



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101456804 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 30

(21) 申请号 200710032502. 2

[0002][0007][0019]-[0022].

(22) 申请日 2007. 12. 14

CN 1590433 A, 2005. 03. 09, 第 3 页第 15 行 - 第 5 页第 29 行.

(73) 专利权人 金发科技股份有限公司

地址 510520 广东省广州市高新技术产业开发区科丰路 33 号

专利权人 上海金发科技发展有限公司

审查员 孟超

(72) 发明人 曹民 夏世勇 黄险波 曾祥斌

罗湘安 史振国 陈健

(74) 专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限

公司 44102

代理人 陈卫

(51) Int. Cl.

C07C 51/41 (2006. 01)

C07C 63/14 (2006. 01)

C07C 211/33 (2006. 01)

C08G 63/181 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 2003-147077 A, 2003. 05. 21, 说明书

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

一种半芳香族尼龙盐的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种半芳香族尼龙盐的制备方法, 该方法是将芳香族二元酸和脂肪族二元胺在有机溶剂中进行中和反应, 离心分离后, 将得到的沉淀物洗涤后得到半芳香族尼龙盐。本发明制备的半芳香族尼龙盐纯度高, 在缩聚时可以准确地控制二元酸和二元胺摩尔比例相等; 本发明所选择的有机溶剂可以溶解芳香族二元酸和脂肪族二元胺, 但不能溶解半芳香族尼龙盐, 可以很容易地对生成的尼龙盐进行分离、提纯。本发明制备半芳香族尼龙盐所使用的溶剂可以循环使用。

1. 一种半芳香族尼龙盐的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

(1) 将芳香族二元酸溶解到有机溶剂中,加热到 80 ~ 140°C,形成了 A 溶液;再将含有 4 ~ 14 个碳原子的脂肪族二元胺溶解到同种有机溶剂中,加热到 80 ~ 140°C,形成了 B 溶液;在 100 ~ 140°C 的温度下,将 A 溶液和 B 溶液混合均匀,充分搅拌,充分反应;

(2) 离心分离后,将得到的沉淀物先用溶剂洗涤后再用去离子水洗涤,将未反应的二元酸、二元胺和其他有机物除去,得到纯净的半芳香族尼龙盐;

所述的有机溶剂为 N- 甲基吡咯烷酮或二甲基甲酰胺。

2. 根据权利要求 1 所述的半芳香族尼龙盐的制备方法,其特征在于所述的含有 4 ~ 14 个碳原子的脂肪族二元胺为直链脂肪族二元胺、支链脂肪族二元胺或脂环族二元胺。

3. 根据权利要求 2 所述的半芳香族尼龙盐的制备方法,其特征在于所述的直链脂肪族二元胺为 1,4- 丁二胺、1,6- 己二胺、1,8- 辛二胺、1,9- 壬二胺、1,10- 癸二胺、1,11- 十一碳二胺或 1,12- 十二碳二胺。

4. 根据权利要求 2 所述的半芳香族尼龙盐的制备方法,其特征在于所述的支链脂肪族二元胺为 2- 甲基 -1,5- 戊二胺、3- 甲基 -1,5- 戊二胺、2,4- 二甲基 -1,6- 己二胺、2,2,4- 三甲基 -1,6- 己二胺、2,4,4- 三甲基 -1,6- 己二胺、2- 甲基 -1,8- 辛二胺或 5- 甲基 -1,9- 壬二胺。

5. 根据权利要求 2 所述的半芳香族尼龙盐的制备方法,其特征在于所述的脂环族二元胺为环己烷二胺、甲基环己烷二胺或 4,4' - 二氨基二环己基甲烷。

6. 根据权利要求 2 所述的半芳香族尼龙盐的制备方法,其特征在于所述的含有 4 ~ 14 个碳原子的脂肪族二元胺为 1,6- 己二胺、1,9- 壬二胺、1,10- 癸二胺、2- 甲基 -1,5- 戊二胺、2- 甲基 -1,8- 辛二胺或 5- 甲基 -1,9- 壬二胺。

7. 根据权利要求 6 所述的半芳香族尼龙盐的制备方法,其特征在于所述的含有 4 ~ 14 个碳原子的脂肪族二元胺为 1,6- 己二胺、1,9- 壬二胺或 1,10- 癸二胺。

8. 根据权利要求 1 所述的半芳香族尼龙盐的制备方法,其特征在于所述的芳香族二元酸为对苯二甲酸、间苯二甲酸、2- 甲基对苯二甲酸、2,5- 二氯对苯二甲酸、2,6- 萘二甲酸、1,4- 萘二甲酸、4,4' - 联苯二甲酸或 2,2' - 联苯二甲酸。

9. 根据权利要求 8 所述的半芳香族尼龙盐的制备方法,其特征在于所述的芳香族二元酸为对苯二甲酸、间苯二甲酸或 4,4' - 联苯二甲酸。

一种半芳香族尼龙盐的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及半芳香族尼龙盐的制备技术。

背景技术

[0002] 脂肪族尼龙,如 PA6、PA66,具有优异的机械强度、耐热性、耐化学药品性、耐磨损性和自润滑性,且摩擦系数低,其应用领域包括电子电器、汽车部件、家具、建材和纤维,已成为最重要的工程塑料之一。

[0003] 近年来,随着汽车、电子电器等领域对塑料材料要求的提高,具有尼龙典型优异性能而耐热温度又大幅度提高的高耐温半芳香族尼龙的的市场需求急剧扩大。半芳香族尼龙包括 PA6T、PA9T、PA10T、PA12T 等,由于其具有高结晶性、低吸水性、优秀的耐热性,可以用作电气/电子部件、汽车部件,特别是可以用作电子部件的基板成型材料,应用前景广阔。

[0004] 在合成尼龙时,为了便于控制二元酸、二元胺的摩尔比例,并且除掉单体中的杂质,通常采用先制成尼龙盐再进行缩聚反应的方法。制备脂肪族尼龙盐时,通常先在溶剂水或醇中进行中和反应,然后进行分离、提纯、干燥而得到。专利 CN1887841A 公开了一种以水为溶剂制备半芳香族尼龙盐的方法,用 pH 值来进行反应终点的判断。

[0005] 但是,现有技术中存在这样一个问题,既当以水或醇作为溶剂来制备半芳香族尼龙盐时,由于芳香族二元酸和半芳香族尼龙盐在这些溶剂中的溶解度非常小,提纯半芳香族尼龙盐变得很困难,难以得到纯净的半芳香族尼龙盐。

发明内容

[0006] 本发明针对现有技术的不足提供一种高纯度半芳香族尼龙盐的制备方法。该制备过程是在有机溶剂中进行的。

[0007] 本发明的上述目的是通过以下技术方案实现的:

[0008] 一种半芳香族尼龙盐的制备方法,包括如下步骤:

[0009] (1) 将芳香族二元酸溶解到有机溶剂中,加热到 80 ~ 140°C,形成了 A 溶液;再将含有 4 ~ 14 个碳原子的脂肪族二元胺溶解到同种有机溶剂中,加热到 80 ~ 140°C,形成了 B 溶液;在 100 ~ 140°C 的温度下,将 A 溶液和 B 溶液混合均匀,充分搅拌,充分反应;

[0010] (2) 离心分离后,将得到的沉淀物先用溶剂洗涤后再用去离子水洗涤,将未反应的二元酸、二元胺和其他有机物除去,得到纯净的半芳香族尼龙盐。

[0011] 上述步骤 (1) 中的含有 4 ~ 14 个碳原子的脂肪族二元胺,包括直链脂肪族二元胺、支链脂肪族二元胺或脂环族二元胺。其中,直链脂肪族二元胺优选 1,4-丁二胺、1,6-己二胺、1,8-辛二胺、1,9-壬二胺、1,10-癸二胺、1,11-十一碳二胺或 1,12-十二碳二胺;支链脂肪族二元胺优选 2-甲基-1,5-戊二胺、3-甲基-1,5-戊二胺、2,4-二甲基-1,6-己二胺、2,2,4-三甲基-1,6-己二胺、2,4,4-三甲基-1,6-己二胺、2-甲基-1,8-辛二胺或 5-甲基-1,9-壬二胺;脂环族二元胺优选环己烷二胺、甲基环己烷二胺或 4,4'-二氨基二环己基甲烷。半芳香族尼龙盐可以含有一种或多种类型的这些脂肪族二元胺。优选的脂肪族二元

胺是 1,6-己二胺、1,9-壬二胺、1,10-癸二胺、2-甲基-1,5-戊二胺、2-甲基-1,8-辛二胺或 5-甲基-1,9-壬二胺。最优的脂肪族二元胺是 1,6-己二胺、1,9-壬二胺或 1,10-癸二胺。

[0012] 上述步骤 (1) 中的芳香族二元酸包括对苯二甲酸、间苯二甲酸、2-甲基对苯二甲酸、2,5-二氯对苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、1,4-萘二甲酸、4,4'-联苯二甲酸或 2,2'-联苯二甲酸。半芳香族尼龙盐可以含有一种或多种类型的这些芳香族二元酸。优选的芳香族二元酸是对苯二甲酸、间苯二甲酸或 4,4'-联苯二甲酸。最优的芳香族二元酸是对苯二甲酸。

[0013] 上述步骤 (1)、(2) 中的有机溶剂优选 N-甲基吡咯烷酮或二甲基甲酰胺。

[0014] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:1. 本发明制备的半芳香族尼龙盐纯度高,在缩聚时可以准确地控制二元酸和二元胺摩尔比例相等;2. 本发明所选择的有机溶剂可以溶解芳香族二元酸和脂肪族二元胺,但不能溶解半芳香族尼龙盐,可以很容易地对生成的尼龙盐进行分离、提纯。3. 本发明制备半芳香族尼龙盐所使用的溶剂可以循环使用。

具体实施方式

[0015] 采用 Perkin Elmer DSC-6 分析仪测试样品的熔点,氮气气氛,流速为 40mL/min,测试时以 10°C/min 升温至 300°C 以测试熔点。

[0016] 实施例 1

[0017] 将 16.61Kg 对苯二甲酸 (100mol) 与 40Kg 二甲基甲酰胺混合均匀,边搅拌边加热到 120°C,形成了 A 溶液;再将 17.23Kg 癸二胺 (100mol) 与 20Kg 二甲基甲酰胺混合均匀,边搅拌边加热到 80°C,制成 B 溶液;将 A 溶液和 B 溶液混合均匀,加热到 120°C,同时不断搅拌,使其反应充分;离心分离后,将得到的沉淀物先用二甲基甲酰胺洗涤后再用去离子水洗涤几次,得到半芳香族尼龙盐 (10T) 32.28Kg,产率 95.4%,半芳香族尼龙盐 (10T) 的熔点为 260°C。

[0018] 实施例 2

[0019] 将 16.61Kg 间苯二甲酸 (100mol) 与 40Kg 二甲基甲酰胺混合均匀,边搅拌边加热到 120°C,形成了 A 溶液;再将 17.23Kg 癸二胺 (100mol) 与 20Kg 二甲基甲酰胺混合均匀,边搅拌边加热到 80°C,制成 B 溶液;将 A 溶液和 B 溶液混合均匀,加热到 120°C,同时不断搅拌,使其反应充分;离心分离后,将得到的沉淀物先用二甲基甲酰胺洗涤后再用去离子水洗涤几次,得到半芳香族尼龙盐 (10I) 32.08Kg,产率 94.8%,半芳香族尼龙盐 (10I) 的熔点为 202°C。

[0020] 实施例 3

[0021] 将 16.61Kg 对苯二甲酸 (100mol) 与 40Kg 二甲基甲酰胺混合均匀,边搅拌边加热到 120°C,形成了 A 溶液;再将 11.62Kg 己二胺 (100mol) 与 20Kg 二甲基甲酰胺混合均匀,边搅拌边加热到 80°C,制成 B 溶液;将 A 溶液和 B 溶液混合均匀,加热到 120°C,同时不断搅拌,使其反应充分;离心分离后,将得到的沉淀物先用二甲基甲酰胺洗涤后再用去离子水洗涤几次,得到半芳香族尼龙盐 (6T) 27.13Kg,产率 96.1%,半芳香族尼龙盐 (6T) 的熔点为 287°C。

[0022] 实施例 4

[0023] 将 14.12Kg 对苯二甲酸 (85mol)、2.49Kg 间苯二甲酸 (15mol) 与 40Kg 二甲基甲酰胺混合均匀,边搅拌边加热到 120℃,形成了 A 溶液;再将 17.23Kg 癸二胺 (100mol) 与 20Kg 二甲基甲酰胺混合均匀,边搅拌边加热到 80℃,制成 B 溶液;将 A 溶液和 B 溶液混合均匀,加热到 120℃,同时不断搅拌,使其反应充分;离心分离后,将得到的沉淀物先用二甲基甲酰胺洗涤后再用去离子水洗涤几次,得到半芳香族尼龙盐 10T/10I(摩尔比 85%/15%)32.32Kg,产率 95.5%,半芳香族尼龙盐 10T/10I(摩尔比 85%/15%)的熔点为 245℃。

[0024] 实施例 5

[0025] 将 16.61Kg 对苯二甲酸 (100mol) 与 40Kg 二甲基甲酰胺混合均匀,边搅拌边加热到 120℃,形成了 A 溶液;再将 14.65Kg 癸二胺 (85mol)、2.58Kg 2-甲基-1,8-辛二胺 (15mol) 与 20Kg 二甲基甲酰胺混合均匀,边搅拌边加热到 80℃,制成 B 溶液;将 A 溶液和 B 溶液混合均匀,加热到 120℃,同时不断搅拌,使其反应充分;离心分离后,将得到的沉淀物先用二甲基甲酰胺洗涤后再用去离子水洗涤几次,得到半芳香族尼龙盐 10T/M-9T(摩尔比 85%/15%)32.55Kg,产率 96.2%,半芳香族尼龙盐 10T/M-9T(摩尔比 85%/15%)的熔点为 241℃。

[0026] 实施例 6

[0027] 将 16.61Kg 对苯二甲酸 (100mol) 与 40Kg 二甲基甲酰胺混合均匀,边搅拌边加热到 110℃,形成了 A 溶液;再将 8.13Kg 己二胺 (70mol)、3.49Kg 2-甲基-1,5-戊二胺 (30mol) 与 20Kg 二甲基甲酰胺混合均匀,边搅拌边加热到 80℃,制成 B 溶液;将 A 溶液和 B 溶液混合均匀,加热到 110℃,同时不断搅拌,使其反应充分;离心分离后,将得到的沉淀物先用二甲基甲酰胺洗涤后再用去离子水洗涤几次,得到半芳香族尼龙盐 6T/M-5T(摩尔比 70%/30%)27.02Kg,产率 95.7%,半芳香族尼龙盐 6T/M-5T(摩尔比 70%/30%)的熔点为 256℃。

[0028] 实施例 7

[0029] 将 16.61Kg 对苯二甲酸 (100mol) 与 40KgN-甲基吡咯烷酮混合均匀,边搅拌边加热到 140℃,形成了 A 溶液;再将 17.23Kg 癸二胺 (100mol) 与 20KgN-甲基吡咯烷酮混合均匀,边搅拌边加热到 80℃,制成 B 溶液;将 A 溶液和 B 溶液混合均匀,加热到 140℃,同时不断搅拌,使其反应充分;离心分离后,将得到的沉淀物先用 N-甲基吡咯烷酮洗涤后再用去离子水洗涤几次,得到半芳香族尼龙盐 (10T)33.03Kg,产率 97.6%,半芳香族尼龙盐 (10T)的熔点为 260℃。