

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202192368** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2022.03.02

(51) Int. Cl. *C08G 69/28* (2006.01)
C08L 77/00 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2020.05.14

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОЙ ПОЛИАМИДНОЙ СМОЛЫ**

(31) 201910410581.9

(72) Изобретатель:
Ли Ян (CN)

(32) 2019.05.17

(33) CN

(74) Представитель:
Нилова М.И. (RU)

(86) PCT/CN2020/090262

(87) WO 2020/233497 2020.11.26

(71) Заявитель:
ЧЭНДУ 401 ТЕКНОЛОДЖИ КО.,
ЛТД (CN)

(57) Предложен способ получения экологически безопасной полиамидной смолы, в котором исходные вещества содержат 5-60 мас.ч. двухосновной кислоты и 3-50 мас.ч. диамина в качестве полимеризуемых мономеров, и 10-90 мас.ч. полиамида реакционной дисперсионной системы; где указанный способ включает реакционное диспергирование указанных полимеризуемых мономеров в расплавленной полиамидной дисперсионной системе и проведение реакции полимеризации с получением полимерного продукта. В ходе указанного способа не происходит солеобразования в воде или этаноле, и поэтому продукт не подвержен влиянию температуры и pH в процессе солеобразования и обладает чрезвычайно стабильным качеством. Решены проблемы расхода воды, расхода энергии, затрат времени и нестабильного качества, характерные для традиционного получения нейлоновой соли.

A1

202192368

202192368

A1

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОЙ ПОЛИАМИДНОЙ СМОЛЫ

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится к области получения пластика, в частности к
5 экологически безопасному способу получения полиамидной смолы.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

В настоящее время наиболее часто применяемые способы полимеризации нейлона
включают применение нейлоновой соли и полимеризацию в расплаве. В ходе получения
10 нейлоновой соли расходуются сильные полярные органические растворители, такие как
этанол или вода, при этом необходимо контролировать ключевые параметры, такие как
температура и уровень pH, для обеспечения стабильности качества. Добавленная вода
улетучивается после испарения в ходе поликонденсации, что потребляет много энергии.

Несмотря на то, что полимеризация в расплаве не требует добавления воды в
15 качестве растворителя, полимеризация в расплаве требует добавления диамина, когда
двухосновная кислота находится в расплавленном состоянии. В указанном процессе
сначала необходимо расплавить двухосновную кислоту, и затем осуществляется реакция
полимеризации. Чтобы избежать интенсивного концентрированного выделения тепла,
возникающего при взаимодействии двухосновной кислоты и диамина в процессе введения,
20 что приводит к слишком высокой температуре и вызывает разложение, требуется
медленное добавление диамина. Указанное добавление может занимать несколько часов,
что значительно ограничивает эффективность получения нейлона в процессе
полимеризации в расплаве, и эффективность реакции является низкой. С другой стороны,
резкое выделение тепла при смешивании диамина и двухосновной кислоты вызывает
25 большую потерю диамина, который имеет более низкую температуру кипения. Чтобы
избежать потери мономеров, вызванной испарением, обычно применяют мономеры с
более высокой температурой кипения. Как правило, такие мономеры имеют более длинные
углеродные цепи, поэтому температура плавления их полиамидных продуктов обычно
ниже. В случае мономеров с более низкими молекулярными массами, из-за высокой
30 летучести и высокой плотности аминогрупп или карбоксильных групп при смешивании
мономеров на единицу массы выделяется больше тепла, и контролировать выделение
тепла в течение процесса смешивания аминогрупп и карбоксильных групп становится
трудно. Поэтому обычный процесс полимеризации в расплаве не подходит для
полимеризации в расплаве мономерных аминов с небольшими молекулярными массами.

35

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

С учетом вышеупомянутых проблем традиционного способа с применением
нейлоновой соли и полимеризации в расплаве, в настоящем изобретении предложен

экологически безопасный способ получения полиамидной смолы. В ходе указанного способа не происходит солеобразование в воде или этаноле. Продукт не подвержен влиянию температуры и pH в ходе солеобразования и обладает чрезвычайно стабильным качеством. Решены проблемы расхода воды, расхода энергии, затрат времени и нестабильного качества, характерные для традиционного получения нейлоновой соли.

Для достижения вышеупомянутых целей предложенное техническое решение заключается в следующем:

Способ получения полиамидной смолы, где исходные вещества содержат 5-60 массовых частей двухосновной кислоты и 3-50 массовых частей диамина в качестве полимеризуемых мономеров, и 10-90 массовых частей полиамида в качестве реакционной дисперсионной системы; при этом указанный способ включает диспергирование полимеризуемых мономеров в указанной полиамидной дисперсионной системе в расплавленном состоянии и проведение реакции полимеризации с получением полимерного продукта.

В настоящем изобретении полиамид применяется в качестве среды для диспергирования мономера, представляющего собой двухосновную кислоту, и диамина. Двухосновная кислота и диамин взаимодействуют в полиамидной дисперсионной системе с образованием соли, протекает реакция полимеризации, и мономер, представляющий собой двухосновную кислоту, и диамин могут оба вступать в реакцию с полиамидной дисперсионной системой, а также могут вступать в реакцию с конденсационным полимером, имеющим низкую молекулярную массу, полученным в ходе процесса полимеризации, что делает всю систему очень однородной, при этом несовместимость определенных компонентов отсутствует.

В настоящем изобретении процесс реагирования кислоты и амина в мономерах с образованием соли и процесс дегидратационной полимеризации осуществляют в полиамидной дисперсионной системе в расплавленном состоянии.

В нормальных условиях температура плавления алифатических мономеров будет ниже температуры плавления исходных полимерных веществ. Если все вещества вводятся одновременно, а затем нагреваются и расплавляются, кислота и амин будут плавиться и смешиваться до расплавления полиамида, что не позволяет контролировать тепловыделение. Поэтому предпочтительно двухосновную кислоту, диамин и полиамид не вводятся в реакционную систему одновременно, если температуры плавления исходных мономерных веществ ниже температуры плавления исходного полиамидного вещества.

Когда в качестве мономера применяется ароматическая кислота, поскольку температура плавления ароматической кислоты выше температуры плавления исходного полимерного вещества, для введения всех веществ можно использовать мощное сдвиговое устройство, такое как закрытый смеситель. Помимо нагревания, сильный сдвиг диспергирующего устройства этого типа может также привести к быстрому нагреву

системы, поэтому полиамид может расплавиться до резкого выделения тепла кислотой и амином. При наличии расплавленного полимеризованного полиамида в качестве дисперсионной системы легче контролировать тепло, выделяемое при взаимодействии ароматической кислоты и растворенного в ней амина. Таким образом, может быть
5 разработана оптимальная последовательность добавления вещества в соответствии с характеристиками веществ, оборудования и т.п.

На стадии диспергирования полимеризуемых мономеров согласно настоящему изобретению наибольшая температура, достигаемая веществами, превышает температуру плавления кристаллического полиамида или температуру стеклования аморфного полиамида, с обеспечением возможности плавления полиамида. Поскольку
10 сам полиамид обладает высокой полярностью, очень целесообразно диспергировать полярные мономеры, представляющие собой двухосновную кислоту и диамин, после плавления, что позволяет избежать применения воды в качестве растворителя для получения нейлоновой соли. Хотя сам полиамид и обладает относительно более высокой
15 вязкостью, мономерный амин и кислота могут реагировать с полиамидом для уменьшения молекулярной массы полимера, тем самым снижая температуру плавления и вязкость всей системы, что очень способствует однородному смешиванию мономеров.

Для предотвращения потери мономеров из-за испарения, традиционный процесс полимеризации в расплаве, как правило, подходит для мономеров с более высокими
20 температурами кипения. Как правило, такие мономеры, имеют более длинные углеродные цепи, поэтому температуры плавления их полиамидных продуктов являются более низкими. В случае мономеров с более низкими молекулярными массами, из-за высокой летучести и высокой плотности аминогрупп или карбоксильных групп при смешивании мономеров на единицу массы выделяется больше тепла, и контролировать выделение
25 тепла в процессе смешивания аминогрупп и карбоксильных групп вызывает трудности. Поэтому обычная полимеризация в расплаве не подходит для полиамида. В настоящем изобретении из-за добавления расплавленной полиамидной дисперсионной системы доли аминогрупп и карбоксильных групп в системе уменьшаются, вследствие чего выделение тепла уменьшается и может легко контролироваться. Таким образом, настоящее
30 изобретение обладает большими преимуществами при полимеризации в расплаве мономеров с более низкими молекулярными массами.

Более предпочтительно наибольшая температура, достигаемая веществами, превышает температуру плавления кристаллического полиамида на 20 °С или более. Полиамид в качестве дисперсионной системы должен быть полностью расплавлен. Для
35 улучшения эффективности реакции и растворимости предпочтительно чтобы наибольшая температура, достигаемая веществами в течение процесса диспергирования, была выше температуры плавления полиамида на 20 °С или более. В противном случае для

завершения диспергирования потребуется больше времени и более сильное сдвигающее усилие, что повлияет на эффективность.

Способ согласно настоящему изобретению не требует специального предварительного получения нейлоновой соли, поэтому удобно получать сополимерный нейлон путем смешивания нескольких двухосновных кислот или диаминов с последующим введением таким образом, чтобы регулировать характеристики продукта в более широком диапазоне. Можно даже добавлять в мономеры часть поликислоты или полиамина, чтобы продукт имел определенную степень сшивания, тем самым улучшая термостойкость продукта.

Способ согласно настоящему изобретению представляет собой общий способ получения полиамида, причем применяемые исходные вещества, в частности, двухосновная кислота, диамин и полиамид, могут быть произвольно выбраны в соответствии с эксплуатационными требованиями и факторами стоимости.

Диамин выбран из по меньшей мере одного из алифатического диамина, содержащего 2-20 атомов углерода, и ароматического диамина.

Более предпочтительно температура плавления полиамидного продукта превышает 230 °С. Из-за добавления расплавленной полиамидной дисперсионной системы в настоящем изобретении доли аминогрупп и карбоксильных групп в системе уменьшаются, в результате чего выделение тепла уменьшается и его можно легко контролировать. Таким образом, настоящее изобретение обладает большими преимуществами при полимеризации в расплаве мономеров с более низкими молекулярными массами. Для продукты PA56, PA66 и PA46, получаемых с помощью мономерных аминов, которые представляют собой диамины, содержащие не более 6 атомов углерода, можно эффективно применять способ полимеризации согласно настоящему изобретению, при этом все температуры плавления этих полиамидных продуктов превышают 230 °С.

Двухосновная кислота выбрана из по меньшей мере одной алифатической двухосновной кислоты, содержащей 2-20 атомов углерода, и ароматической двухосновной кислоты.

Предпочтительно мольная доля ароматической двухосновной кислоты, содержащейся в мономере, представляющем собой двухосновную кислоту, составляет не менее 20%.

Введение ароматического мономера может значительно улучшить термостойкость полиамида, при этом ароматическая двухосновная кислота обладает очевидным экономическим преимуществом и находит более широкое применение. Однако температуры плавления ароматических двухосновных кислот часто приближаются к температуре разложения или превышают ее, а растворимость ароматической двухосновной кислоты в воде и органических растворителях ниже растворимости алифатических двухосновных кислот, и не может использоваться в обычном процессе

полимеризации в расплаве с растворенной вначале кислотой. Контроль получения нейлоновой соли с применением ароматической двухосновной кислоты также сложнее, чем в случае применения алифатической двухосновной кислоты. Способ согласно настоящему изобретению обладает особенно заметным преимуществом при полимеризации мономеров, содержащих ароматическую двухосновную кислоту, для получения полуароматического нейлона. Поскольку расплав полиамида имеет сильную полярность и диспергирование осуществляют при высокой температуре, ароматическая двухосновная кислота может быть растворена в системе после достаточного взаимодействия с полиамидом. Даже если присутствуют некоторые ароматические двухосновные кислоты, которые не растворяются полностью, нерастворенные ароматические двухосновные кислоты могут быть очень равномерно распределены в системе в виде очень мелких частиц. По завершении реакции полимеризации, по мере увеличения доли полиамида в системе ароматическая двухосновная кислота в конечном итоге полностью перейдет в систему, и система станет гомогенной. Небольшое количество ароматической двухосновной кислоты также может быть растворено в расплавленной алифатической двухосновной кислоте, но когда доля ароматической двухосновной кислоты превышает 20%, растворить ароматическую двухосновную кислоту традиционным способом с применением нейлоновой соли будет очень трудно. В противоположность этому, преимущества настоящего изобретения становятся более заметными.

Полиамид в качестве реакционной дисперсионной системы согласно настоящему изобретению выбран из по меньшей мере одного алифатического полиамида, полиамида, содержащего ароматический мономер, полиамида, содержащего простоэфирную связь, и полиамида, содержащего сложноэфирную связь.

В качестве источника полиамидной дисперсионной системы согласно настоящему изобретению можно применять широкое разнообразие материалов. Помимо обычного алифатического полиамида и полиамида, содержащего ароматический мономер, также можно применять полиамид, содержащий простоэфирную связь или сложноэфирную связь, в качестве дисперсионной среды для способа согласно настоящему изобретению.

Молярное отношение двухосновной кислоты к диамину в настоящем изобретении составляет 0,4-2:1. Для получения конечного полимера с достаточно высокой молекулярной массой, необходимо обеспечить относительно сбалансированное отношение функциональных аминогрупп амин и карбоновой кислоты в конечной системе полимеризации. В качестве исходного вещества полиамида согласно настоящему изобретению можно применять амидный олигомер с более низкой молекулярной массой, и диапазоны отношения содержания аминогруппы к содержанию карбоксильной группы в исходном веществе олигомера могут быть больше. Следовательно, необходимо регулировать отношение исходной кислоты к исходному амину в соответствии с отношением аминогруппы к карбоксильной группе в исходном олигомере таким образом,

чтобы конечное отношение кислоты к амину во всей системе было сбалансированным и был получен продукт с высокой молекулярной массой. Следовательно, в настоящем изобретении отношение кислоты к амину в трех основных исходных веществах может регулироваться в диапазоне 0,4-2:1, что позволяет применять более широкий перечень исходных веществ для целей настоящего изобретения. Амидный олигомер, который является первичным, и даже олигомерный амид, имеющий лишь небольшое количество повторяющихся звеньев, также могут быть использованы в качестве исходных веществ для получения полиамида. Концевые группы такого амидного олигомера могут быть преимущественно представлены аминогруппами, в основном карбоксильными группами, или аминогруппами и карбоксильными группами с почти одинаковым отношением, или амидный олигомер может быть первичным полимером, содержащим неполимеризованную карбоновую кислоту или аминовые мономеры. Источником может быть соль амида, полученная посредством только форполимеризации, или полиамид с низкой молекулярной массой, полученный посредством простой полимеризации с раскрытием кольца, или оставшиеся вещества от других процессов полимеризации, или отходы полимеризации, не прореагировавшие полностью, которые также могут быть использованы в способе согласно настоящему изобретению. В этих условиях отношение дополнительного амина к дополнительной кислоте в исходном веществе может быть определено путем определения аминного числа и кислотного числа олигомеров. Когда диамин или двухосновная кислота являются избыточными во всей системе, способ согласно настоящему изобретению также можно применять для получения различных полиамидов с концевыми аминогруппами или карбоксильными группами с различными молекулярными массами. Полиамид с низкой молекулярной массой можно применять в качестве важного компонента в соединениях полиуретана и эпоксидной смолы.

Исходные вещества двухосновной кислоты и диамина согласно настоящему изобретению могут представлять собой мономеры исходного вещества полиамида для получения гомополиамида, или другие вещества для получения сополиамида.

В способе согласно настоящему изобретению последовательность добавления мономеров является относительно гибкой, и мономеры могут быть добавлены все сразу или отдельными порциями. Предпочтительно на стадии диспергирования полимеризуемых мономеров добавление мономера, представляющего собой двухосновную кислоту, осуществляют после добавления мономерного диамина.

Для металлических веществ, обычно применяемых для получения реакционных устройств, коррозионная активность кислоты намного превышает коррозионную активность амина. Следовательно, за счет добавления мономерной кислоты, которое осуществляют после добавления мономерного амина, можно избежать образования сильно кислотной системы, и для получения устройств можно применять более простые вещества, что снижает затраты на устройство.

Что касается дисперсионной системы, слишком малое количество полиамида может сильно повлиять на эффективность диспергирования. Следовательно, доля полиамида в дисперсионной системе в исходных веществах согласно настоящему изобретению составляет не менее 10%.

5 Вода образуется в ходе взаимодействия амина и кислоты с получением амида, и константа равновесия реакции может составлять 400 или более. Следовательно, присутствие воды в исходных веществах не мешает проведению реакции полимеризации, однако испарение воды потребует много тепла, что может привести к увеличению расхода энергии, поэтому сухие исходные вещества являются более
10 экономически эффективными, предпочтительно содержание воды в исходных веществах составляет не более 5%.

Преимущества настоящего изобретения:

1. Полиамид применяется в качестве среды для диспергирования мономера,
15 представляющего собой двухосновную кислоту, и диамина. Двухосновная кислота и диамин образуют соль в полиамидной дисперсионной системе вместо воды, и реакция полимеризации протекает так, что реакция полимеризации практически полностью проходит в гомогенных условиях. Соль в воде или этаноле не образуется, что значительно упрощает процесс полимеризации и позволяет избежать образования жидких отходов в
20 процессе получения нейлоновой соли. Теоретически побочным продуктом является только вода, получаемая в процессе поликонденсации, поэтому способ является экологически безопасным способом синтеза устойчивого к высокой температуре полимера.

2. В настоящем изобретении дисперсионную систему расплавленного полиамида добавляют для уменьшения доли аминогрупп и карбоксильных групп в системе, в
25 результате чего выделение тепла уменьшается и может легко контролироваться. Следовательно, настоящее изобретение обладает большими преимуществами при полимеризации в расплаве мономеров с более низкими молекулярными массами и особенно подходит для диаминовых мономеров с небольшой молекулярной массой, а также позволяет увеличить скорость добавления амина в систему. Способ согласно
30 настоящему изобретению обладает высокой эффективностью реакции, полученный полимер обладает высокой температурой плавления и хорошей термостойкостью.

3. Продукт, полученный способом согласно настоящему изобретению, не подвержен влиянию таких факторов, как температура и pH во время получения нейлоновой соли в водном растворе, при этом обладает хорошей стабильностью качества.

35 4. Исходное вещество для получения полиамида согласно настоящему изобретению включает широкое разнообразие источников, которые могут быть готовым коммерчески доступным полиамидом, или форполимерным олигомером полиамида, причем в качестве

исходного вещества также можно применять дефектный продукт, полученный в процессе изготовления, так что в целом отходы не образуются.

5 5. Когда мономер, представляющий собой двухосновную кислоту, содержит ароматическую двухосновную кислоту в молярном отношении не менее 20%, растворимость и характеристики плавления ароматической двухосновной кислоты намного хуже, чем у алифатической двухосновной кислоты, поэтому получение нейлона, содержащего ароматическую двухосновную кислоту, также является более сложным, чем получение алифатического нейлона. Поскольку способ согласно настоящему изобретению позволяет полностью использовать преимущество диспергирования полиамида в качестве дисперсионной системы, он является особенно подходящим для получения полуароматического высокотемпературного нейлона, содержащего ароматическую двухосновную кислоту.

ОПИСАНИЕ ВАРИАНТОВ РЕАЛИЗАЦИИ

15 Для более ясного и подробного описания предложенных технических решений настоящее изобретение дополнительно проиллюстрировано нижеследующими примерами. Нижеследующие примеры используются только для иллюстрации конкретных вариантов реализации способов согласно настоящему изобретению и не предназначены для ограничения объема испрашиваемой правовой охраны.

20 Пример 1

Экологически безопасный способ получения полиамидной смолы, где исходные вещества содержат 5 массовых частей двухосновной кислоты и 3 массовые части диамина в качестве полимеризуемых мономеров, и 10 массовых частей полиамида в качестве реакционной дисперсионной системы, при этом приведение мономера, представляющего собой двухосновную кислоту, в контакт с диамином с образованием соли и процесс дегидратационной полимеризации осуществляли в полиамидной дисперсионной системе в расплавленном состоянии, и, наконец, был получен продукт полиамида с подходящей молекулярной массой.

30 Пример 2

Экологически безопасный способ получения полиамидной смолы, где исходные вещества содержат 60 массовых частей двухосновной кислоты и 50 массовых частей диамина в качестве полимеризуемых мономеров, и 90 массовых частей полиамида в качестве реакционной дисперсионной системы; полимеризуемые мономеры диспергировали в полиамидной дисперсионной системе в расплавленном состоянии, и проводили реакцию полимеризации с получением полимерного продукта.

Полимеризуемые мономеры, представляющие собой двухосновную кислоту и диамин вводятся в реакционную систему не одновременно, когда температуры плавления

исходных веществ мономеров ниже температуры плавления исходного вещества полиамида.

На стадии диспергирования полимеризуемых мономеров самая высокая температура веществ превышала температуры стеклования аморфного полиамида с обеспечением
5 возможности плавления полиамида.

Пример 3

Экологически безопасный способ получения полиамидной смолы, где исходные вещества содержат 20 массовых частей двухосновной кислоты и 15 частей диамина в качестве полимеризуемых мономеров, и 12 массовых полиамида в качестве реакционной
10 дисперсионной системы, при этом полимеризуемые мономеры диспергировали в полиамидной дисперсионной системе в расплавленном состоянии, и проводили реакцию полимеризации с получением полимерного продукта.

На стадии диспергирования полимеризуемых мономеров наибольшая температура веществами превышала температуры плавления кристаллического полиамида на 20 °С
15 или более.

Температура плавления полиамидного продукта была выше 230 °С.

Двухосновная кислота, диамин и полиамид вводятся в реакционную систему не одновременно, когда температуры плавления исходных веществ мономеров ниже температуры плавления исходного вещества полиамида.

Пример 4

Экологически безопасный способ получения полиамидной смолы, где исходные вещества содержат 50 массовых частей двухосновной кислоты и 20 массовых частей диамина в качестве полимеризуемых мономеров, и 20 массовых частей полиамида реакционной дисперсионной системы; при этом полимеризуемые мономеры
25 диспергировали в полиамидной дисперсионной системе в расплавленном состоянии, и проводили реакцию полимеризации с получением полимерного продукта.

Двухосновная кислота, диамин и полиамид вводятся в реакционную систему не одновременно, когда температура плавления исходных веществ мономеров ниже температуры плавления исходного вещества полиамида.

Наибольшая температура веществ превышала температуру плавления кристаллического полиамида на 20 °С или более.

Температура плавления полиамидного продукта была выше 230 °С.

Мольная доля ароматической двухосновной кислоты, содержащейся в мономере, представляющем собой двухосновную кислоту, составляла не менее 20%.

Полиамид в качестве реакционной дисперсионной системы выбран из по меньшей мере одного алифатического полиамида, полиамида, содержащего ароматический мономер, полиамида, содержащего простозэфирную связь, и полиамида, содержащего сложноэфирную связь.

Молярное отношение мономера, представляющего собой двухосновную кислоту, к мономерному диамину составляло 0,4-2:1.

На стадии диспергирования полимеризуемых мономеров добавление мономерной двухосновной кислоты не предшествовало добавлению мономерного диамина.

5 Доля полиамида в дисперсионной системе в исходных веществах составляла не менее 10%.

Способ согласно настоящему изобретению представляет собой общий способ получения полиамида, где применяемые исходные вещества - двухосновная кислота, диамин и полиамид могут быть произвольно выбраны в соответствии с эксплуатационными
10 требованиями и факторами стоимости.

Диамин выбран из по меньшей мере одного алифатического диамина, содержащего 2-20 атомов углерода, и ароматического диамина, содержащего бутандиамин, пентандиамин, гексаметилендиамин, декаметилендиамин, алициклический диамин и т.д.

15 Двухосновная кислота выбрана из по меньшей мере одной алифатической двухосновной кислоты, содержащей 2-20 атомов углерода, и ароматической двухосновной кислоты.

Полиамид относится к по меньшей мере одному алифатическому полиамиду и полуароматическому полиамиду, содержащему полимеры, такие как PA6, PA66, PA56, PA12T, PA10T, PA9T, PA6T и PAMXD6, и т.д.

20 Пример 5

Исходные вещества содержат 18,3 массовых частей терефталевой кислоты и 12,8 массовых частей гексаметилендиамина в качестве полимеризуемых мономеров, и 11,3 массовых частей смолы PA6;

Способ полимеризации: расчетное количество 113 г смолы PA6 помещали в автоклав
25 с азотной защитой, оборудованный конденсационным устройством. После 3-кратной продувки автоклава азотом температуру повышали до 300 °С, чтобы расплавить PA6. 182,6 г терефталевой кислоты, 127,6 г гексаметилендиамина, 0,15 г бензойной кислоты, 0,2 г катализатора и 0,2 г антиоксиданта добавляли к расплавленной PA6, диспергировали и оставляли для осуществления взаимодействия в течение 1 часа после повышения
30 температуры до 310 °С при механическом перемешивании и герметичных условиях. Затем давление медленно понижали и отделяли полученную воду. Затем проводили реакцию при 310 °С и 0,02 МПа в течение 0,5 часа. Повышали температуру до 320 °С и выделяли продукт с получением полуароматического полиамида PA6T/6 с температурой плавления 290 °С.

35 Пример 6

Исходные вещества содержат 21,9 массовых частей адипиновой кислоты и 17,4 массовых частей гексаметилендиамина в качестве полимеризуемых мономеров, и 22,6 массовых частей смолы PA66.

Способ полимеризации: расчетное количество 226 г смолы РА66 помещали в автоклав с азотной защитой, оборудованный конденсационным устройством. После 3-кратной продувки автоклава азотом температуру повышали до 290 °С, чтобы расплавить РА66. Добавляли 219 г адипиновой кислоты, 174 г гексаметилендиамина, 0,15 г бензойной кислоты, 0,2 г катализатора и 0,2 г антиоксиданта, диспергировали и оставляли для осуществления взаимодействия в течение 1 часа при постоянной температуре 280 °С, механическом перемешивании и герметичных условиях. Затем давление медленно понижали и отделяли полученную воду. Затем проводили реакцию при 280 °С и 0,02 МПа в течение 0,5 часа. Повышали температуру до 290 °С и выделяли продукт с получением алифатического полиамида РА66 с температурой плавления 266 °С.

Пример 7

Исходные вещества содержат 16,6 массовых частей терефталевой кислоты и 17,2 массовых частей декаметиленамина в качестве полимеризуемых мономеров, и 31,0 массовых частей смолы РА10Т;

Способ полимеризации: одновременно добавляли расчетные количества 166 г терефталевой кислоты, 310 г смолы РА10Т и 172 г декаметиленамина в закрытый смеситель и перемешивали при 330 °С в течение 15 минут. После охлаждения расплавленный диспергированный продукт добавляли в автоклав и проводили реакцию при 320 °С в течение 30 минут. Затем проводили реакцию при 310 °С и 0,02 МПа в течение 15 минут. Температуру повышали до 330 °С и выделяли продукт с получением полиамида РА10Т с температурой плавления 310 °С.

Пример 8

Исходные вещества содержат 16,6 массовых частей терефталевой кислоты и 11,7 массовых частей гексаметилендиамина в качестве полимеризуемых мономеров, и 20 массовых частей смолы РА66;

Способ полимеризации: одновременно добавляли расчетные количества 166 г терефталевой кислоты и 200 г РА66 в закрытый смеситель и перемешивали при 310 °С в течение 15 минут. После охлаждения расплавленный диспергированный продукт добавляли в обработанный противокоррозионным средством автоклав, выполненный из нержавеющей стали и оборудованный конденсационным устройством. Повышали температуру для размягчения продукта, добавляли 117 г гексаметилендиамина при перемешивании и диспергировании, и проводили реакцию при 300 °С в течение 30 минут. Затем реакцию проводили при 310 °С и 0,02 МПа в течение 15 минут. Повышали температуру до 330 °С и выделяли продукт с получением полиамида РА6Т/66 с температурой плавления 303 °С.

Пример 9

Исходные вещества содержат 14,6 массовых частей адипиновой кислоты и 11,7 массовых частей гексаметилендиамина в качестве полимеризуемых мономеров, и 20 массовых частей смолы РА66;

5 Способ полимеризации: расчетные количества 146 г адипиновой кислоты и 200 г смолы РА66 одновременно добавляли в автоклав, автоклав не подвергался противокоррозионной обработке, но был оборудован конденсационным устройством. Повышали температуру до 290 °С и перемешивали в течение 1 часа, чтобы два исходных вещества расплавились, прореагировали и хорошо перемешались. Затем добавляли 117 г гексаметилендиамина при перемешивании и диспергировании, реакцию проводили при 10 280 °С в течение 1 часа. Затем реакцию проводили при 280 °С и 0,02 МПа в течение 30 минут. Повышали температуру до 290 °С и выделяли продукт с получением полиамида РА66 с температурой плавления 266 °С.

После многократного использования автоклава появились ржавые пятна вблизи соединителя конденсационного устройства без противокоррозионной обработки. 15 Ржавчина, попавшая в продукт, вызвала черные пятна постороннего вещества в продукте, а цвет стал желтым, что указывает на то, что если сначала требуется диспергировать кислоту в полиамиде, в качестве материала устройства следует выбирать материал из устойчивой к коррозии нержавеющей стали.

Пример 10

20 Исходные вещества содержат 16,6 массовых частей терефталевой кислоты и 17,2 массовых частей декаметиленамина в качестве полимеризуемых мономеров, и 31,0 массовых частей смолы РА10Т;

Способ полимеризации: расчетные количества 310 г смолы РА10Т и 172 г декаметиленамина одновременно добавляли в закрытый смеситель и перемешали при 25 330 °С в течение 15 минут. После охлаждения расплавленный диспергированный продукт добавляли в автоклав, оборудованный конденсационным устройством, температуру повысили до 320 °С для расплавления продукта. Добавили 166 г терефталевой кислоты, диспергировали и провели реакцию при 320 °С в течение 1,5 часов. Затем провели реакцию при условиях 310 °С и 0,02 МПа в течение 15 минут. Повышали температуру до 330 °С и 30 выделяли продукт с получением полиамида РА10Т с температурой плавления 308 °С.

Пример 11

Исходные вещества содержат 29,2 массовых частей адипиновой кислоты и 34,8 массовых частей гексаметилендиамина в качестве полимеризуемых мономеров, и 50,0 массовых частей форполимера РА66, полученного в лаборатории. Среднечисловая 35 молекулярная масса форполимера составляет около 500 Да, и по результатам анализа концевых групп содержание карбоксильных групп составляет 0,004 моль/г, а содержание аминогрупп составляет 0,0002 моль/г, т.е. форполимер представляет собой форполимер,

концевые группы которого представляют собой в основном карбоксильные группы, и указанный полимер начинает размягчаться при 180 °С и полностью плавится при 220 °С .

Стадии способа включают:

Добавили 500 г форполимера РА66 в рецептуре в автоклав, оборудованный конденсационным устройством. После 3-кратной продувки автоклава азотом температуру повышали до 250 °С, чтобы расплавить форполимер РА66. Добавляли 348 г гексаметилендиамина и 292 г адипиновой кислоты, соответственно, диспергировали и проводили реакцию в течение 1 часа при 290 °С и механическом перемешивании. Медленно сбросили давление и выпустили полученную воду. Затем провели реакцию при условиях 280 °С и 0,02 МПа в течение 0,5 часа. Повысили температуру до 290 °С и выпустили продукт с получением алифатического полиамида РА66 с температурой плавления 265 °С, которая в целом совпадает с температурой плавления в Примере 6.

В этом примере, поскольку концевые группы самого форполимера РА66 представляют собой в основном карбоксильные группы, доля двухосновной кислоты в исходных веществах соответственно уменьшается, и молярное отношение двухосновной кислоты к диамину составляет 0,67:1. Если оставить количество 50,0 частей форполимера неизменным, уменьшить количество адипиновой кислоты до 14,6 частей, то необходимое количество гексаметилендиамина составит 23,2 части, а молярное отношение будет 0,5:1. Если дополнительно уменьшить долю адипиновой кислоты в исходных веществах полимеризации, молярное отношение двухосновной кислоты к диамину еще больше уменьшится. Если выбрать форполимер, концевые группы которого в целом представляют собой аминогруппы, молярное отношение двухосновной кислоты к диамину будет обратным, с мольной долей кислоты, превышающей мольную долю амина.

Пример 12

Исходные вещества содержат 22,5 массовых частей терефталевой кислоты и адипиновой кислоты и 17,4 массовых частей гексаметилендиамина в качестве полимеризуемых мономеров, и 53,4 массовых частей смолы РА66;

В мольном отношении двухосновная кислота содержит 20% терефталевой кислоты и 80% адипиновой кислоты;

Способ полимеризации: рецептурные количества 175 г адипиновой кислоты, 49 г терефталевой кислоты и 534 г РА66 добавили вместе в автоклав, автоклав был выполнен из нержавеющей стали и оборудован конденсационным устройством. После дополнительной 3-кратной продувки автоклава азотом, диспергировали вещества и провели реакцию в течение 1 часа при условиях герметичности, 290 °С и механического перемешивания. Затем добавили 174 г гексаметилендиамина, продолжили реакцию и диспергировали при 290 °С в течение 1 часа. Медленно сбросили давление и выпустили полученную воду. Затем провели реакцию при условиях 280 °С и 0,02 МПа в течение 0,5

часа. Повысили температуру до 290 °С и выпустили продукт с получением алифатического полиамида PA66 с температурой плавления 271 °С.

Пример 13

5 Исходные вещества содержат 16,6 массовых частей терефталевой кислоты и 11,7 массовых частей гексаметилендиамина в качестве полимеризуемых мономеров, и 12 массовых частей смолы PA66;

Способ полимеризации: 166 г терефталевой кислоты и 120 г смолы PA66 смешали в закрытом смесителе при 320 градусах Цельсия в течение 15 минут с получением хорошо перемешанной дисперсии, которую охлаждали для последующего применения.
10 Полученную дисперсию добавляли в автоклав, выполненный из нержавеющей стали и оборудованный конденсационным устройством. Повысили температуру до 300 °С для расплавления дисперсии, добавили 117 г гексаметилендиамина и хорошо перемешали, провели реакцию при 320 °С в течение 1 часа. Затем провели реакцию при условиях 320 °С и 0,02 МПа в течение 30 минут. Повысили температуру до 340 °С и выпустили продукт
15 с получением полиамида PA6T/66 с температурой плавления 330 °С.

Пример 14

Исходные вещества содержат 14,6 массовых частей адипиновой кислоты и 11,7 массовых частей гексаметилендиамина в качестве полимеризуемых мономеров, и 7 массовых частей смолы PA66;

20 Способ полимеризации: 146 г мономерной адипиновой кислоты и 70 г смолы PA66 добавляли в автоклав, выполненный из нержавеющей стали и оборудованный конденсационным устройством. Температуру повышали до 200 °С, перемешивали и диспергировали в течение 2 часов, смола PA66 не расплавилась и не позволила образовать однородную дисперсию. По каплям добавляли 117 г гексаметилендиамина и
25 повышали температуру до 220 °С. После 1 часа реакции система представляла собой расплав, содержащий непрореагировавшие частицы PA66, которые не представлялось возможным откачать через нижний насос. Продолжали проведение реакции в течение 3 часов, и однородный полимер все еще не был получен.

Температуру повышали до 290 °С, температура реакции была выше температуры
30 плавления исходного полимера, и гомогенная система образовалась спустя 30 минут после начала реакции, затем продукт выделяли после протекания реакции в вакууме в течение 15 минут с получением PA66 с температурой плавления 260 °С.

Этот пример показывает, что если реакцию проводят при более низкой температуре, чем температура плавления полимера, даже если продолжительность диспергирования и
35 реакции увеличивается до 3 часов, однородный полимер не может быть получен, однако когда температура диспергирования и реакции поднимается выше температуры плавления исходного полимера, реакция может быть завершена за 45 минут и получается однородный полимерный продукт. Следовательно, необходимо, чтобы температура

системы превышала температуру плавления исходного полимера в течение диспергирования и реакции.

Пример 15

Исходные вещества содержат 16,6 массовых частей изофталевой кислоты и 17,2 массовых частей гексаметилендиамина в качестве полимеризуемых мономеров и 31,0 массовых частей смолы РА6І, при этом смола РА6І представляет собой аморфный полимер без температуры плавления и только с температурой стеклования 130 °С.

Способ полимеризации: расчетные количества 310 г смолы РА6І и 166 г терефталевой кислоты одновременно добавляли в закрытый смеситель и перемешивали при 300 °С в течение 15 минут. После охлаждения расплавленный диспергированный продукт добавляли в устойчивый к коррозии автоклав, выполненный из нержавеющей стали и оборудованный конденсационным устройством. Повышали температуру до 280 °С для расплавления продукта, и добавляли 172 г гексаметилендиамина, диспергировали и проводили реакцию при 300 °С в течение 1 часа. Затем проводили реакцию при 310 °С и 0,02 МПа в течение 15 минут. Повышали температуру до 330 °С и выделяли продукт с получением полиамидной смолы РА6Т, представляющей собой аморфное вещество с температурой стеклования 130 °С. В течение процесса охлаждения вещества было обнаружено, что когда вещество постепенно охладилось примерно до 200 °С, система начала затвердевать, и ее нельзя было перемешать.

Пример 16

Исходные вещества содержат 16,6 массовых частей изофталевой кислоты и 17,2 массовых частей гексаметилендиамина в качестве полимеризуемых мономеров и 31,0 массовых частей смолы РА6І, при этом смола РА6І представляет собой аморфный полимер, характеризующийся только температурой стеклования 130 °С.

Способ полимеризации: расчетные количества 310 г смолы РА6І и 166 г терефталевой кислоты одновременно добавляли в закрытый смеситель, и начинали перемешивать при 200 °С. Было обнаружено, что закрытый смеситель перегружен и не может работать. Пока температура не достигнет 265 °С, вещества могут быть хорошо перемешаны, что указывает на то, что в способе согласно настоящему изобретению для получения полиамидных продуктов для исходных веществ аморфного полимера требуемая температура не только должна быть выше температуры стеклования аморфного полимера, но также должна достигать температуры, при которой вещества можно подвергать обработке в расплаве.

После охлаждения смешанных веществ расплавленный диспергированный продукт добавляли в устойчивый к коррозии автоклав, выполненный из нержавеющей стали и оборудованный конденсационным устройством. Повышали температуру до 280 °С для расплавления продукта, и добавили 172 г гексаметилендиамина, диспергировали и проводили реакцию при 300 °С в течение 1 часа. Затем реакцию проводили при 310 °С и

0,02 МПа в течение 15 минут. Повышали температуру до 330 °С и выделяли продукт с получением полиамидной смолы РА6Т, представляющей собой аморфное вещество с температурой стеклования 121 °С.

5 При сравнении примеров 15 и 16 разница между температурами стеклования конечных продуктов составляет почти 10 °С только из-за разницы температур диспергирования и смешивания, что указывает на то, что высокая температура реакции и диспергирования может привести к лучшей однородности продукта.

10 Традиционный способ получения полиамидной смолы поликонденсацией требует получения сначала нейлоновой соли для решения проблемы диспергируемости мономеров. В этом процессе расходуется большое количество воды или органических растворителей и вводится определенное количество воды в качестве диспергатора в ходе полимеризации. В процессе полимеризации необходимо нагревать воду до температуры выше 200 °С вместе с реагентами. В этом процессе образуются не только сточные воды, которые необходимо подвергать обработке, но и дополнительно потребляется эквивалентное количество энергии. В настоящем изобретении получение нейлоновой соли в воде или спиртовом растворе не требуется, при этом предложенный способ позволяет значительно сократить расход водных ресурсов и энергии, является новым и экологически безопасным, обладает большей производственной эффективностью, чем традиционный способ плавления, в котором сначала добавляют кислоту, при этом продукт согласно настоящему изобретению обладает лучшей термостойкостью. Кроме того, способ согласно настоящему изобретению позволяет легко вводить различные момеры для получения сополимеризованного нейлона и регулировать характеристики продукта в широком диапазоне.

25 Если это необходимо, в способ получения согласно настоящему изобретению могут быть добавлены одна или более добавок, необходимых для синтеза полиамида, таких как традиционные катализаторы, антиоксиданты, смазки или регуляторы молекулярной массы и т.д., или реакция полимеризации может быть завершена непосредственно без добавок. Способ получения согласно настоящему изобретению подходит для синтеза различных полиамидных смол, не ограничен типами, указанными в примерах, и имеет широкий диапазон применений.

35 В вышеупомянутых примерах представлены только конкретные варианты реализации настоящего изобретения, и описание этих примеров является конкретным и подробным, но следует понимать, что примеры не ограничивают объем настоящего изобретения. Следует отметить, что специалистами в данной области техники могут быть сделаны различные модификации и улучшения без отхода от концепции настоящего изобретения, и все они входят в объем испрашиваемой правовой охраны.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Экологически безопасный способ получения полиамидной смолы, в котором исходные вещества составляют 5-60 массовых частей двухосновной кислоты и 3-50 массовых частей диамина в качестве полимеризуемых мономеров, и 10-90 массовых частей полиамида в качестве реакционной дисперсионной системы, где указанный способ включает реакционное диспергирование полимеризуемых мономеров в полиамидной дисперсионной системе в расплавленном состоянии и проведение реакции полимеризации с получением полимерного продукта.
2. Экологически безопасный способ получения полиамидной смолы по п. 1, отличающийся тем, что взаимодействие кислоты и амина в указанных мономеров с образованием соли и процесс дегидратационной полимеризации осуществляют в полиамидной дисперсионной системе в расплавленном состоянии.
3. Экологически безопасный способ получения полиамидной смолы по п. 2, отличающийся тем, что двухосновную кислоту, диамин и полиамид вводятся в реакционную систему не одновременно, когда температуры плавления исходных мономерных веществ ниже температуры плавления исходного полиамидного вещества.
4. Экологически безопасный способ получения полиамидной смолы по п. 1, отличающийся тем, что на стадии диспергирования полимеризуемых мономеров наибольшая температура, достигаемая веществами, превышает температуру плавления кристаллического полиамида или температуру стеклования аморфного полиамида с обеспечением возможности плавления полиамида.
5. Экологически безопасный способ получения полиамидной смолы по п. 1, отличающийся тем, что наибольшая температура, достигаемая веществами, выше температуры плавления кристаллического полиамида на 20 °С или более.
6. Экологически безопасный способ получения полиамидной смолы по п. 5, отличающийся тем, что температура плавления полиамидного продукта выше 230 °С.
7. Экологически безопасный способ получения полиамидной смолы по п. 1, отличающийся тем, что мольная доля ароматической двухосновной кислоты, содержащейся в мономере, представляющем собой двухосновную кислоту, составляет не менее 20%.
8. Экологически безопасный способ получения полиамидной смолы по п. 1, отличающийся тем, что полиамид реакционной дисперсионной системы выбран из по меньшей мере одного из алифатического полиамида, полиамида, содержащего

ароматический мономер, полиамида, содержащего простозфирную связь, и полиамида, содержащего сложноэфирную связь.

5 9. Экологически безопасный способ получения полиамидной смолы по п. 1, отличающийся тем, что молярное отношение мономерной двухосновной кислоты к мономерному диамину составляет 0,4-2:1.

10. Экологически безопасный способ получения полиамидной смолы по п. 1, отличающийся тем, что на стадии диспергирования полимеризуемых мономеров добавление мономерной двухосновной кислоты осуществляют после добавления мономерного диамина.

10 11. Экологически безопасный способ получения полиамидной смолы по п. 1, отличающийся тем, что доля полиамида в дисперсионной системе в исходных веществах составляет не менее 10%.