

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07C211/09

C07C 53/00 C08J 11/14

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01129547.3

[43]公开日 2001年12月5日

[11]公开号 CN 1324789A

[22]申请日 2001.6.26 [21]申请号 01129547.3
[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022 吉林省长春市人民大街159号
[72]发明人 丁孟贤 高连勋 张劲

[74]专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 曹桂珍

权利要求书1页 说明书2页 附图页数0页

[54]发明名称 聚酰亚胺的水解回收方法

[57]摘要

本发明属于聚酰亚胺的水解回收方法。将聚酰亚胺废料用碱的水溶液在加热下水解,回收不溶于水的二胺,粗二胺经水洗,重结晶或升华提纯,得到单体级纯度的回收二胺;滤液经酸化,回收四酸,四酸经水洗去盐后,以加热或与醋酐共热就可以得到单体级纯度的二酐。对单体级二酐和二胺的回收率在80%以上。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种聚酰亚胺的水解回收方法，其特征在于对聚酰亚胺薄膜、纤维或粒状塑料，用浓度 10—30% 的碱水溶液，其用量为聚酰亚胺的 6—10 当量，在 100—150℃ 下加热水解 8—15 小时，回收不溶于水的二胺，用水洗涤，在真空烘箱中 70℃ 烘干、升华或用乙醇重结晶，得到单体级纯度的回收二胺；二胺的滤液用硫酸酸化至 pH 值为 2 后，滤出粗四酸，在 50% 的硫酸中加热半小时，冷却至室温，用冷的去离子水洗涤、烘干、升华提纯，得四酸；再经升华或再与等重量醋酐共热半小时，冷却至室温，过滤，烘干，得单体级二酐。

2. 如权利要求 1 所述的聚酰亚胺的水解回收方法，其特征在于所述碱水溶液，采用的碱有氢氧化钠，氢氧化钾，氢氧化铵。

说明书

聚酰亚胺的水解回收方法

本发明属于聚酰亚胺的水解回收方法。

聚酰亚胺由于具有很高的热稳定性，同时又综合了优良的机械性能、电绝缘性能、耐辐射性和尺寸稳定性等，作为绝缘材料，工程塑料等在各方面的应用正不断扩大。聚酰亚胺由于品种繁多，可以根据不同的要求使其具有耐有机溶剂或能够溶于一些有机溶剂，以便于加工。

本发明的目的是提供一种聚酰亚胺的水解回收方法。将聚酰亚胺废料用碱的水溶液在加热下水解，回收不溶于水的二胺，粗二胺经水洗，重结晶或升华提纯，得到单体级纯度的回收二胺；滤液经酸化，回收四酸，四酸经水洗去盐后，以加热或与醋酐共热就可以得到单体级纯度的二酐。

聚酰亚胺耐稀酸，但能与浓硫酸或浓硝酸反应，聚酰亚胺由于结构的不同对于水解的稳定性也不同，例如，有的聚酰亚胺品种可以经得起数千次消毒。但通常对碱性水解的稳定性较差。本发明正是利用聚酰亚胺的这个性能对聚酰亚胺废料进行碱性水解，回收二酐和二酸单体。

本发明对聚酰亚胺薄膜、纤维或粒状塑料，用浓度 10—30% 的碱水溶液，采用的碱有氢氧化钠，氢氧化钾，氢氧化铵。其用量为聚酰亚胺的 6—10 当量，在 100—150℃ 下加热水解 8—15 小时，回收不溶于水的二胺，用水洗涤，在真空烘箱中 70℃ 烘干、升华或用乙醇重结晶，得到单体级纯度的回收二胺；二胺的滤液用硫酸酸化至 pH 值为 2 后，滤出粗四酸，在 50% 的硫酸中加热半小时，冷却至室温，用冷的去离子水洗涤、烘干、升华提纯，得四酸；再经升华或再与等重量醋酐共热半小时，冷却至室温，过滤，烘干，得单体级二酐。

本发明对单体级二酐和二胺的回收率在 80% 以上。

本发明提供的实施例如下：

实施例 1.

将由均苯二酐与 4,4'-二苯醚二胺得到的聚酰亚胺薄膜 382 克与 320 克氢氧化钠及 2 升水在搅拌中加热回流 8 小时，滤出不溶的 4,4'-二苯醚二胺，用水洗涤 3 次，在真空烘箱中 70℃ 烘干，升华得到白色结晶的单体级 4,4'-二苯醚二胺 155 克，收率为 85%。

滤液用硫酸酸化至 pH 值为 2，冷却至室温，过滤，滤饼在 50% 的硫酸中加热半小时，冷却至室温，用冷的去离子水洗涤 2 次，100℃ 烘干，升华提纯，得白色结晶单体级均苯二酐 159 克，收率 80%。

实施例 2.

将 574 克由三苯二酐二酐与 4, 4' -二苯甲烷二胺得到的聚酰亚胺塑料粉碎成直径为 2mm 左右的粒子，与 400 克氢氧化钾及 3600 升水在 150℃、0.5Mpa 下加热搅拌 8 小时，冷却后过滤，将滤饼在真空烘箱中 70℃ 烘干，用 10 倍重量的乙醇溶解，滤去不溶物，将滤液浓缩至一半体积，冷却，得到 4, 4' -二苯甲烷二胺结晶，用冷水洗涤 3 次，再在乙醇中重结晶提纯，得单体级 4, 4' -二苯甲烷二胺 149 克，收率 80%。粗二胺的滤液用硫酸酸化至 pH 值为 2，冷却至室温，过滤，滤饼在 50% 的硫酸中加热搅拌半小时，冷却至室温，用去离子水洗涤 6 次，100℃ 烘干，将得到的三苯二酐四酸再与等重量的醋酐共热半小时，冷却至室温，过滤，真空下 200℃ 烘干，得单体级三苯二酐二酐 349 克，收率 90%。

实施例 3.

将由二苯酐二酐与 4, 4' -二苯酐二胺得到的聚酰亚胺薄膜 474 克，在 1400 克的 25% 氨水中，在热压釜中 120℃ 加热 15 小时，冷却后滤出粗 4, 4' -二苯酐二胺，处理如实施例 1，得单体级 4, 4' -二苯酐二胺 146 克，收率 80%。粗二胺的滤液处理方法如实施例 2，回收单体级二苯酐二酐 245 克，收率 85%。

实施例 4.

将由六氟二酐与 3, 3' -联苯胺得到的聚酰亚胺薄膜 620 克在 480 克氢氧化钠和 4500 升水中 150℃ 加热 10 小时，冷却后滤出粗 3, 3' -联苯胺 170 克，处理如实施例 2，得单体级 3, 3' -联苯胺，收率 85%。粗二胺的滤液处理方法如实施例 2，回收单体级六氟二酐 344 克，收率 82%。

实施例 5

将由二苯酐二酐和间苯二胺及 15% 玻璃纤维所制得的聚酰亚胺复合材料破碎成 5×5mm 粒子 453 克，在溶有 240 克氢氧化钠的 2 升水中加热回流 15 小时，冷却后将固体滤出，真空 60℃ 干燥，再用稀盐酸溶解，滤出玻璃纤维，将滤液用氢氧化钠碱化至 pH 为 12，滤出析出的间苯二胺，用冷水洗涤 2 次，真空下 60℃ 干燥后蒸馏提纯，得回收间苯二胺 92 克，收率 80%。将水解后的滤液按实施例 2 处理得回收二苯酐二酐 250 克，收率 85%。