品的分析表明，总端基数为 167(12,000 分子量)；来自实施例 3 的钢带退火的未加催化剂的样品的总端基数分析值为 178(11,200 分子量)；来自实施例 4 的热钢带退火、SHP 催化的样品，总端基数分析值为 156(12,800 分子量)。SHP 催化的钢带退火的物料显示出稍高的 SSP(固态聚合)速率。该 180℃ 的反应速率与以往文献中报道的数值相近。

#### 实施例 11

实施例 10 中所使用的样品再次在相同条件下进行固态聚合，不同的是，反应温度提高到 210℃。固相反应了 275 min 之后，来自实施例 2 的水骤冷样品的总端基数分析值为 119(16,800 分子量)。来自实施例

3 的热钢带、无催化剂的样品的总端基数分析值为 157(12,700 分子量)。来自实施例 4 的 SHP 催化的热钢带退火的样品总端基数分析值为 68(29,400 分子量)。

#### 实施例 12

来自实施例 2 和 4 的样品在实施例 11 的条件下在玻璃管固态聚合器中进行固态聚合,不同的是,反应时间为 2 h。SSP 之后,来自实施例 2 的水骤冷样品总端基数分析值为 168(11,900 分子量)。来自实施例 4 的 SHP 催化的热钢带退火的样品总端基数分析值为 84(23,800 分子量),这对大多数纤维及树脂产品来说是足够了。

#### 实施例 13

30 g 来自实施例 4 的样品(SHP 催化、热钢带退火、未萃取的预聚物)被装在 3 cm 内径固相玻璃管中在 170℃以 130 cc/min 氮气(0.009 ft/s、0.28 cm/s 表观气体速度、环境条件)沿床层向上吹拂 2 h。冷却后,发生了显著的聚合物凝聚,这是由于颗粒之间以及颗粒与玻璃反应器壁之间的己内酰胺粘附所致。

#### 实施例 14

重复实施例 13,不同的是,氮气流增加到 2400 cc/min(0.17 ft/s、5.2 cm/s 表观气体速度、环境条件),反应温度为 190℃,反应 1 h。冷却后,全部聚合物颗粒顺利地流出了玻璃管,且没有聚合物凝聚或粘壁迹象。

#### 实施例 15

(6-氨基己腈在 2 段反应器中转化为尼龙-6 预聚物,第 1 段,并流、两相流;第 2 段,逆流、两相流)

173 mL、非放空的管道式反应器,连接至 100 mL 放空泡罩塔,并连续地由 6-氨基己腈与水反应生成尼龙-6 预聚物。管道式反应器通过调节阀与泡罩塔反应器相连,使得每一个反应器能够操作在不同的压力下。泡罩塔设计成能够从底部注入蒸汽并从顶部放出蒸汽、氨气和有机蒸汽。尼龙-6 预聚物熔体与蒸汽相呈逆流流动,并从塔底排出。

进料流由摩尔比为 1:3 的 6-氨基己腈对水组成。管道式反应器及泡罩塔反应器均维持在 280℃。进料按 2 ml/min 的速率泵入到管道式反应器中。管道式反应器压力维持在 315 psig,泡罩塔压力维持在 100

psig。水蒸汽以 0.5 g/min 的速率注入到泡罩塔中。预聚物端基分析表明, 胺含量为 81.3 meg/kg(毫克当量/千克), 酸含量为 45 meg/kg。

#### 实施例 16

(由 6-氨基己腈制尼龙 6 预聚物)

49 wt%6-氨基己腈及 0.1 wt%吡啶基乙基膦酸的环境条件下水溶液, 以总进料速率 0.84 磅/小时计量加入到多段垂直蛇管反应器中。反应器的段 1 由 59 英尺、1/2 英寸 OD(外径)、0.035 壁厚的不锈钢管组成。该蛇管浸没在 275℃ 的热油浴中。该段的内部压力借助对该反应器段出口的节流维持在 560 psig。

在反应器的段 1 与段 2 之间, 反应混合物流经静态在线混合器, 向其中注入 0.41 磅/小时的常温水。该混合器浸没在 275℃ 的热油浴中。

随后, 混合物穿过反应器的第 2 段, 该段由 15.8 英尺的 1/2 英寸 OD、0.035 壁厚的不锈钢管组成。反应器的段 2 浸没在 275℃ 的热油浴中。反应器该段的内压借助对该反应器段的出口的节流维持在 360 psig。

离开反应器第 2 段之后, 反应混合物穿过等温闪蒸器, 它包括: 6 英尺的 3/16 英寸 OD(外径)、0.049 英寸壁厚的不锈钢管; 随后是 2 根平行的 6 英尺、1/8 英寸 OD、0.028 英寸壁厚的不锈钢管; 然后是 8 英尺、3/16 英寸、0.035 英寸壁厚的不锈钢管, 接着是 12 英尺、1/4 英寸、0.065 英寸壁厚的不锈钢管。该管浸没在 295℃ 的热油浴中。闪蒸器的停留时间估计为 2~3 min。

闪蒸器流出液进入到分离器段, 这是一个扩大的水平闪蒸器段, 长 1 英尺、内径 0.93 英寸。分离器操作在波浪-层流状态进行, 并将水蒸汽-单体蒸汽有效地移出, 同时不起泡或起沫。液体停留时间小于 1 min。预聚物从分离器底部的降液管由泵抽出。预聚物总端基 ( $\text{NH}_2$  及  $\text{COOH}$ ) 数测定值为 134; RV(相对粘度), 15.5(8.4%聚合物在 90 wt%甲酸中)。

#### 实施例 17

(由 6-氨基己腈制备尼龙 6 预聚物)

75.8 wt%6-氨基己腈及 0.1 wt%吡啶基乙基膦酸的环境条件下水溶液, 以总进料速率 0.56 磅/小时计量加入到实施例 16 中所述反应器中。在反应器段 1 之后注入的水量为 1.1 磅/小时。所有温度和压力均与实

施例 1 相同。预聚物总端基 ( $\text{NH}_2$  及  $\text{COOH}$ ) 数测定值为 139; RV, 21.1 (8.4% 聚合物在 90 wt% 甲酸中)。

#### 实施例 18

由 6-氨基己腈预聚合后再进行结晶制成尼龙 6 预聚物

49 wt% 6-氨基己腈及 0.2 wt% 吡啶基乙基膦酸的环境条件下水溶液, 以总进料速率 1.68 磅/小时计量加入到实施例 1 中所述反应器中。段 1 的温度和压力分别为 295℃ 和 880 psig。段 2 的温度和压力分别为 295℃ 和 880 psig。所获得的 RV 是 11.01 (8.4% 聚合物在 90 wt% 甲酸中)。

该物料流铸到加热转台上, 以进行由熔体的等温结晶。钢带上的停留时间处于控制之下。固化以后的预聚物随后被从钢带上取下并被动地冷却到室温。熔融预聚物的温度为约 290℃。其他实验条件载于表 3 中。

表 3

| 实施例 | 实验条件  |           |
|-----|-------|-----------|
|     | 骤冷温度℃ | 名义停留时间(s) |
| 18A | 95    | 30        |
| 18B | 120   | 30        |
| 18C | 130   | 30        |
| 18D | 140   | 60        |
| 18E | 150   | 60        |
| 18F | 160   | 60        |
| 18G | 165   | 60        |

图 8 中的一系列差示扫描量热 (DSC) 分析表明, 提高骤冷温度将提高预聚物软化点。

#### 实施例 19

(固态聚合)

50 g 实施例 16 中制备的预聚物被置于 32/200 Pyrex<sup>®</sup> 玻璃阱体内并在 195℃ 下处理 8 h。预热的氮气以 0.085 scfm (标准立方英尺每分钟) 的流动速率朝上流过预聚物。聚合物 RV (8.4% 聚合物在 90 wt% 甲酸中) 从 15.2 增加到 66.4。

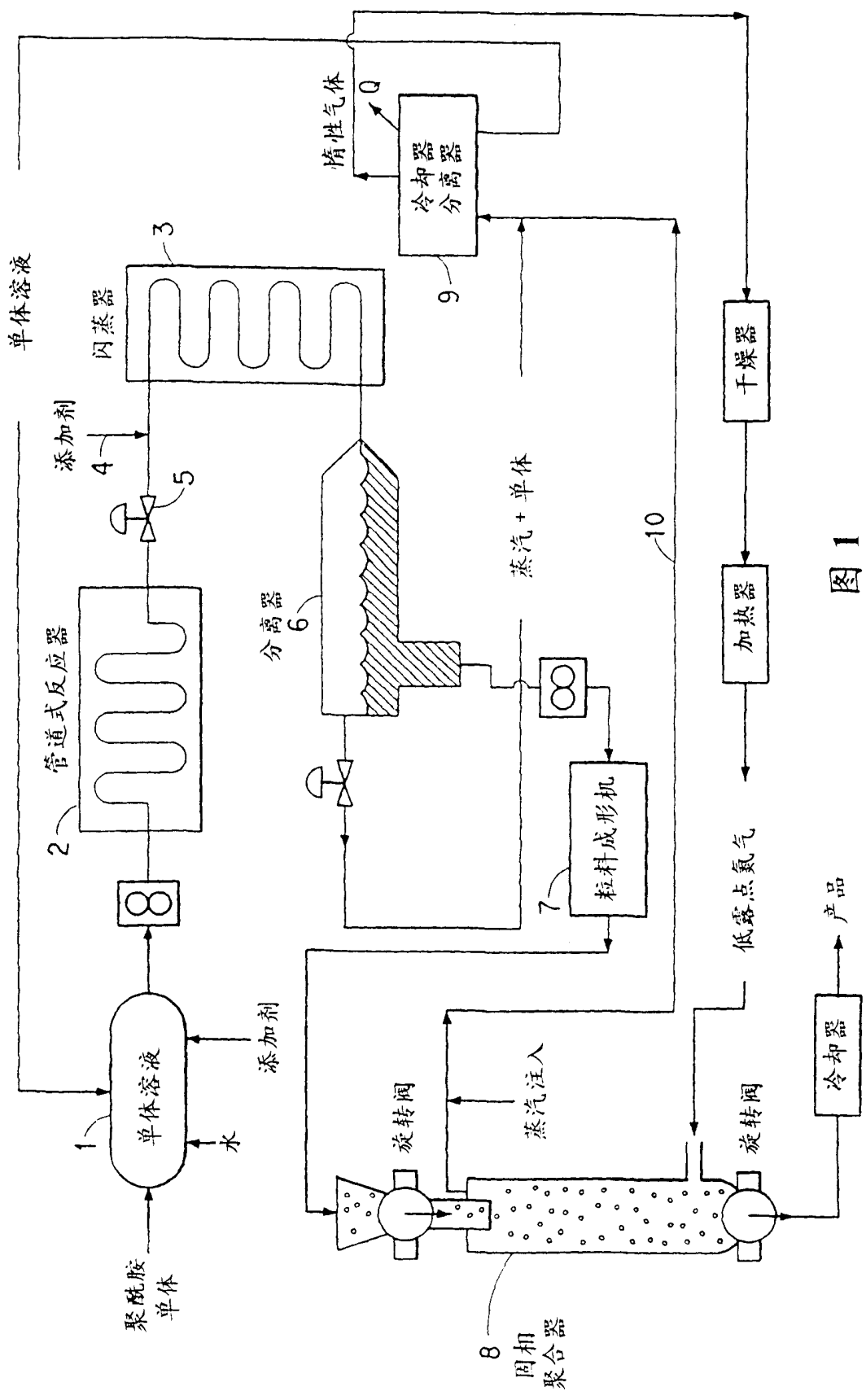


图 1

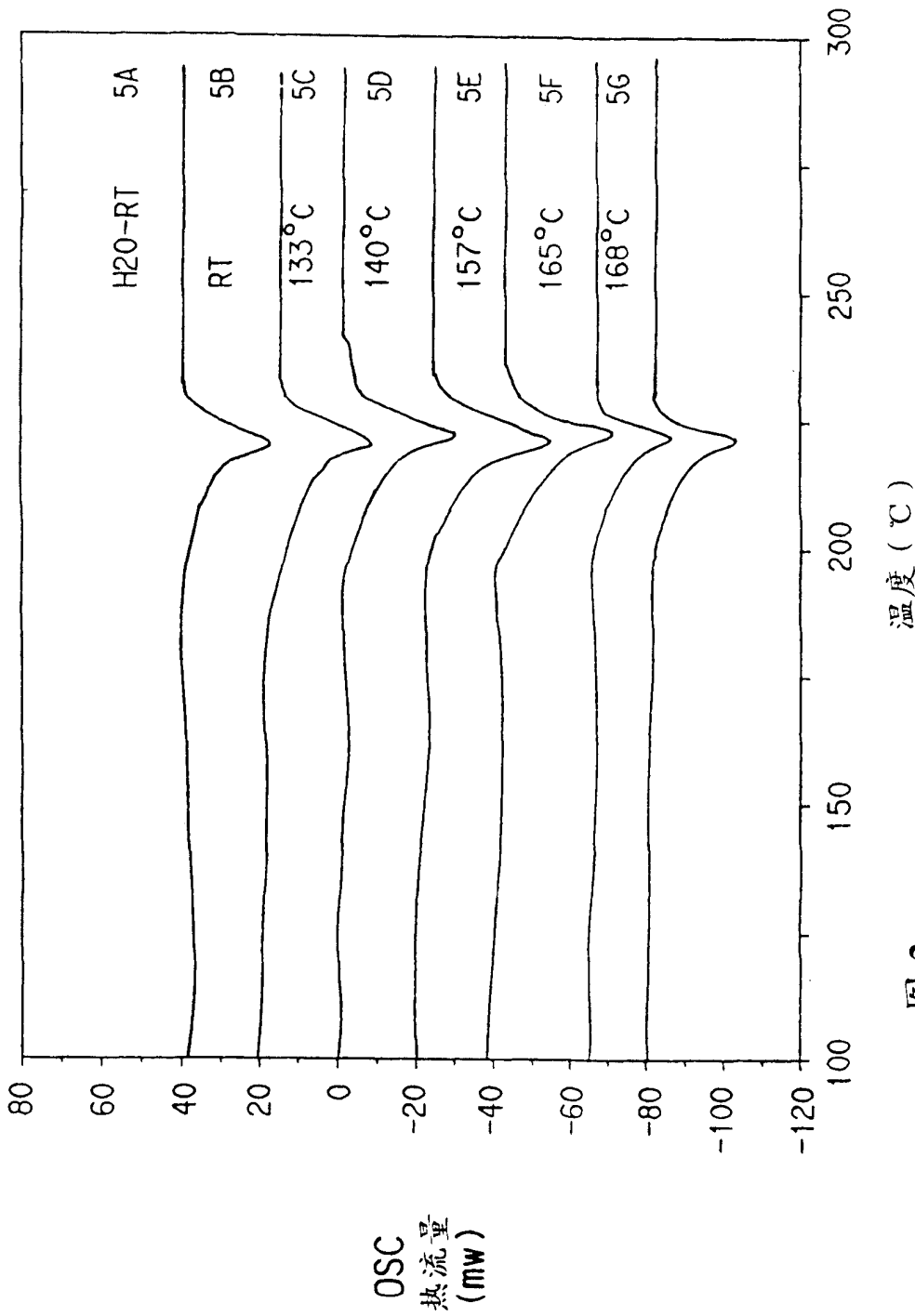


图 2

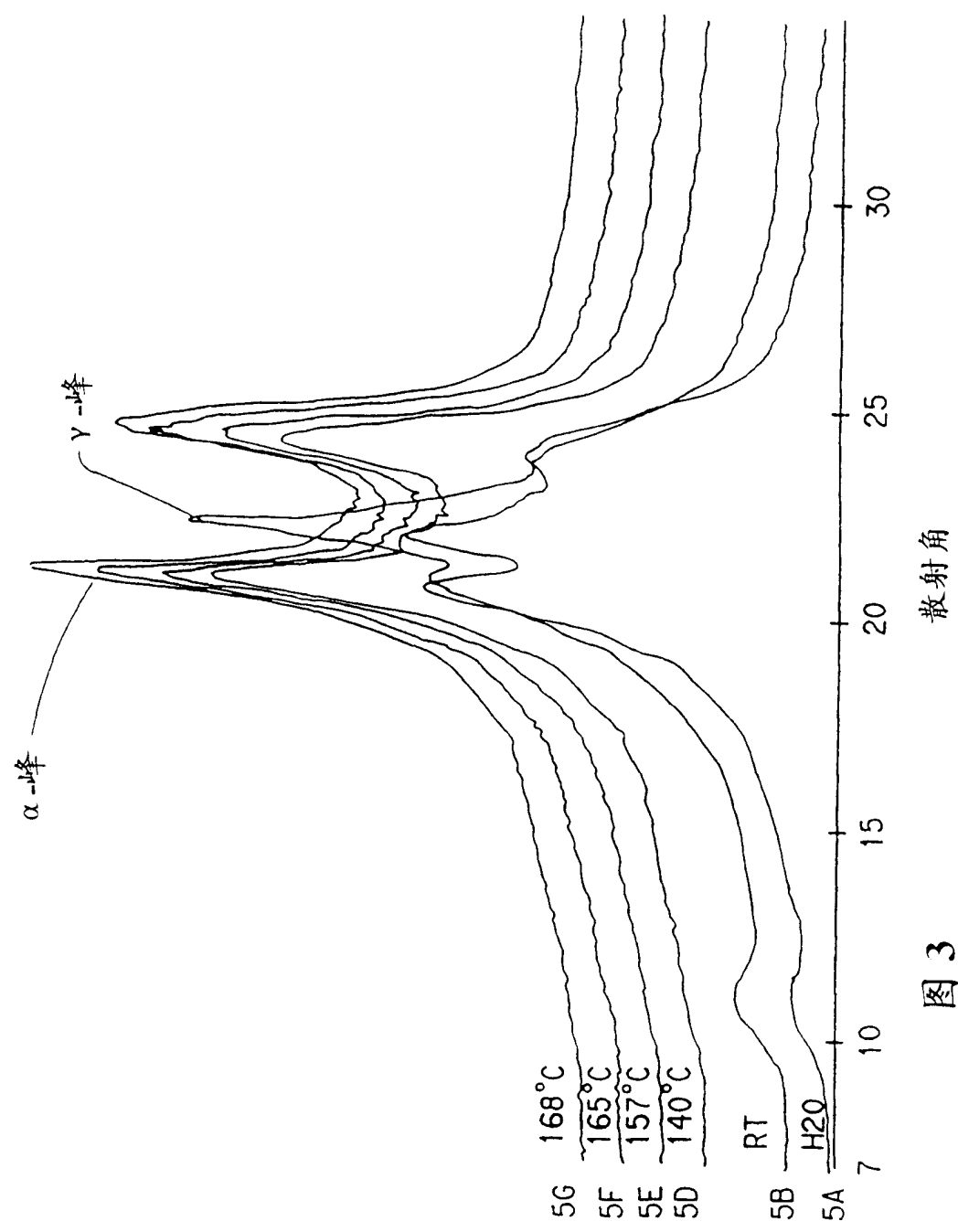


图 3 散射角

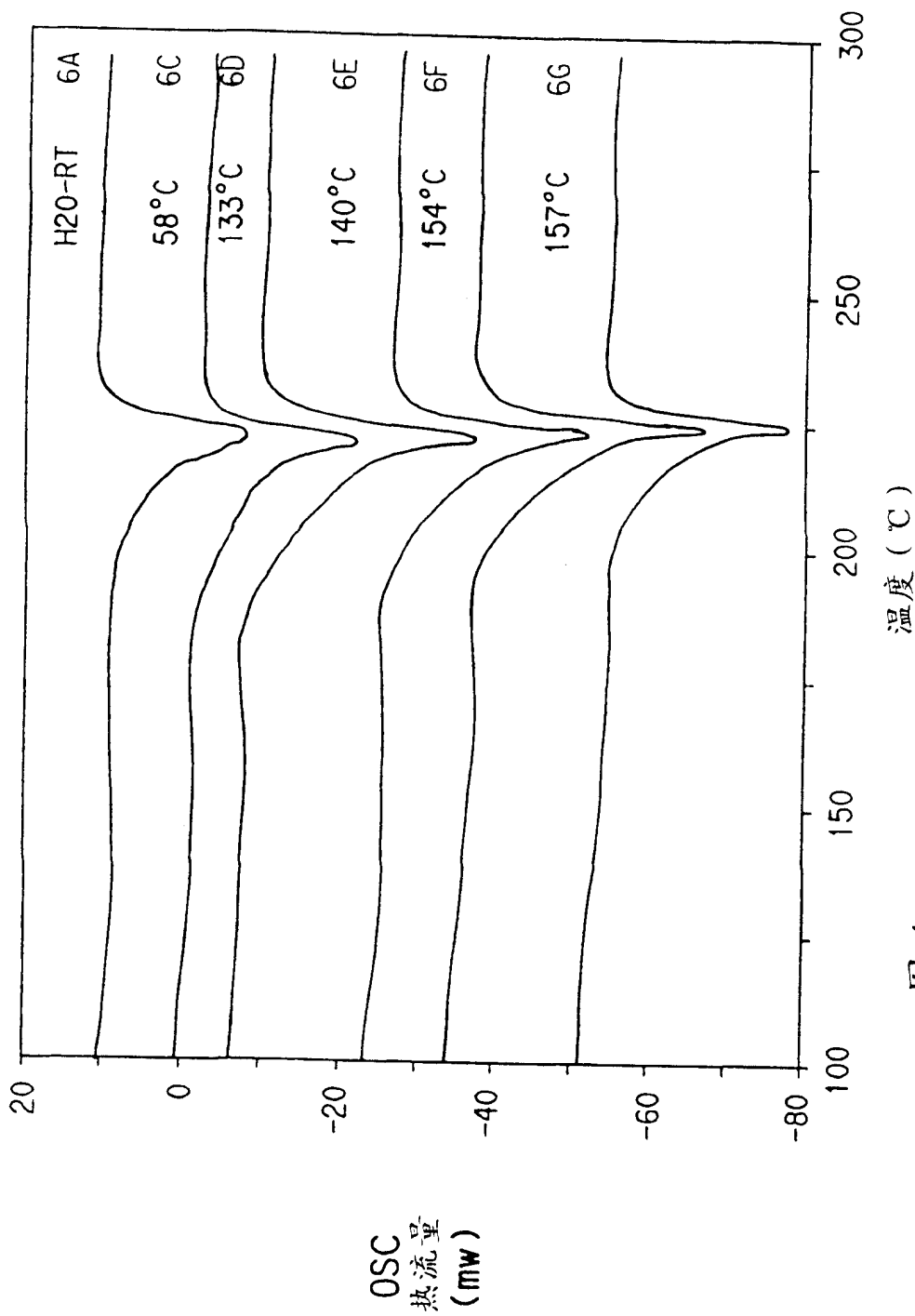


图 4

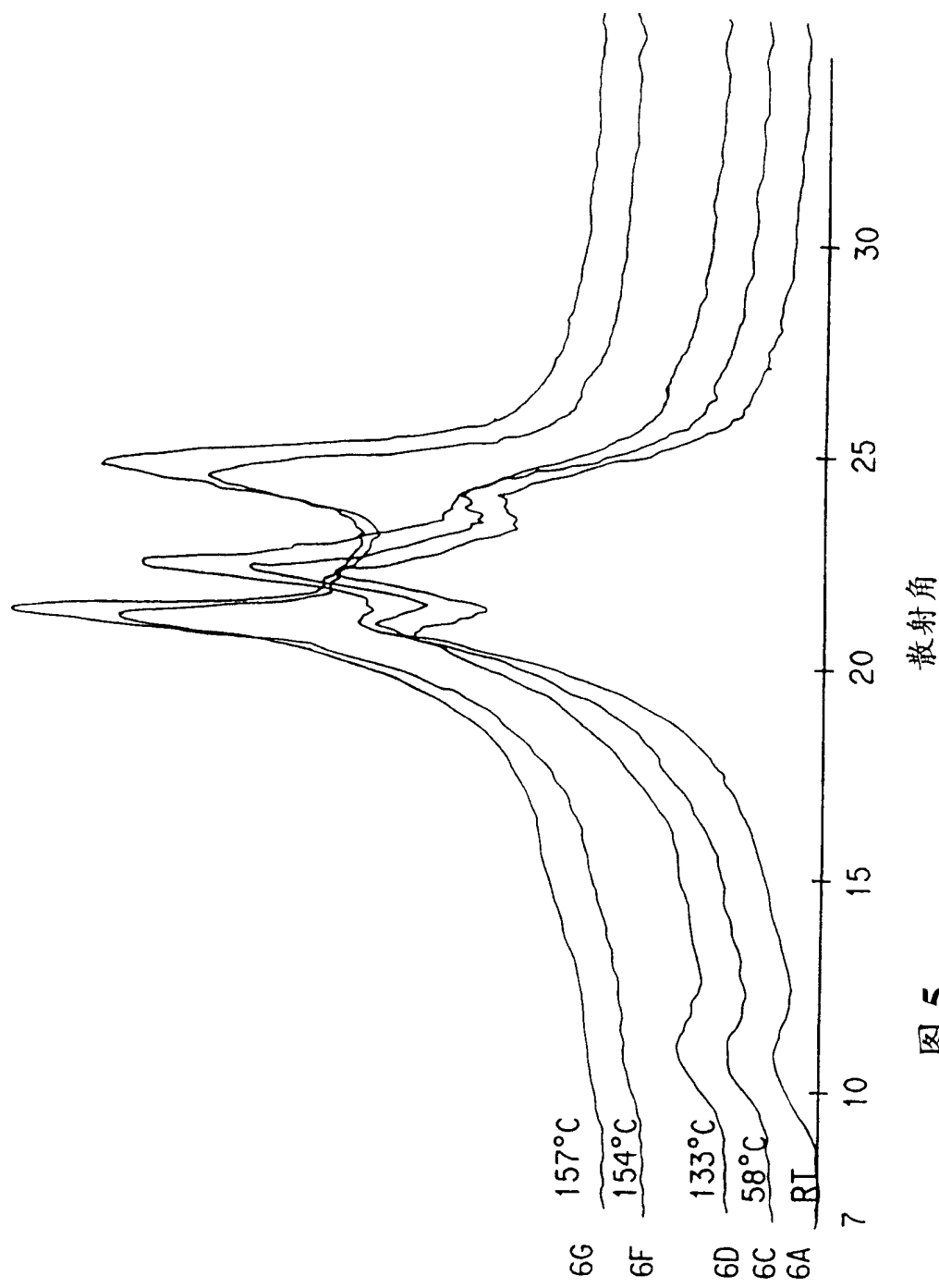


图 5

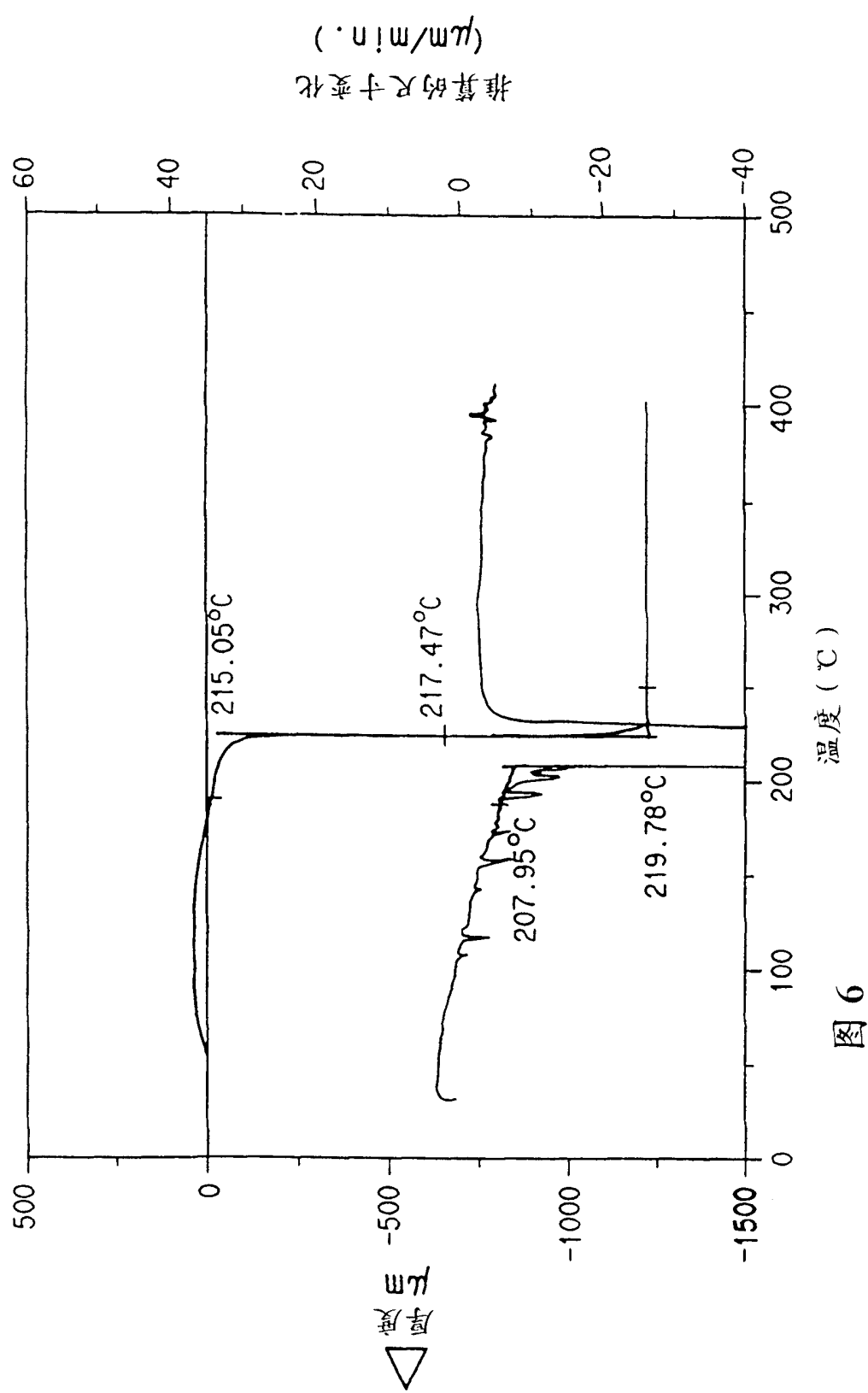


图 6

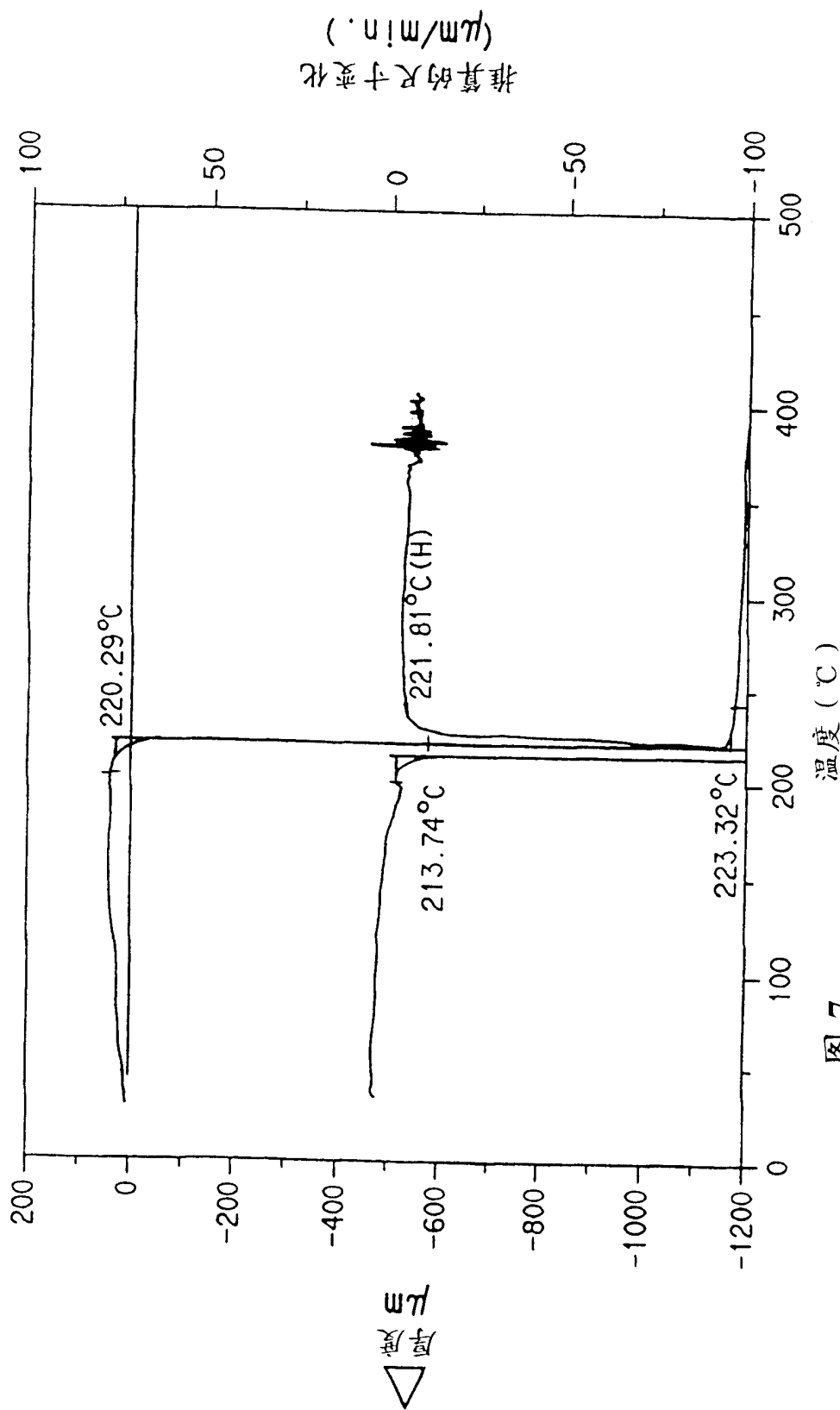


图 7

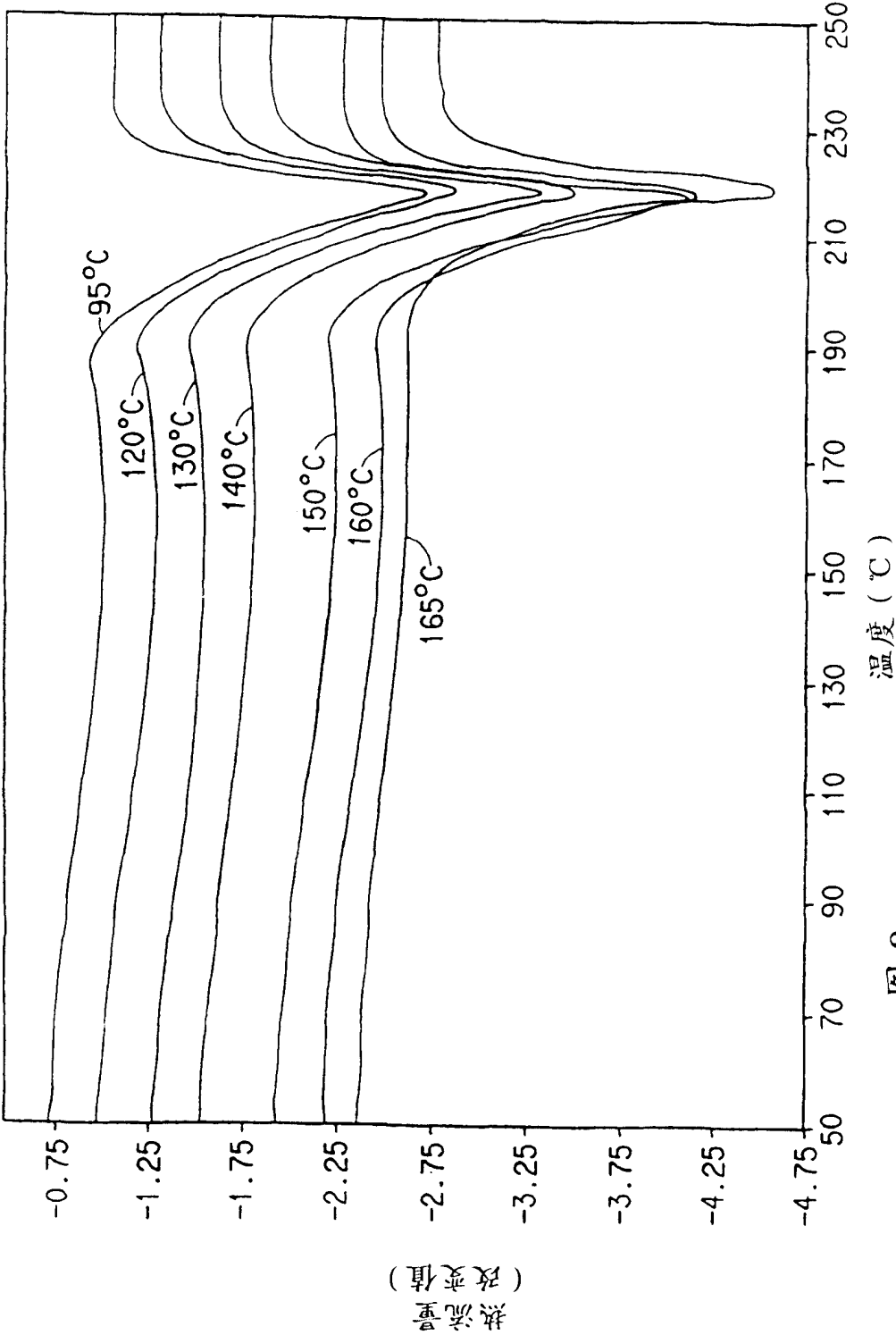


图 8