

РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ

(19) **BG**

(11) **64421 B1**
7(51) C 08 G 69/04
C 08 L 77/00



ОПИСАНИЕ КЪМ ПАТЕНТ

ЗА

ИЗОБРЕТЕНИЕ

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

- (21) Регистров № 104695
(22) Заявено на 17.08.2000
(24) Начало на действие
на патента от: 26.02.1999

Приоритетни данни

(31) 19808489.7 (32) 27.02.1998 (33) DE

- (41) Публикувана заявка в
бюлетин № 4 на 30.04.2001
(45) Отпечатано на 31.01.2005
(46) Публикувано в бюлетин № 1
на 31.01.2005
(56) Информационни източници:
DE 4321683; US 3729527;
EP 0374988

(62) Разделена заявка от рег. №

(73) Патентоприитежател(и):
**BASF AKTIENGESELLSCHAFT, LUDWIGS-
HAFEN (DE)**

(72) Изобретател(и):
**Ralf Mohrschladt
Schwetzingen
Martin Weber
Maikammer
Volker Hildebrandt
Mannheim (DE)**

(74) Представител по индустриална
собственост:
**Правда Георгиева Бойкова, 1408 София,
ул. "Димитър Манов" 20**

(86) № и дата на PCT заявка:
PCT/EP1999/001257, 26.02.1999

(87) № и дата на PCT публикация:
WO1999/043733, 02.09.1999

**(54) МЕТОД ЗА ПОЛУЧАВАНЕ НА ПОЛИМЕРНИ СМЕСИ ОТ АМИНОНИТРИЛИ И ТЕРМО-
ПЛАСТИЧНИ ПОЛИМЕРИ**

(57) По метода най-малко един аминотририл взаимодейства с вода в присъствие на термопластични полимери и в даден случай други полиамидобразуващи мономери. В първия стадий най-малко един аминотририл взаимодейства с вода при температура от 90 до 400°C и налягане от 0,1 до 35 . 10⁶ Pa до получаване на реакционна смес. Във втория стадий се осъществява взаимодействие в реакционната смес при температура от 150 до 400°C и налягане, по-ниско от това в първия стадий. Температурата и налягането се избират така, че да се получи първа газова и първа течна или първа твърда фаза или смес от първа твърда и първа течна фаза. Първата газова фаза се отделя от първата течна фаза или първата твърда фаза или сместа от първа течна и първа твърда фаза. В третия стадий се смесват първата течна или първата твърда фаза или сместа от тях с газова или течна фаза, съдържаща вода, която може да съдържа термопластични полимери и в даден случай други полиамидобразуващи мономери, при температура от 150 до 370°C и налягане от 0,1 до 30 . 10⁶ Pa, при което се получава полимерна смес. В един или в повече от етапите се прибавят термопластични полимери и в даден случай - други полиамидобразуващи мономери.

6 претенции

BG 64421 B1

(54) МЕТОД ЗА ПОЛУЧАВАНЕ НА ПОЛИМЕРНИ СМЕСИ ОТ АМИНОНИТРИЛИ И ТЕРМОПЛАСТИЧНИ ПОЛИМЕРИ

Област на техниката

Изобретението се отнася до нов метод за получаване на полимерни смеси, при който взаимодействат аминотририли в присъствието на вода, термопластични полиамиди и в даден случай други полиамидобразуващи мономери.

Предшестващо състояние на техниката

Пластмаси, състоящи от един полимер, имат недостатъци, които ограничават възможностите за приложението им. Чрез получаване на полимерни смеси могат да се комбинират различните свойства на компонентите на сместа и така да се подобри профила от свойствата на пластмасата. По тази причина се произвеждат например смеси от полиамиди и аморфни пластмаси като полиариленсулфони или полиетеримиди.

Полиамидите могат да бъдат получавани по различни методи. Един от най-важните методи за получаване на полиамиди е полимеризацията на лактам с хидролитично отваряне на пръстена. Един вариант на този метод, който може да се прилага промишлено, е например описаният в DE-A-43 21 683.

Получаването на полиамиди от аминотририли представлява алтернативен метод и дава възможност за използването на други суровини. Така например DE-A 19709 390, по-ранен документ, който не е бил публикуван към приоритетната дата на настоящото изобретение, описва непрекъснат и периодичен метод за получаване на полиамиди от аминотририли и вода при повишена температура и повишено налягане.

За получаването на полиамидни смеси, в US 3 729 527 се описва между другото полимеризация на ϵ -капролактam в присъствие на полиариленсулфон. DE-A 41 02 996 предлага подобен метод за получаване на полимерни смеси чрез полимеризация на лактами в присъствие на аморфни полимери като полисулфони, полифениленетери, полиетеримиди, полиамидимиди или стиренови кополимери. Полимеризацията се иницира със силни основи.

Когато компонентите на полимерната смес се смесват в стопено състояние, например в екструдер, обикновено се добавя средство за подобряване на съвместимостта им. Съгласно EP-A 0 374 988, McGrath et al., Polym. Prepr. 14, 1032 (1973) или Corning et al., Macromol. Chem. Macromol. Symp. 75, 159 (1993) като средства за подобряване на съвместимостта се използват съполимер на полиамиди и полиариленетерсулфони, които се получават чрез разтваряне на полиариленетерсулфони в стопен лактам и полимеризация на лактама в присъствие на силна база и при отсъствие на вода.

Изследвания върху анионната полимеризация на лактами в присъствие на полиетеримиди или полисулфони в екструдер, са извършени например от Van Buskirk et al., Polym Prepr. 29 (1), 557 (1988).

Всички посочени по-горе методи използват лактами или полиамиди, получени от лактами за получаването на смеси от полиамиди и термопластични полимери.

Посочените методи имат този недостатък, че полимерните вериги на термопластичните полимери се разрушават от действието на анионите, които присъстват в реакционната смес. Освен това, анионната полимеризация изисква специални технически мерки за контролиране на степента на полимеризация, тъй като реакцията протича обикновено много бързо и вискозитетът се повишава значително за кратко време. Вследствие на това е много трудно или е невъзможно получаването на продукти с желана точно определена структура, т.е. с определена дължина на веригата или вискозитет. Продуктите съдържат и остатъци от катализатор и разпадни или странични продукти, които често е невъзможно да бъдат отстранени. Ако полимеризацията се провежда в екструдер, често е невъзможно да се постигне пълна конверсия и крайният продукт съдържа остатъци от мономери. В много случаи се получава само тъмен, например кафяв продукт.

Schnablegger et al., Acta Polym. 46, 307 (1995) описва реакция на ϵ -капролактam с полиариленетерсулфон, който съдържа аминокфенилови крайни групи. Аминогрупите реагират с ϵ -капролактама с отваряне на пръстена и така иницират полимеризацията. Реакцията се провежда в отсъствие на вода и като катализатор може да се използва фосфорна киселина. Недостатък на този метод е това, че полиарилене-

терсулфони с две аминифенилови групи на полимерна верига е трудно да бъдат получени достатъчно чисти.

Техническа същност на изобретението

Проблемът, който трябва да се реши с настоящото изобретение, е създаване на подобрен метод за получаване на състави на базата на различни термопластични пластмаси и полиамиди (полимерни смеси), в които да бъдат избегнати недостатъците на известните методи.

Проблемът се решава чрез метод съгласно изобретението, по-специално непрекъснат метод за получаване на полиамиди чрез взаимодействие на най-малко един аминонитрил с вода в присъствие на термопластични полимери и в даден случай други полиамидобразуващи мономери, който включва следните стадии:

(1) взаимодействие на най-малко един аминонитрил с вода при температура от 90 до 400°C и налягане от 0,1 до 35 x 10⁶ Pa, за предпочитане в присъствие на Брьонстед-киселина като катализатор, избрана от β-зеолитен, силикатен или титановодиксиден катализатор, включващ от 70 до 100% тегл. анатаз и от 0 до 30% тегл. рутил, при което до 40% тегл. от титановия диоксид могат да бъдат заместени с волфрамов оксид за получаване на реакционна смес,

(2) взаимодействие в реакционната смес при температура от 150 до 400°C и налягане, по-ниско от налягането в първия стадий, което може да се проведе в присъствие на Брьонстед-киселина като катализатор, избрана от групата: β-зеолитен, силикатен или титановодиксиден катализатор, включващ 70 до 100% тегл. анатаз и от 0 до 30% тегл. рутил, при което до 40% тегл. от титановия диоксид могат да бъдат заместени с волфрамов оксид, като температурата и налягането се избират така, че да се получи първа газова фаза и първа течна или първа твърда фаза или смес от първа твърда и първа течна фаза и първата газова фаза се отделя от първата течна фаза или първата твърда фаза или сместа от първа течна и първа твърда фаза, и

(3) смесване на първата течна фаза или първата твърда фаза или сместа от първата течна и първата твърда фаза с течна фаза, съдържаща вода, която течна фаза може да съдържа посочените по-горе катализатори, при температура от 150 до 370°C и налягане от 0,1 до 30 x 10⁶ Pa, за получаване на полимерна смес, при

което при един или повече от стадите се добавят термопластичните полимери и в даден случай други полиамидобразуващи мономери.

За предпочитане е описаният метод да включва допълнително следния стадий:

(4) посткондензация на полимерната смес при температура от 200 до 350°C и налягане, по-ниско от налягането в стадий 3, при което температурата и налягането се избират така, че да се получи втора, включваща вода и амоняк газова фаза и втора течна или втора твърда фаза, или смес от втората течна и втората твърда фаза, всяка от които съдържа полимерна смес.

Проблемът се решава също така с метод, за предпочитане непрекъснат, за получаване на полимерна смес чрез взаимодействие на най-малко един аминонитрил в присъствие на термопластични полимери и в даден случай други полиамидобразуващи мономери, който включва следните стадии:

(1) взаимодействие на най-малко един аминонитрил с вода при температура от 90 до 400°C и налягане от 0,1 до 35 x 10⁶ Pa, за предпочитане в присъствие на катализатор Брьонстед-киселина, избрана от групата: β-зеолитен, силикатен или титановодиксиден катализатор, който се състои в тегл. % от 70 до 100 анатаз и 0 до 30 рутил, при което до 40% тегл. от титановия диоксид могат да бъдат заместени с волфрамов оксид, при което се получава реакционна смес,

(2) по-нататъшно взаимодействие в реакционната смес при температура от 150 до 400°C и налягане по-ниско от налягането в първия стадий, което може да се осъществи в присъствие на катализатор Брьонстед-киселина, избрана от групата: β-зеолитен, силикатен катализатор или титановодиксиден катализатор, който се състои в тегл. % от 70 до 100 анатаз и 0 до 30 рутил, при което до 40% тегл. от титановия диоксид могат да бъдат заместени с волфрамов оксид, при което температурата и налягането се избират така, че да се получи първа газова фаза и първа течна фаза или първа твърда фаза или смес от първа твърда и първа течна фаза и първата газова фаза се отстранява от първата течна или първата твърда фаза или сместа от първата течна и първа твърда фаза, и

(3) посткондензация на първата течна фаза или първата твърда фаза или сместа от първа течна и първа твърда фаза, която може да се осъществи в присъствие на катализатор Брьонстед-киселина, избрана от групата: β-зеолитен, силика-

тен катализатор или титановодioxidен катализатор, който се състои от 70 до 100 тегл. % анатаз и 0 до 30 тегл. % рутил, при което до 40 тегл. % от титановия диоксид могат да бъдат заместени с волфрамов оксид, при температура от 200 до 350°C и налягане по-ниско от налягането в стадий 2, температурата и налягането се избират така, че да се получи втора, съдържаща вода и амониак газова фаза и втора течна или втора твърда фаза или смес от втората течна и втората твърда фаза, всяка от които съдържа полимерната смес, при което при един или повече от стадияте се добавят термопластични полимери и в даден случай други полиамидобразуващи мономери.

Съгласно настоящото изобретение, използваните изходни продукти са аминонитрили, вода, термопластични полимери и в даден случай други полиамидобразуващи мономери. Както използването на аминонитрили като изходни вещества за получаването на полиамиди, така изобретението има и това предимство, че полимерните смеси се получават не след получаването на полиамидина, а в хода на реакцията на аминонитрилите, което създава възможност за икономически изгодно производство на фино диспергирани смеси с подобрени технологични качества.

Термопластичният полимер се прибавя за предпочитане в стадий 3 и/или 4. За предпочитане е да не присъстват други мономери.

Базовият предшестваш метод за получаване на чист полиамид е описан в по-ранния DE-A-197 09 390, непубликуван до приоритетната дата на настоящето изобретение.

Аминонитрилите в сместа могат да бъдат по принцип всички аминонитрили, т.е. съединения, които съдържат най-малко една аминогрупа и най-малко една нитрилна група. Между тях се предпочитат ω -аминонитрили, при което между последните се предпочитат ω -аминоалкилнитрили с 4 до 12 въглеродни атома и по-специално с 4 до 9 въглеродни атома в алкиленовата верига, или аминоалкиларилнитрили с 8 до 13 въглеродни атома, при това се предпочитат такива, които съдържат между ароматния цикъл и амино- и нитрилната група, алкиленова група с най-малко един въглероден атом. От аминоалкиларилнитрилите особено предпочитани са тези, в които амино- и нитрилната група са 1,4-позиции една спрямо друга.

Като ω -аминоалкилнитрил се предпочитат линейни ω -аминоалкилнитрили, при това се предпочитат такива, в които алкиленовата вери-

га (-CH₂-) е с 4 до 12 въглеродни атома, по-специално 4 до 9 въглеродни атома, като 6-амино-1-цианопентан (6-аминокапронитрил), 7-амино-1-цианохексан, 8-амино-1-цианохептан, 9-амино-1-цианооктан, 10-амино-1-цианононан, специално предпочитан е 6-аминокапронитрил.

6-аминокапронитрилът се получава обикновено чрез хидриране на адипонитрил по познат начин, например описаните в DE-A 836 938, DE-A 848 654 и US 5 151 543.

Могат да се използват в реакцията и смеси от повече аминонитрили или смеси от аминонитрил с други съмомери, като капролактама или дефинираната по-долу смес.

Полиамидобразуващи мономери. Други подходящи полиамидобразуващи мономери са например дикарбоксилни киселини, като мастни дикарбоксилни киселини с 6 до 12 въглеродни атома, по-специално 6 до 10, например адипинова, пимелинова, коркова, азелаинова или себацинова киселина, както и терефталова и изофталова киселина, диамини като C₄-C₁₂-алкилдиамин, по-специално с 4 до 8 въглеродни атома като хексаметилендиамин, тетраметилендиамин или октаметилендиамин, освен това *m*-ксилилендиамин, бис-(4-аминофенил)метан, 2,2-бис(4-аминофенил)пропан или бис(аминоциклохексил)-метан и също така смеси от дикарбоксилни киселини и диамини, всяка от тях участваща в произволна комбинация, но за предпочитане в еквивалентно съотношение една към друга, като например хексаметилендиамониев адипат, хексаметилендиамониев терефталат или тетраметилендиамониев адипат, за предпочитане хексаметилендиамониев адипат и хексаметилендиамониев терефталат.

Особено промишлено значение имат поликапролактама и полиамидите, получени от капролактама, хексаметилендиамин, както и адипинова киселина, изофталова киселина и/или терефталова киселина. При едно предпочитано изпълнение на метода съгласно изобретението се използва ϵ -капролактама и хексаметилендиамониев адипат (АН-сол).

При едно предпочитано изпълнение на метода, по-специално когато се цели получаването на съполиамиди или полиамид с разклонена или удължена верига, във взаимодействието се използва вместо чист 6-аминокапронитрил, следната смес:

от 50 до 99,99 за предпочитане 80 до 90% тегл. 6-аминокапронитрил,

от 0,01 до 50, за предпочитане от 1 до 30% тегл. най-малко една дикарбоксилна киселина, избрана от групата, състояща се от алифатни C_4 - C_{10} - α,ω -дикарбоксилни киселини, ароматни C_8 - C_{12} -дикарбоксилни киселини и C_5 - C_8 -цикло-
5 алкандикарбоксилни киселини,

от 0 до 50, за предпочитане 0,1 до 30% тегл. един α,ω -диамин с 4 до 10 въглеродни атома,

от 0 до 50, за предпочитане от 0 до 30% тегл. един α,ω - C_2 - C_{12} -динитрил, както и

от 0 до 50, за предпочитане от 0 до 30% тегл. една α,ω - C_5 - C_{12} -аминокиселина или съответния лактам,

от 0 до 10% тегл. най-малко една неорганична киселина или нейна сол, при което сумата от количествата на компонентите представлява 100 %. Подходящите дикарбоксилни киселини включват алифатни C_4 - C_{10} - α,ω -дикарбоксилни киселини като янтарна, глутарова, адипинова, пимелинова, коркова, азелаинова, себацинова киселина, за предпочитане адипинова киселина и себацинова киселина, по-специално адипинова киселина, и ароматни C_8 - C_{12} -дикарбоксилни киселини като терефталова киселина и също така C_5 - C_8 -циклоалкандикарбоксилни киселини като циклохександикарбоксилна киселина.

Подходящите α,ω -диаминами с 4 до 10 въглеродни атома включват тетраметилендиамин, пентаметилендиамин, хексаметилендиамин, хептаметилендиамин, октаметилендиамин, нонаметилендиамин и декаметилендиамин, за предпочитане хексаметилендиамин.

Възможно е използването на соли на посочените дикарбоксилни киселини и диаминами, по-специално сол на адипиновата киселина и хексаметилендиамин, т.н. АН-сол.

Като α,ω - C_2 - C_{12} -динитрил се използва алифатен динитрил като 1,4-дицианобутан (адипонитрил), 1,5-дицианопентан, 1,6-дицианохексан, 1,7-дицианохептан, 1,8-дицианооктан, 1,9-дицианононан, 1,10-дицианодекан, особено предпочитан е адипонитрил.

При желание могат да бъдат използвани диаминами, динитрили и аминонитрили, производни на алкилени с разклонена верига или на арилени или алкиларилени.

Използваната α,ω - C_5 - C_{12} -аминокиселина може да бъде 5-аминопентанова киселина, 6-аминохексанова киселина, 7-аминохептанова киселина, 8-аминооктанова киселина, 9-аминононанова киселина, 10-аминодеканова киселина,

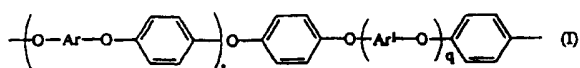
11-аминоундеканова киселина или 12-аминододеканова киселина, за предпочитане 6-аминохексанова киселина.

Посочените съединения могат също така да бъдат използвани под формата на смеси.

Термопластични полимери. Подходящи термопластични полимери са всички полимери, които се разтварят в аминонитрили, в техни смеси с други полиамидобразуващи мономери или в техни реакционни смеси и не пречат на тяхната полимеризация. Под разтваряне, съгласно изобретението, се разбира получаване на стопилка, която изглежда прозрачна за наблюдателя, т.е. термопластичните полимери А могат да бъдат физически разтворени или са във фино диспергирана форма.

Подходящите аморфни полимери включват полиариленови етери, като полиариленетерсулфони или полифениленетери, полиетеримиди, полиамидоимиди, полистиренови и стиренови съполимери, като стирен/акрилонитрилов съполимери, стирен/диенови съполимери, еластомерни присадени съполимери на базата на диенови или акрилатен каучук, като т.н. ABS (акрилонитрил/бутадиен/стирен), ASA (акрилонитрил/стирен/акрилат), или AES (акрилонитрил/етилен/стирен) или други етиленови съполимери. Също така могат да бъдат разтворени и смеси от различни полимери А.

Специално подходящи са полиариленетери с обща формула

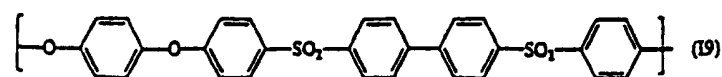
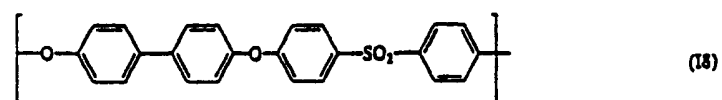
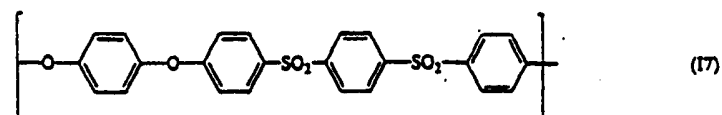
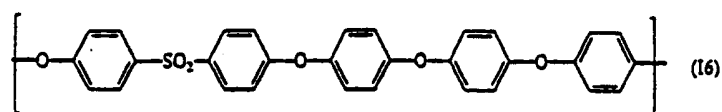
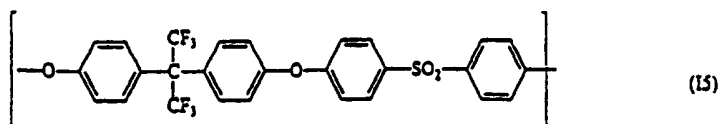
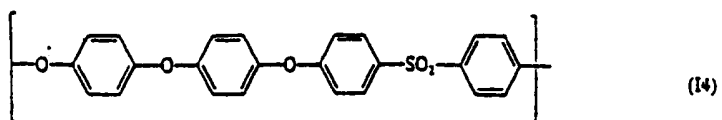
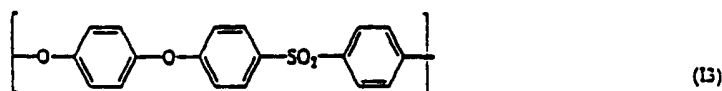
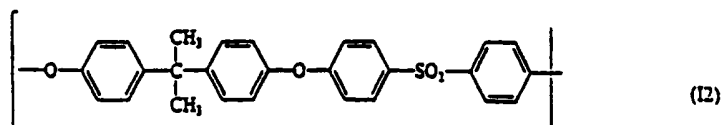


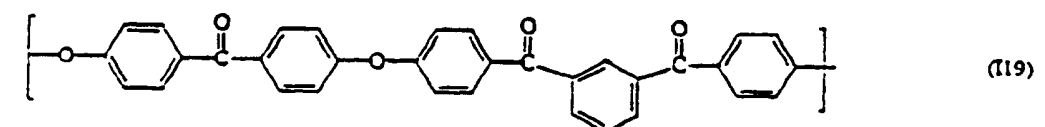
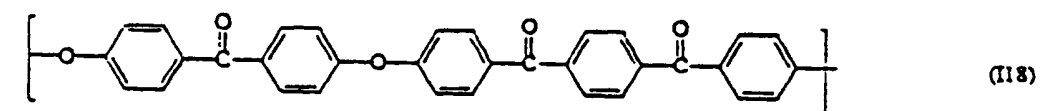
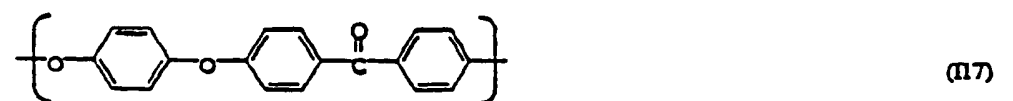
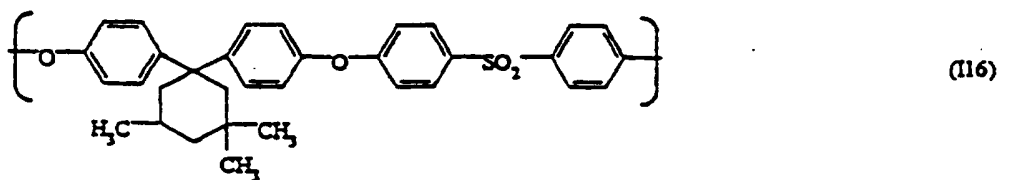
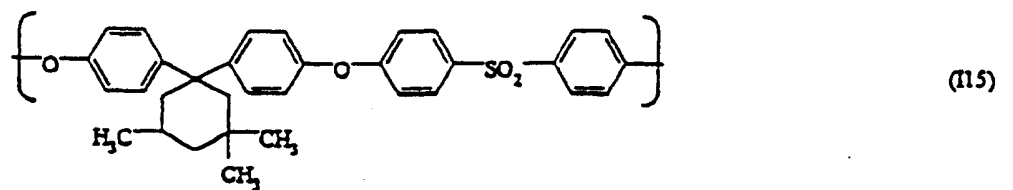
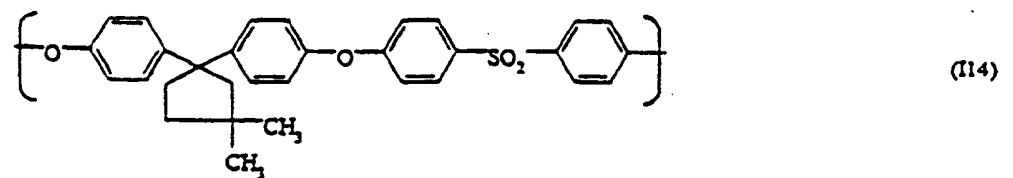
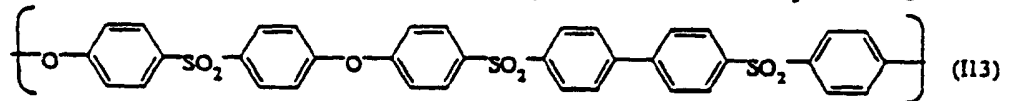
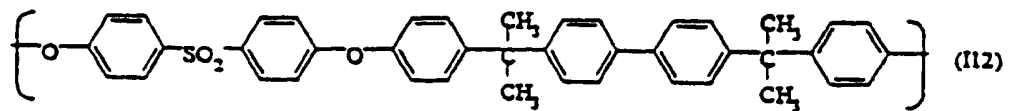
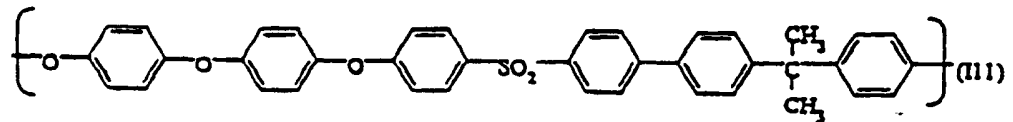
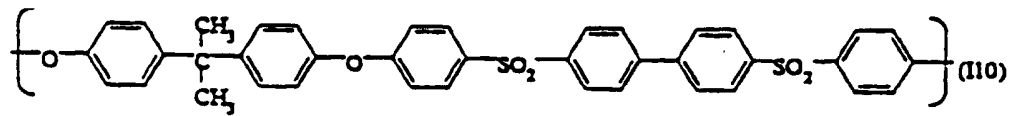
в която t и q могат да означават поотделно 0, 1, 2 или 3. T , Q и Z независимо един от друг могат да бъдат еднакви или различни. Те могат да представляват директна връзка или група, избрана от $-\text{O}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{S}-$, $\text{C}=\text{O}$, $-\text{N}=\text{N}-$ и $\text{S}=\text{O}$. Освен това, T , Q и Z могат да бъдат група с обща формула $-\text{R}^a\text{C}=\text{CR}^b-$ или $-\text{CR}^c\text{R}^d-$, където R^a и R^b поотделно означават водород или C_1 до C_{10} -алкил, R^c и R^d означават поотделно водород, C_1 до C_{10} -алкил, като метил, етил, n -пропил, i -пропил, t -бутил, n -хексил, C_1 до C_{10} -алкокси- като метокси-, етокси-, n -пропокси-, i -пропокси-, t -бутокси-група или C_6 до C_{18} -арил като фенил или нафтил. R^c и R^d могат да образуват заедно с въглеродния атом, към който са свързани, циклолакилов радикал с 4 до 7 въглеродни атома, за предпочитане циклопентил или циклохексил.

Циклоалкилт може да бъде незаместен или заместен с една или повече, за предпочитане две или три C_1 до C_6 -алкилови групи, за предпочитане - метил. От полиариленетерите се предпочитат тези, в които T, Q и Z означават всеки $-SO_2-$, $C=O$, химическа връзка или група с формула $-CR^oR^d$. Предпочитаните радикали R^o и R^d са водород и метил. От заместителите T, Q и Z най-малко един означава $-SO_2-$ или $C=O$. Когато двете числа t и q са 0, тогава Z е или $-SO_2-$ или $C=O$, за предпочитане $-SO_2-$. Ar и Ar¹ са всеки поотделно C_6 - C_{18} -арил, като 1,5-нафтил, 1,6-нафтил, 2,7-нафтил, 1,5-антрил, 9,10-антрил, 2,6-антрил, 2,7-антрил

или бифенил, по-специално фенил. Тези арилни групи са предимно незаместени. Въпреки това, те могат да съдържат един или повече, примерно два заместителя. Като заместители се имат пред вид C_1 - до C_{10} -алкил, като метил, етил, n-пропил, i-пропил, t-бутил, n-хексил, C_6 - до C_{18} -арил, като фенил или нафтил, C_1 - до C_{10} -алкоксигрупа, като метокси, етокси, n-пропокси, i-пропокси, n-бутокси и халогенен атом. Предпочитани заместители са метил, фенил, метокси и хлор.

По-долу са представени някои подходящи единици на периодичност.





Особено предпочитани са полиариленетерите с единици на периодичност (11), (12) или (18). Те включват, например, полиариленетери с от 0 до 100 молни % единици на периодичност (11) и от 0 до 100 молни % единици (12).

Полиариленетерите могат също така да бъдат съполимери или блоксъполимери, в които има полиариленетерни сегменти и сегменти от други термопластични полимери, като полиестери, ароматни поликарбонати, полиестеркарбонати, полисилоксани, полиимиди или полиетеримиди. Средното молекулно тегло на блока, респ. присадката в съполимерите, е в границите от 1 00 до 30 000 g/mol. Блоковете с различна структура могат да бъдат свързани в определен ред или произволно. Количеството на полиариленетерите в съполимерите или блоксъполимерите е обикновено най-малко 10% тегл. и може да достигне и до 97% тегл. Предпочитат се съполимери или блоксъполимери, съдържащи до 90% тегл. полиариленетери. Специално се предпочитат съполимери или блоксъполимери, съдържащи от 20 до 80% тегл. полиариленетери.

Други подходящи полиариленетери са тези, които са модифицирани с мономери, съдържащи киселинна или анхидридна група. Такива полиариленетери могат да бъдат получени, например, като се излезе от съответните мономери, съдържащи киселинна и/или анхидридна групи. Те могат също така да бъдат получени чрез присаждане на тези мономери към полиариленетерната верига. Подходящи киселинни групи са карбоксилна, сулфонова и фосфонова киселинна група. Особено се предпочитат полиариленетерсулфони, в които киселинните групи са последователно или произволно разпределени по полимерната верига, при което киселинните групи могат да бъдат свързани например към арилените радикали или към алкиленовите междинни радикали. Например, подходящи са полиариленетерсулфони, които са модифицирани с фумарова киселина, малеинова киселина, малеинов анхидрид и специално предпочитана 4,4'-дихидроксивалерианова киселина. Примери за такива полиариленетерсулфони са дадени например, в EP-A-0 185 237.

Също така могат да се използват смеси от два или повече полиариленетерсулфони.

Обикновено полиариленетерите имат средно молекулно тегло M_n от 5000 до 60 000 g/mol и относителен вискозитет от 0,20 до 0,95 dl/g. В зависимост от разтворимостта на полиарилене-

терите, относителния вискозитет се измерва или в 1 тегл. %-ен разтвор на N-метилпирилодон в смес от фенол и дихлорбензен или в 96%-на сярна киселина, при всеки случай при 20°C, респ. 25°C.

Полиариленетерите с единица на периодичност 1 са познати *per se* и могат да бъдат получени по познати методи.

Те се получават, например, чрез кондензация на ароматни бис-халогенови съединения и двойни соли на ароматни бис-феноли с алкални метали. Те могат, например, да бъдат получени също така, чрез автокондензация на соли на ароматни халофеноли с алкални метали, в присъствие на катализатор. Полиариленетери, които съдържат карбонилна функционална група могат да се получат чрез електрофилна (Фридел-Крафтс) поликондензация. По метода на електрофилната поликондензация карбонилните мостове се образуват или чрез взаимодействие на дикарбонилхлориди на фосген с ароматни съединения, съдържащи два водородни атома, които могат да бъдат заместени електрофилно, или чрез автополикондензация на ароматен карбонилхлорид, който съдържа и киселинен хлор и водороден атом, който може да бъде заместен.

Предпочитани технологични условия за синтез на полиариленетери са описани, например в EP-A-0113112 и EP-A-0 135 130. Особено подходящо е взаимодействието на мономери в апротни разтворители, по-специално N-метилпирилодон, в присъствие на безводен алкален карбонат, по-специално калиев карбонат. Също така, в много случаи, изгодно се оказва взаимодействието на мономери в стопилка.

Полиариленетерите с обща формула 1 могат да имат крайни групи, например, хидроксилна, хлорна, алкоксигрупи, за предпочитане метокси или феноксигрупа, аминогрупа или анхидридна група или едновременно комбинация от посочените крайни групи.

Термопластичните полимери А могат да бъдат съединения на базата на заместени, по-специално - дизаместени, полифениленетери, при което етерният кислород на едната единица на периодичност е свързан към бензолното ядро на съседната единица. Предпочита се използването на полифениленетери, заместени на 2-о и/или 6-о място спрямо кислородния атом. Примери за заместители са халоген, като хлор или бром, висши алкилни радикали с до 20 въглеродни атома, като лаурил или стеарил, както и нисши алкил-

ни радикали с 1 до 4 въглеродни атома, които не съдържат третичен водороден атом на α -място, т.е. метил, етил, пропил или бутил. Алкиловите радикали могат от своя страна да бъдат заместени с един или повече заместителя - халоген, като хлор или бром, или хидроксил. Други примери за възможни заместители са алкокси, за предпочитане с 1 до 4 въглеродни атома, или фенил, който е незаместен или заместен с един или повече халогени и/или C_1 - C_4 -алкил, съгласно горното определение. Съполимери на различни феноли, например съполимери на 2,6-диметилфенол и 2,3,6-триметилфенол, също са подходящи. Също така, разбира се, могат да бъдат използвани смеси от различни полифениленетери.

Примери за полифениленетери, които могат да бъдат използвани съгласно изобретението: поли(2,6-дилаурил-1,4-фениленетер), поли(2,6-дифенил-1,4-фениленетер), поли(2,6-диметокси-1,4-фениленетер) поли(2,5-диетокси-1,4-фениленетер), поли(2-метокси-6-етокси-1,4-фениленетер) поли(2-етил-6-стеарилокси-1,4-фениленетер), поли(2,6-дихлор-1,4-фениленетер) поли(2-метил-6-фенил-1,4-фениленетер), поли(2,6-дибензил-1,4-фениленетер) поли(2-етокси-1,4-фениленетер), поли(2-хлор-1,4-фениленетер), поли(2,5-дибром-1,4-фениленетер)

За предпочитане е използването на полифениленетери, които съдържат заместител алкил с 1 до 4 въглеродни атома, като поли(2,6-диметил-1,4-фениленетер), поли(2,6-диетил-1,4-фениленетер) поли(2-метил-6-етил-1,4-фениленетер), поли(2-метил-6-пропил-1,4-фениленетер) поли(2,6-дипропил-1,4-фениленетер) и поли(2-етил-6-пропил-1,4-фениленетер).

Под полифениленетери в смисъла на настоящото изобретение трябва да се разбират също и такива, които са модифицирани с мономери, като фумарова киселина, малеинова киселина или анхидрид на малеиновата киселина.

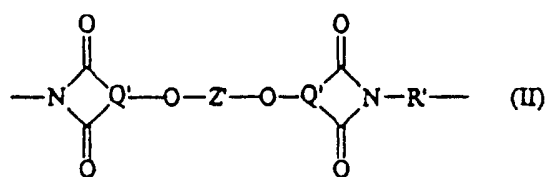
Такива полифениленетери са описани във WO 87/00540. Полифениленетерите, използвани в съставите, са такива, които имат средно молекулно тегло M_w от около 8000 до 70 000, за предпочитане от около 12 000 до 50 000, по-специално от около 20 000 до 49 000. Това тегло съответства на гранични стойности на вискозитета от около 0,18 до 0,7, за предпочитане от около 0,25 до 0,55 и по-специално от около 0,30 до 0,50 dl/g, измерен в хлороформ при 25°C.

Молекулните тегла на полифениленетерите се определят обикновено с помощта на гел-

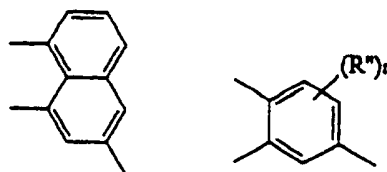
проникваща хроматография (Schodex® разделителна колона 0,8x50 cm тип А 803, А 804 и А 805 с тетраhydroфуран като елуент при стайна температура). Полифениленетерните проби се разтварят в тетраhydroфуран при суператмосферно налягане при 110°C, и 0,16 ml от 0,25%-ен разтвор се инжектират. Определянето се извършва обикновено с използване на УВ-детектор. Колоните се калибрират с полифениленетерна проба, чието абсолютно разпределение по молекулно тегло е определено с комбинация GPC-лазер-разсейване на светлина.

Други подходящи термопластични полимери А са полиетеримиди или смеси от различни полиетеримиди.

Използваните полиетеримиди могат да бъдат алифатни или ароматни. Полиетеримиди, които съдържат и алифатни и ароматни групи в главната верига, също са подходящи. Например могат да бъдат използвани полиетеримиди, които съдържат единица на периодичност с обща формула (II)



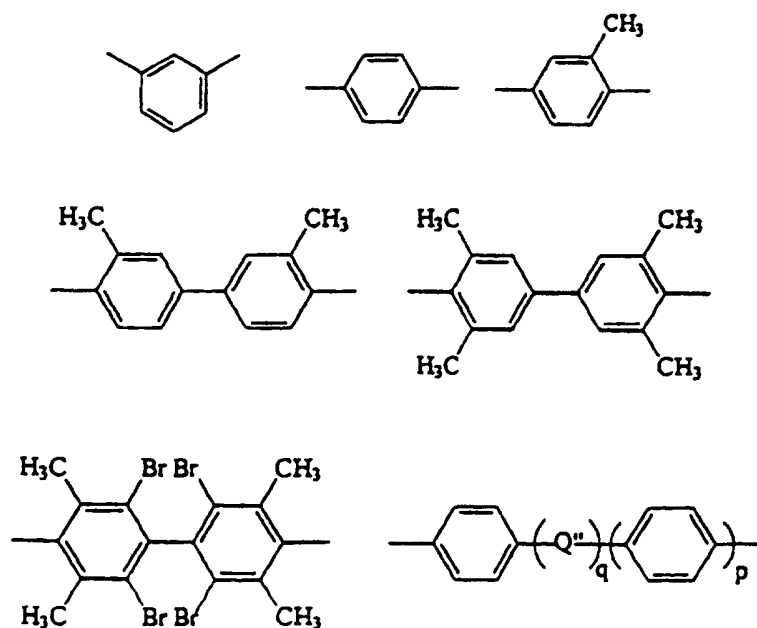
където Q' е избран, например, от групата



и Z' и R' , независимо един, от друг могат да бъдат еднакви или различни. Z' и R' могат, например, да означават C_1 - C_{30} -алкилен. Алкиленовите групи могат да бъдат линейни или разклонени или да представляват цикъл. Примери за такива групи са метилен, етилен, *n*-пропилен, изопропилен, циклоhexилен и *n*-децилен. Но Z' и R' могат да бъдат и C_7 до C_{30} -алкилариленов радикал, например, дифениленметан, дифениленетан и 2,2-дифениленпропан. Z' и R' могат да бъдат, освен това, C_6 - C_{18} -арилени, като фенилен или бифенилен. Посочените групи могат от своя страна да съдържат един или повече заместители или могат да бъдат прекъснати с хетероатоми или групи от хетероатоми. Специално предпочитани заместители са халогени, по-специал-

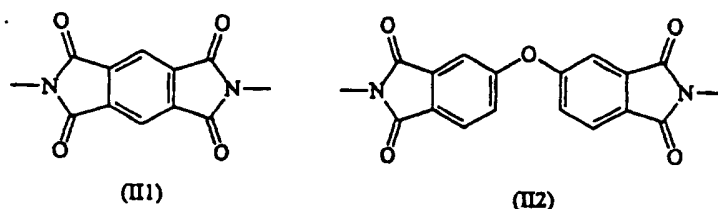
но хлор или бром, или C_1-C_{10} -алкил, по-специално метил или етил. Предпочитаните хетероатоми или групи от хетероатоми са например $-SO_2-$,

$-O-$, и $-S-$. Някои подходящи радикали Z' и R' са показани по-долу като примери:

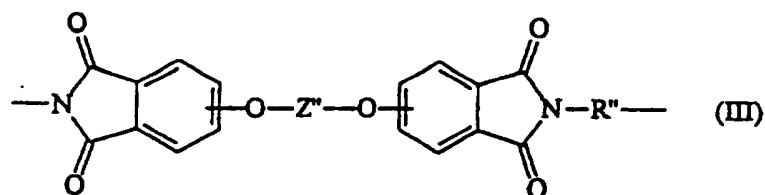


в която Q'' може да бъде $-C_6H_4-$, $-CO-$, $-SO_2-$, $-O-$ или $-S-$, q е 0 или 1, r е 0 или 1, и u е число от 1 до 5. R'' може да бъде C_1-C_{10} -алкил или C_1-C_{10} -алкокси и g може да бъде 0 или 1.

25 Полиетеримидите могат да съдържат други имидни единици в допълнение към единиците на периодичност в общата формула II. Например, единици с формула II1 и II2 или смес от тях.

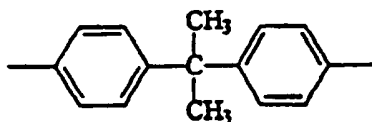


Полиетеримиди, които съдържат единици на периодичност с обща формула III 40

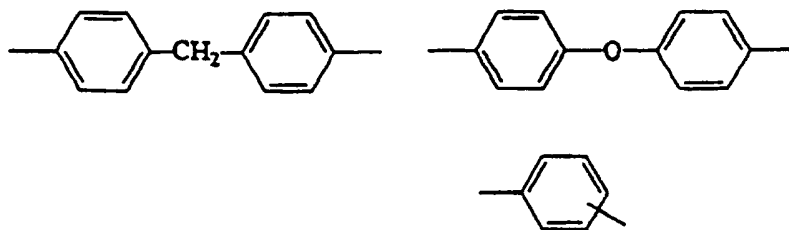


в която Z' и R'' имат същите значения както Z' и R' са предпочитани. Особено предпочи-

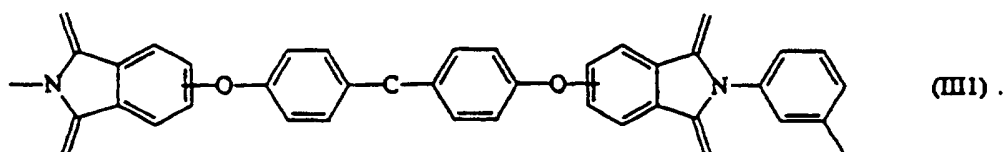
тани са полиетеримиди, съдържащи единици на периодичност, в които Z'' е



R'' е избран от



Особено предпочитани са полетеримиди, съдържащи единица на периодичност с формула (III) 20



Полиетеримидите обикновено са със средно молекулно тегло (средно-числово молекулно тегло M_n) от 5000 до 50 000, предимно от 8 000 до 40 000. Те или са познати като съединения или могат да се получат по познати начини.

За получаването на полиетеримиди може да се използва взаимодействие на съответни дианхидриди със съответни диамини. Като правило, тази реакция се провежда без разтворител или в инертен разтворител при температура от 100 до 250°C. Особено подходящи разтворители са о-дихлорбензен и m-крезол. Полиетеримидите могат също така да бъдат получени в стопилка при температура от 200 до 400°C, за предпочитане от 230 до 300°C. За получаването на полиетеримиди, дианхидридите взаимодействат с диамините в еквимоларни отношения. Въпреки това, възможен е известен моларен излишък, например от 0,1 до 5 mol% от дианхидрида или диамина.

Съгласно изобретението като полимери могат да се използват също така полистирени. Специално подходящи мономери са стирен, както

и стирени, алкилирани към ядрото или в страничната верига. Примери са хлорстирен, α -метилстирен, стирен, p-метилстирен, винилтолуен и p-терц.-бутилстирен. За предпочитане е използването само на стирен.

Хомополимерите се получават обикновено по познати методи в маса, разтвор или суспензия (Ulmans Enzyklopadie der technischen Chemie, Band 19, s. 265-272, Verlag Chemie, Weinheim 1980). Хомополимеризатите могат да имат средно молекулно тегло M_w от 100 до 300 000, което може да бъде определено с конвенционални методи.

Термопластичните полимери могат да бъдат съполимери на базата на стирен, които, съгласно изобретението, обхващат също съполимери на базата на други винилароматни мономери като α -метилстирен или заместени стирени, например C_1 - C_{10} -алкилстирени като метилстирен, или смеси от различни винилароматни мономери.

Подходящи са например стиренови съполимери от 50 до 95% тегл., за предпочитане 20

до 40% тегл. стирен, α -метилстирен или заместени стирени, N-фенилмалеинимид или техни смеси и от 5 до 50% тегл., за предпочитане 20 до 40% тегл. акрилонитрил, метакрилонитрил, метилметакрилат, малеинов анхидрид или техни смеси.

Стиреновите съполимери са смолообразни, термопластични и не съдържат каучук. Специално предпочитани стиренови съполимери са тези от стирен с акрилонитрил и, при желание, с метилметакрилат, от α -метилстирен с акрилонитрил и, при желание, с метилметакрилат, и от стирен и α -метилстирен с акрилонитрил и, при желание, с метилметакрилат и от стирен и малеинов анхидрид. Също така е възможно едновременно използване на повече от описаните стиренови съполимери.

Тези стиренови съполимери са познати сами по себе си и могат да бъдат получени чрез свободно-радикалова полимеризация, по-специално полимеризация в емулсия, в суспензия, в разтвор или в блок. Те, като правило, имат вискозитетно число в границите от 40 до 160, което съответства на средно молекулно тегло M_w от 40 000 до 2 000 000.

По метода съгласно изобретението могат да се използват също стиренови съполимери от винилароматни мономери, например стирен или α -метилстирен и присъединени диени. Особено подходящ винилароматен мономер е стиренът. Включително бутадиев или изопрен се използват като присъединени диени, за предпочитане е бутадиев. Като стиренови съполимери могат също така да се използват такива съполимери, които могат да се получат, като първо се извърши полимеризацията на винилароматния мономер с присъединения диен и след това се проведе хидриране.

Такива стиренови съполимери могат да се получат по-специално чрез анионна полимеризация от винилароматни мономери и присъединени диени. Тя води предимно до блоксъполимеризати на тези съмономерни. По принцип, познати са методи за получаването на тези стиренови съполимери (например, US-A 3 595 942).

Използваните стиренови съполимери могат да са с желана структура, особено се предпочитат блок-съполимери с три-блокова структура, както и разклонените, т.н. звездовидни структури с многоблокова структура. Синтезът на звездовидни блок-съполимери от винилароматни мономери и диенови мономери е обект на

DE-A 19 59 922 и синтезът на звездовидни блок-съполимери с множество активни центрове - на DE-A-25 50 226, както и на US 3 639 517. Подходящи мономери и инициатори са описани също в посочените публикации. Особено се предпочитат блоксъполимери на базата на стирен като винилароматен мономер, както и бутадиев и/или изопрен като мономер с присъединен диен. Частта на винилароматните мономери във взаимодействиите стиренови съполимери съставлява обикновено от 25 до 95, за предпочитане от 40 до 90% тегл.

Като термопластични полимери могат да бъдат използвани и присадени съполимери, като се предпочита те да бъдат изградени от

a1) около 40 до 80% тегл., за предпочитане 50 до 70% тегл. основа на присаждането, състояща се от еластомер с температура на встъкляване под 0°C , и

a2) от около 20 до 60, за предпочитане от 30 до 50% тегл. присаден слой, състоящ се от:

a21) около 50 до 95, за предпочитане 60 до 80% тегл. стирен или заместени стирени с горната обща формула III или метилметакрилат или техни смеси и

a22) около 5 до 50, за предпочитане от около 20 до 40% тегл. акрилонитрил, метакрилонитрил, метилметакрилат, малеинов анхидрид или смеси от тях.

Полимери, подходящи за основа на присаждането a1) са тези, чиято температура на встъкляване е под 10°C , за предпочитане под 0°C и по-специално под -20°C . Такива са, например, естествен каучук, синтетичен каучук на базата на присъединени диени или смеси от тях с други съполимери и еластомери на базата на C_1-C_8 -алкилестери на акриловата киселина, които могат да включват други съполимери. Предпочитани основи a1) са полибутадиев и съполимери на бутадиев и стирена.

Други предпочитани основи a1) са съединения, изградени

a11) от 70 до 99,9 тегл.%, за предпочитане от 66 до 79 тегл.%, най-малко един алкилакрилат с 1 до 8 въглеродни атома в алкиловия радикал, за предпочитане n-бутилакрилат и/или 2-етилхексаакрилат, по-специално n-бутилакрилат като самостоятелен алкилакрилат,

a12) от 0 до 30% тегл., за предпочитане от 20 до 30% тегл. други, способни да съполимеризират, моноетиленови ненаситени мономери, като бутадиев, изопрен, стирени, акрилонитрил,

метилметакрилат и/или винилметилетер,

a13) 0,1 до 5% тегл., за предпочитане 1 до 4% тегл. един способен да съполимеризира, полифункционален, за предпочитане ди- или трифункционален, мономер, който осъществява съшиването. 5

Подходящи бифункционални или полифункционални омрежващи мономерни a13) от този тип са мономерни, които съдържат две, ако е необходимо също, три или повече етиленови двойни връзки, които могат да съполимеризират и са свързани в 1,3 позиция. Примери за подходящи омрежващи мономерни са дивинилбензен, диалилмалеат, диалилфумарат, диалилфталат, триалилцианурат и триалилизоцианурат. Акрилат на трициклодеценилалкохола е омрежващ мономер с доказани преимущества (DE-A-12 60 135). 10

Основи за получаване на присадени съполимери от този тип също са познати *per se* и са описани в литературата. 20

Предпочитани присадени слоеве a2) са тези, в които a21) е стирен или α -метилстирен. Предпочитаните използвани смеси от мономерни са преди всичко стирен и акрилонитрил, α -метилстирен и акрилонитрил, стирен, акрилонитрил и метилметакрилат, стирен, N-фенилмалеинимид и малеинов анхидрид. 25

Присадените слоеве могат да се получат чрез съполимеризация на компонентите a21) и a22). 30

В случай, когато присаденият съполимер съдържа основа a1), която е изградена от полибутадиенполимери, тогава се говори за ABS-каучук (ABS-каучук).

Присаждащата съполимеризация може, както е известно, да се осъществи в разтвор, суспензия или за предпочитане в емулсия. Дисперсната фаза от присадения съполимер има предимно среден диаметър на частиците (d_{50} -стойност на сумарното разпределение на масата) - 0,08 μm при получаването на ABS-каучук и съполимеризация в емулсия. Посредством уголемяване на частиците, например чрез агломериране или получаване на емулсия по латекс-разпръсквателен метод, се постига d_{50} -стойност в границите от 0,2 до 0,5 μm . При тази присаждаща съполимеризация се получава най-малко частично химическо съшиване на полимеризиращия мономер към вече полимеризирания каучук, при което съшиването става вероятно към двойните връзки, съдържащи се в каучука. Най-малко част от мономера се присажда така към каучука, като се свър-

зва с ковалентни връзки към каучуковата молекула. Присаждането може също така да се осъществи в няколко етапа, като се присажда първо част от образуващите присадено покритие мономерни, а след останалата част.

Когато основата за присаждане a1) на съполимерите е изградена от компонентите a11), ако е необходим a12) и a13), се говори за ASA-каучуци. Тяхното получаване е познато *per se* или може да бъде проведено по познати по принцип методи.

Присаждането на покривния слой може да се извърши в един или повече етапа.

В случай на едноетапно присаждане на покривния слой, се подлага на полимеризация смес от мономерни a21) и a22) в желано теглово съотношение в границите от 95:5 до 50:50, за предпочитане 90:10 до 65:35, в присъствие на еластомер a1) по познат начин, за предпочитане в емулсия.

В случай на двуетапно присаждане на присадени слоеве a2), първият етап възлиза обикновено на 20 до 70% тегл., по-специално 25 до 50% тегл. спрямо a2). За неговото осъществяване се използват предимно само ненаситени ароматни въглеводороди с една двойна връзка (a21).

Вторият етап на присаждането възлиза обикновено на 30 до 80% тегл., по-специално 50 до 75% тегл., спрямо a2). За неговото осъществяване се използват смеси от посочените ненаситени ароматни въглеводороди a21) с една двойна връзка и ненаситени мономерни с една двойна връзка a22) с теглово съотношение a21) към a22) от 90:10 до 60:40, по-специално 80:20 до 70:30.

Условията на присаждащата полимеризация се избират така, че да се постигне големина на частиците от 50 до 70 nm (d_{50} на сумарното разпределение на масите). Прилагат се познати начини на измерване.

Посредством метода на разпръскване на латекс може директно да се получи грубодисперсна каучукова дисперсия.

За да се получи максимално вискозен продукт, често предимство има използването на смес от най-малко два присадени съполимера, с различни големина на частиците.

За да се постигне това, частиците на каучука се уголемяват по познат начин, например чрез агломериране, така че латексът има бимодална композиция (например 50 до 180 nm и

200 до 700 nm)

По-нататък като термопластични полимери А биха могли да се посочат съполимери на α -олефини. α -олефините обикновено са мономери с 2 до 8 въглеродни атома, за предпочитане етилен и пропилен. Алкилакрилати или алкил-метакрилати, които са производни на алкохоли с 1 до 8 въглеродни атома, за предпочитане етанол, бутанол или етилхексанол, и реактивни съ-мономери, като акрилова киселина, метакрилова киселина, малеинова киселина, малеинов анхидрид или глицидил (мет)акрилат и още винилови естери, по-специално винилацетат, са подходящи да бъдат използвани като съмономери. Също така, могат да бъдат използвани смеси от различни съмономери. Особено подходящи се оказват етиленовите съмономери с етилакрилат или бутилакрилат и акрилова киселина и/или малеинов анхидрид.

Съполимерите могат да бъдат получени под високо налягане от 400 до 4500 bar или чрез присаждане на съмономерите върху поли- α -олефин. Количеството на α -олефина в съполимера е обикновено от 99,5 до 55 тегл.%.

Полиамиди като термопластични полимери .

За метода съгласно изобретението за въвеждане във втория, третия и четвъртия етап на метода, особено в третия и четвъртия етап, се предпочитат като термопластични полиамиди такива полиамиди, които се получават от полиамидобразуващи мономери като дикарбоксилни киселини, например алкандикарбоксилни киселини, с 6 до 12 въглеродни атома, по-специално 6 до 10 въглеродни атома, като адипинова киселина, пимелинова киселина, коркова киселина, азелаинова киселина или себацинова киселина, и терефталова киселина и изофталова киселина, диамини като C_4 - C_{12} -алкилендиамини, по-специално C_4 - C_8 -алкилендиамини, като хексаметилендиамин, тетраметилендиамин или октаметилендиамин, и *m*-ксилилендиамин, бис-(4-аминофенил)метан, 2,2-бис-(4-аминофенил)пропан или бис(4-аминоциклохексил)метан и смеси от дикарбоксилни киселини и диамини, всяка в различни комбинации, но за предпочитане в еквивалентни съотношения една спрямо друга, като хексаметилендиамониев адипат, хексаметилендиамониев терефталат или тетраметилендиамониев адипат, за предпочитане хексаметилендиамониев адипат и хексаметилендиамониев терефталат.

Предпочитане се дава по-специално на

полиамиди, получени от капролактан, хексаметилендиамин и също така адипинова, изофталова и/или терефталова киселина.

Методът съгласно изобретението включва 3 или 4 стадия и термопластичните полимери могат да се добавят към реакционната смес при всички стадии на метода, при което други полиамидобразуващи мономери се за предпочитане в стадий 1 до 3. Освен това, други полиамидобразуващи мономери могат да бъдат добавяни в полимерната смес по-специално в стадий 3 или 4.

Обикновено се използват от 30 до 100, за предпочитане от 35 до 100% тегл., спрямо общото количество мономери (полиамидобразуващи мономери *b* и аминотрили), аминотрили и от 0 до 70, за предпочитане от 0 до 65% тегл. спрямо общото количество на мономерите други полиамид-образуващи мономери. АН-солта се добавя обикновено като воден разтвор, чиято концентрация е обикновено от 30 до 75, за предпочитане 35 до 70% тегл. спрямо водния разтвор. Като правило, се избира тегловно съотношение аминотрили към АН-сол в границите от 4:1 до 20:1, за предпочитане в границите от 5:1 до 15:1.

Количеството на термопластичните полимери в реакционната смес обикновено е в границите от 1 до 75 тегл.% от разтвора. Съответно частта на сумата от аминотрили и полиамидобразуващи мономери е в границите от 25 до 99% тегл. За предпочитане е реакционната смес да съдържа от 2 до 75, по-специално от 3 до 70 тегл.% термопластични полимери и от 25 до 98, по-специално от 30 до 97 тегл.% спрямо общото количество аминотрили и полиамид-образуващи мономери.

Съгласно изобретението в първия стадий (стадий 1) се нагрява най-малко един аминотриил с вода до температура от около 90 до около 400°C, за предпочитане около 180 до 310°C и по-специално от около 220 до 270°C, при което се поддържа налягане в границите от около 0,1 до около 15×10^6 Pa, за предпочитане около 1 до 10×10^6 Pa и по-специално около 4 до около 9×10^6 Pa. Налягането и температурата в този етап могат така да се съгласуват, че да се получи течна или твърда и смес от течна или твърда фаза и газова фаза. В зависимост от точката на топене на полиамидобразуващите мономери, термопластичните полимери се разтварят в аминотрила и другите полиамидобразуващи мономери при температура в границите от 50 до 300°C, за предпо-

читане в границите от 80 до 290°C. За да се постигне много добро смесване на компонентите на разтвора, смесите се подлагат на бъркане. За целта са подходящи реактори с разбъркващо приспособление. Обикновено водата се прибавя след това наведнаж, на части или непрекъснато. Температурата на разтвора се повишава едновременно или след това обикновено на 180 до 330°C, за предпочитане 220 до 310°C. Разтворът може да се остави в реактора, в който е получен, или особено в случая на непрекъснат процес - да бъде транспортиран до друг реактор преди или след нагриването или преди или след добавянето на водата.

Съгласно изобретението се използва толкова количество вода, което отговаря на моларно отношение на аминоалкилнитрила към водата в фаниците от 1:1 до 1:30, по-специално в границите от 1:2 до 1:8, и по-специално в границите от 1:2 до 1:6, като се предпочита използването на вода в излишък спрямо аминоалкилнитрила.

При това осъществяване на метода реакционната смес е течната или твърдата фаза или сместа от течна и твърда фаза, докато газовата фаза се отделя. Като част от този стадий, газовата фаза може да бъде отделена от течната или твърдата фаза или от сместа от твърда и течна фаза, веднага, или реакционната смес, образуваша се в този стадий, може да представлява двуфазна система: течност/газ, твърда фаза/газова фаза или течно-твърда фаза/газова фаза. Налягането и температурата в реактора могат също да бъдат регулирани и съгласувани, така че реакционната смес да остане еднофазна - течна или твърда фаза.

Отстраняването на газовата фаза може да бъде осъществено в реактор със или без разбъркване или в батерия от реактори и чрез използване на изпарители, например изпарители с циркулация или ротационни изпарители в тънък слой, както например чрез филмекструдери или чрез реактори с пръстеневидни пластини, които осигуряват голяма междуфазна повърхност. При определени случаи може да е необходимо за увеличаване на междуфазната повърхност прилагане на рециркулация на реакционната смес или използване на серпантинен изпарител. Отстраняването на газовата фаза може да бъде подпомогнато чрез добавянето на водна пара или инертен газ в течната фаза.

Предпочита се при предварително избрана температура да се приложи такова налягане, кое-

то е по-ниско от равновесното парно налягане на амоняка, но по-високо от равновесното парно налягане на другите компоненти в реакционната смес при дадената температура. По този начин може да се подпомогне по-специално отделянето на амоняка и така да се ускори хидролизата на amidните групи.

Двуфазен процес се провежда за предпочитане при налягане по-високо от парното налягане на чиста вода, съответстващо на зададената температура на реакционната смес, но по-ниско от равновесното парно налягане на амоняка.

Стадий 1 може да се проведе в реактор с разбъркване, в тръбен реактор или батерия от реактори. Двуфазен процес се провежда за предпочитане с използването на котелен реактор или реакционна колана. За еднофазен (течна фаза) процес се предпочита използване на тръбен реактор с пълнеж. Използването на кожухотръбен реактор, по избор снабден с пълнеж, в първия стадий на метода също е възможно и специално при двуфазния процес е изгодно, тъй като се осигурява по-добър топлообмен и се възпрепятства още повече аксиалното обратно смесване на реагентите.

Като пълнежни елементи се използват например Рашигови пръстени или смесващи Зулцер-елементи, за може да бъде осигурено по-бързо разделяне и за да се ограничи обратното смесване.

При друг вариант на изпълнение на метода, реакторът при първия стадий работи в режим на преминаване на потока отгоре надолу, при което той отново е снабден с пълнежни елементи, които ограничават аксиалното обратно смесване на реагентите. Като резултат, освобождаващият се в реактора газообразен амоняк, предимно веднага след влизането в реактора, достига газовата фаза във върха на реактора по най-краткия път. Поради това се намалява възможността за нарушаване на профила на потока при по-нататъшното преминаване през реактора вследствие газови мехурчета или конвекция.

При едно особено предпочитано изпълнение на двуфазен процес се използва вертикален тръбен реактор, през който реакционната смес преминава отдолу нагоре и в който над изхода на продукта има отвор за отстраняване на газовата фаза. Този тръбен реактор може напълно или частично да бъде запълнен с катализатор под формата на гранули. При едно предпо-

читано изпълнение, вертикалният реактор за дву-фазен процес е запълнен максимално до границата между фазите с катализатор.

В друго специално предпочитано изпълнение на първия стадий налягането се избира така, че реакционната смес да остане само течна фаза, т.е. в реактора няма газова фаза. За този еднофазен процес предпочитаният реактор е тръба, запълнена изключително с катализатор.

При друго предпочитано изпълнение, аминонитрил-водната смес се нагрява непрекъснато с помощта на топлообменник и така нагрятата смес, заедно с термопластичните полимери и полиамидобразуващите мономери се подава в реактор, нагрят до същата температура, за предпочитане тръбен реактор, който, ако се желае, може да съдържа вътрешни елементи като смесващи Сулцер-елементи за предовратяване на обратното смесване. Разбира се, сместа аминонитрил/вода може да бъде нагрята също така отделно от термопластичните полимери и другите мономери и след това да бъде прибавена в реактора.

За продължителността на първия стадий няма никакви ограничения; въпреки това, обикновено тази продължителност се установява в границите от около 10 min до около 10 h, за предпочитане в границите от около 10 min до около 6 h.

Въпреки че няма ограничения във връзка със степента на превръщане на нитрилните групи в стадий 1, икономически съображения поспециално налагат превръщането на нитрилите в стадий 1 да бъде не по-малко от около 70 mol %, за предпочитане не по-малко от 95 mol % и поспециално в границите от около 97 до 99 mol %, изчислено при всеки случай спрямо молекулите използван аминонитрил.

Превръщането на нитрилните групи се установява обикновено чрез ИЧ-спектроскопия (CN-колебание при 2247 cm^{-1}), Раман-спектроскопия, ЯМР и HPL-хроматография, за предпочитане ИЧ-спектроскопия.

Изобретението не изключва превръщането в стадий 1 (и другите стадии, специално стадий 2 и/или 3) също да се извърши в присъствие на кислородсъдържащи фосфорни съединения, по-специално фосфорна киселина, фосфориста киселина и хипофосфориста киселина, така също техни алкални и алкалоземни соли и амониени соли като Na_2PO_4 , NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_3 , Na_2HPO_3 , NaH_2PO_2 , K_3PO_4 , KH_2PO_4 , K_2HPO_4 , KH_2PO_3 , K_2HPO_3 , KH_2PO_2 , при което молното съотношение между ω -аминонитрила

и фосфорното съединение се избира в границите от 0,01:1 до 1:1, за предпочитане от 0,01:1 до 0,1:1. Към тях може да се добави катализатор, както е описан по-долу.

5 Реакцията в стадий 1 може да се проведе в тръбен реактор, съдържащ катализатор Брьонщед-киселина, избран от β -зеолитен катализатор, силикатен катализатор или титановодоксиден катализатор, състоящ се от 70 до 100 тегл.% анатаз и 0 до 30 тегл.% рутил и в който до 40 тегл.% от титановия диоксид могат да бъдат заменени волфрамов оксид. Ако се използва много чист аминонитрил, частта на анатаза в титановия диоксид би могла да бъде възможно най-висока. За предпочитане е да се използва чист анатаз като катализатор. Ако аминонитрилът съдържа онечиствания, например от 1 до 3 тегл.% онечиствания, преимущество има използването на титановодоксиден катализатор, представляващ смес от анатаз и рутил. Предпочита се частта на анатаза да съставлява 70 до 80 тегл.% и на рутила съответно - 20 до 30 тегл. %. Особено се предпочита в този случай, използване на титановодоксиден катализатор, състоящ се от около 70 тегл.% анатаз и 30 тегл.% рутил. Катализаторът трябва да има за предпочитане обем на порите от 0,1 до 5 ml/g, по-специално от 0,2 до 0,5 ml/g. Средният диаметър на порите се предпочита да бъде в границите от 0,01 до 0,06 μm . Когато се използват продукти с висок вискозитет, средният диаметър на порите трябва да бъде по-голям. Якостта на срязване се предпочита да бъде над 20 N по-специално над 25 N. ВЕТ-повърхността е за предпочитане над 40 m^2/g , специално се предпочита над 100 m^2/g . При една по-малка ВЕТ-повърхност трябва насипният обем съответно да е по-голям, за да се осигури адекватна каталитична активност. Специално предпочитаните катализатори имат следните характеристики: 100 % анатаз; 0,3 ml/g обем на порите; 0,02 μm среден диаметър на порите; 32 N якост на срязване; 116 m^2/g ВЕТ-повърхност или 84 тегл. % анатаз; 16 тегл.% рутил, 0,3 ml/g обем на порите; 0,03 μm среден диаметър на порите; 26 N якост на срязване; 46 m^2/g ВЕТ-повърхност. Катализаторите могат да бъдат изготвени от готови търговски прахове, както могат да се доставят например от Degussa, Finni или Kemira. Когато се използва волфрамов оксид - до 40% тегл., за предпочитане до 30% тегл. и по-специално от 15 до 25% тегл. от титановия диоксид се заместват с волфрамов оксид. Катализаторите

могат да бъдат приготвени, както е описано в Ertl, Knozinger, Weitkamp: "Handbook of heterogeneous catalysis", VCH Weinheim, 1997, p. 98ff. Катализаторът може да бъде използван в желана подходяща форма. Той се използва предимно под формата на шприцовани тела, екструдирани тела, гранули, покритие върху пълнежни елементи или вътрешните повърхности на реактора, по-специално под формата на гранули. Гранулите са с подходяща големина, за да могат да бъдат отделени от продукта и да не пречат на преминаването на продукта през реактора.

Гранулатната форма на катализатора прави възможно отделянето му механично при изхода от първия стадий. Например могат да бъдат монтирани механични филтри или сита. Ако катализаторът се използва допълнително във втория и/или в третия стадий, той е за предпочитане в същата форма.

Съгласно изобретението реакционната смес, получена в първия стадий, реагира след това във втория стадий при температура от около 100 (150) до около 350 (400)°C, за предпочитане при температура в границите от около 210 (200) до около 300 (330)°C, по-специално в границите от около 230 (230) до около 270 (290)°C, и налягане, което е по-ниско от налягането в стадий 1. Налягането в стадий 2 за предпочитане се поддържа не по-малко от $0,5 \times 10^6$ Pa по-ниско от налягането в стадий 1, и обикновено е в границите от около 0,1 до около 45×10^6 Pa, за предпочитане в границите от около 0,5 до около 15×10^6 Pa, по-специално в границите от около 2 до около 6×10^6 Pa (стойностите в скобите - без катализатор).

В стадий 2 температурата и налягането се избират така, че да се получи първа газова фаза и първа течна или първа твърда фаза или смес от първа течна и първа твърда фаза и първата газова фаза се отделя от първата течна или първата твърда фаза или от сместа от първа течна и първа твърда фаза.

Първата газова фаза, която се състои главно от амоняк и водна пара, обикновено се отделя непрекъснато чрез дестилационна апаратура, като дестилационна колона. Евентуално преминали при дестилацията в дестилата органични вещества, предимно непревърнат аминотриил, могат да бъдат върнати изцяло или частично в стадий 1 и/или стадий 2.

Продължителността на реакцията в стадий 2 не подлежи на ограничения, но обикновено е в

границите от около 10 min до около 5 h, за предпочитане в границите от около 30 min до около 3 h.

Свързващата линия между първия и втория стадий може да съдържа в даден случай пълнежни елементи, като например Рашигови пръстени или Зулцер-елементи, които осъществяват контролирано навлизане на реакционната смес в газовата фаза. Това се прилага по-специално при еднофазов процес.

При желание към реакционната смес от стадий 1 могат да се добавят още термопластични полимери и/или полиамидобразуващи мономери, за предпочитане непрекъснато и в течната фаза.

За предпочитане реакторът за втория стадий съдържа каталитичен материал, също съгласно изобретението, по-специално в гранулирана форма. Установено е, че в сравнение с реактор без катализатор, реакторът с катализатор осигурява допълнително подобряване на качествата на продукта при сравнително високо налягане и/или при евентуално голям излишък на вода в реакционната смес. Температурата и налягането се избират така, че да се поддържа вискозитет на реакционната смес достатъчно нисък, за да се предотврати полепване на повърхността на катализатора. Съгласно изобретението, на изхода от стадий 2 също са предвидени сита или филтър, които гарантират чистотата на реакционната смес и отделяне на катализатора от реакционната смес.

В стадий 3 първата течна фаза или първата твърда фаза или сместа от първа течна и първа твърда фаза се смесва с газова или течна фаза, съдържаща вода, за предпочитане вода или водна пара, при температура от около 90 до около 400°C, за предпочитане от около 180 до около 310°C, по-специално от около 220 до около 270°C, и при налягане от около 0,1 до около 15×10^6 Pa, за предпочитане от около 1 до около 10×10^6 Pa, по-специално от около 4 до около 9×10^6 Pa. Процесът е за предпочитане непрекъснат. Количеството на добавената вода (като течност) е за предпочитане в границите от около 50 до около 1500 ml, по-специално в границите от около 100 до около 500 ml, изчислена при всички случаи на 1 kg първа течна или първа твърда фаза или смес от първа течна и първа твърда фаза, доколкото не се добавя термопластичен полимер. Чрез добавянето на вода се компенсират в първата линия загубите на вода във

втория стадий и се подпомага хидролизата на amidните групи в съединенията в реакционната смес. От тук произлиза допълнително предимство на изобретението, тъй като сместа от изходни продукти, както е приготвена в стадий 1, може да бъде използвана само с малък излишък на вода.

Когато термопластичните полимери и полиамидобразуващи мономери се прибавят в стадий 3, както и водата, тогава количеството на добавена вода зависи от водоразтворимостта и количеството на добавените термопластични полимери. В зависимост от точката на топене на използваните компоненти, термопластичните полимери и мономерите се прехвърлят в течната фаза и при необходимата температура и ако е необходимо се смесват с вода. За да се постигне много добро смесване, смесите могат да бъдат разбърквани. За целта са подходящи например реактори с разбъркващи приспособления. Разтворът се нагрива до необходимата реакционна температура в третия стадий на метода и след това се смесва с първата течна фаза или първата твърда фаза или сместа от първа течна и първа твърда фаза. Затова реакторът може евентуално да бъде зареден със смесващи елементи, които подпомагат смесването на компонентите. Стадий 3 се осъществява при температура от 150 до 370°C и налягане от 0,1 до 30 x 10⁶ Pa. Ако се използва неподвижен катализатор съгласно изобретението, може да бъде приложен режима от стадий 1. Температурата възлиза за предпочитане на 180 до 300°C, по-специално 220 до 280°C. Налягането възлиза за предпочитане на 1 до 10 x 10⁶ Pa, по-специално 2 x 10⁶ до 7 x 10⁶ Pa.

При това налягането и температурата могат да бъдат съгласувани така, че да се поддържа еднофазна течна или еднофазна твърда реакционна смес. При друго изпълнение на метода налягането и температурата се избират така, че да се получат течна фаза или твърда фаза или смес от течна и твърда фаза, както и газова фаза. При това изпълнение на метода съгласно изобретението, течната или твърдата фаза или сместа от течна и твърда фаза съответствува на сместа от продукти, докато газовата фаза се отделя. Като част от този стадий газовата фаза може да бъде отстранена от течната или твърдата фаза или от сместа от течна и твърда фаза, наведнаж, или реакционната смес образувача се

да фаза/газова фаза.

Налягането може да бъде регулирано при предварително зададена температура, така че да бъде по-ниско от равновесното парно налягане на амоняка, но по-високо от равновесното парно налягане на другите компоненти в реакционната смес при дадената температура. По този начин се подпомага отделянето на амоняка и се ускорява хидролизата на amidните групи.

Апаратурата/реакторите, които могат да бъдат използвани в този стадий, могат да бъдат еднакви с тези, използвани в стадий 1, както са описани вече. Във връзка с продължителността на този стадий няма ограничения, но от икономически съображения тя се избира обикновено в границите от около 10 min до около 10 h, за предпочитане между около 60 min и около 8 h, по-специално между около 60 min и около 6 h.

Полученият в стадий 3 продукт може след това да бъде дообработван по долуописаните начини.

При едно предпочитано изпълнение на метода, сместа продукти от стадий 3 се подлага в четвърти стадий на посткондензация при температура от около 200 до около 350°C, за предпочитане от около 220 до 300°C и по-специално около 240 до 270°C. Стадий 4 се провежда при налягане, което е по-ниско от налягането в стадий 3, и за предпочитане в границите от около 5 до 1000 x 10⁶ Pa, и по-специално за предпочитане от около 10 до около 300 x 10⁶ Pa. В рамките на този стадий температурата и налягането се избират така, че да се получи една втора течна или втора твърда фаза или смес от втора течна и втора твърда фаза, които съдържат полиамида.

Съгласно изобретението може взаимодействието в реакционната смес в четвъртия стадий да се извърши в даден случай в присъствие на добавен нов термопластичен полимер. В зависимост от точката на топене, термопластичните полимери се добавят в течната фаза при температури в границите от 50 до 300°C, за предпочитане в границите от 80 до 290°C. За осъществяването на този стадий са подходящи реактори с разбъркване или резервоари. Предпочита се разтворът да се нагрее до необходимата реакционна температура за четвъртия стадий и след това да се смеси заедно с течната или твърдата фаза или със сместа от течна и твърда фаза от продуктите, напускащи третия или втория стадий. Могат да се използват смесващи елементи за подобряване на смесването на компонентите. При друго

изпълнение термопластичните полимери в течна или твърда форма, се въвеждат в реактора за четвъртия стадий отделно от продукта, напускащ третия стадий и се смесват в него, например с помощта на бъркалка.

Предпочита се посткондензацията съгласно четвъртия стадий да се води така, че да се постигне относителен вискозитет (измерен при температура 25°C и концентрация 1 g полимер на 100 ml в 96 %-на сярна киселина) на полиамида в границите от около 1,6 до около 3,5.

При едно предпочитано изпълнение, евентуално наличната вода в течната фаза може да се отстрани с помощта на инертен газ, например азот.

Продължителността на реакцията в стадий 4 зависи по-специално от желаните относителен вискозитет, температурата, налягането и количеството вода, добавена в стадий 3.

Ако в стадий 3 се работи на еднофазен режим, линията, свързваща стадий 3 и стадий 4 може евентуално да съдържа пълнежни елементи, например Рашигови пръстени или смесващи Зулцер-елементи, които позволяват да се контролира навлизането на реакционна смес в газовата фаза.

Четвъртият стадий може също така да се провежда с катализатора съгласно изобретението. Установено е, че използването на катализатора в стадия 4 ще доведе до подобряване на нарастването на молекулното тегло, особено когато относителният вискозитет на напускащия третия стадий или - в случая на тристадиен процес - втория стадий, продукт е по-малко от 1,6 - и/или молното съдържание на нитрилни групи и амидни групи в полимера е над 1%, всяко изчислено спрямо броя на молекулите използван аминонитрил.

При друго изпълнение на изобретението стадий 3 може да бъде пропуснат и полиамидът да бъде получен чрез провеждане на стадий (1), (2) и (4).

Гореописаните процеси, т.е. последователността съгласно изобретението от стадий (1) до (3) или (1), (2) и (4) или (1) до (4), може да се провежда с прекъсване, периодично в един реактор, или непрекъснато, т.е. едновременно в последователни реактори. Също така е възможно да се провеждат някои от тези стадии, например стадий (1) и (2) непрекъснато и останалите стадии периодично.

При друго изпълнение на изобретението най-малко една от газовите фази, получени в съ-

ответните стадии може да бъде върната в най-малко един от предишните стадии.

За предпочитане е да се изберат температурата и налягането в стадий 1 или стадий 3 или в двата стадия 1 и 3, така че да се получи течна или твърда фаза или смес от течна и твърда фаза и газова фаза и да се отдели газовата фаза.

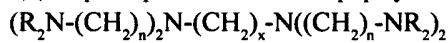
Съгласно изобретението всички стадии, където има полимери, трябва да се провеждат при осигурена хомогенност на сместа полимери и мономери. В стадий 2 и 4 по-специално използването на апаратура, например с разбъркващи приспособления или елементи, е специално за препоръчване.

Освен това в рамките на метода съгласно изобретението се включва възможността да се извърши удължаване на веригите или разклоняване или комбинация от двата процеса. За тази цел се прибавят вещества, познати за специалистите от областта, за разклоняване или удължаване на веригата на полимера, в отделните стадии на метода. Тези вещества се прибавят предимно в стадий 3 или 4. Приложими за целта вещества са: трифункционални амини или карбоксилни киселини като агенти за разклоняване или омрежване. Примери за подходящи амини или карбоксилни киселини с най-малко три функционални групи са описани в EP-A-0 345 648. Амините съдържат най-малко три аминогрупи, които са способни да реагират с карбоксилни групи. За предпочитане е те да не съдържат карбоксилни групи.

Карбоксилните киселини съдържат най-малко три карбоксилни групи, които са способни да реагират с амини и които могат да са под формата на производни, като естери например. За предпочитане е карбоксилните киселини да не съдържат аминогрупи, способни да реагират с карбоксилни групи. Примери за подходящи карбоксилни киселини са тримезинова киселина, тримеризирани мастни киселини, получени например от олеинова киселина и имащи от 50 до 60 въглеродни атома, нафталенполикарбоксилни киселини, като нафтален-1,3,5,7-тетракарбоксилна киселина. Карбоксилните киселини са за предпочитане дефинирани органични съединения и не полимерни съединения.

Примери за амини с най-малко 3 аминогрупи са нитрилотриалкиламин, по-специално нитрилотриетаноамин, диалкилентриамини, по-специално диетилентриамин, триалкилентетраами-

ни и тетраалкиленпентамини, алкиленовите групи са обикновено етиленови групи. Освен това, могат да се използват също дендримери като амини. Дендримерите имат обща формула



в която R е H или $-(CH_2)_n-NR_2'$, където

R е H или $-(CH_2)_n-NR_2''$, където

R е H или $-(CH_2)_n-NR_2'''$, където

R е H или $-(CH_2)_n-NR_2''''$,

n е цяло число от 2 до 6, и x е цяло число от 2 до 14.

За предпочитане n е 3 или 4, по-специално – 3, и x е цяло число от 2 до 6, за предпочитане от 2 до 6, по-специално – 2. Радиалите R може също да имат дадени значения, независимо един от друг. Предпочита се R да означава водород или $-(CH_2)_n-NH_2$.

Подходящи карбоксилни киселини са тези с 3 до 10 карбоксилни групи, за предпочитане 3 или 4 карбоксилни групи. Предпочитани са карбоксилни киселини, които съдържат ароматно и/или хетероциклично ядро като например бензилов, нафтилов, антраценилов, бифенилов, трифенилов радикали, или хетероцикъл като пиридин, бипиридин, пирол, индол, фуран, тиофен, пурин, хинолин, фенантрен, порфириин, фталоцианин, нафталоцианин. Предпочитат се 3,5,3',5'-бифенилтетракарбоксил-фталоцианин, нафталоцианин, 3,5,5',5'-бифенилтетракарбоксилна киселина, 1,3,5,7-нафталентетракарбоксилна киселина, 2,4,6-пиридинтрикарбоксилна киселина, 3,5,3',5'-бипиридилтетракарбоксилна киселина, 3,5,3',5'-бензофенонтетракарбоксилна киселина, 1,3,6,8-акридинтетракарбоксилна киселина, по-специално 1,3,5-бензентрикарбоксилна киселина (тримезинова киселина) и 1,2,4,5-бензентетракарбоксилна киселина. Тези съединения са търговски достъпни или могат да бъдат получени по метод, описан в DE-A-43 12 182. Когато се използват орто-заместени ароматни съединения, имидната група трябва да бъде защитена чрез избор на подходяща реакционна температура.

Тези вещества са най-малко трифункционални, за предпочитане най-малко тетрафункционални. Броят на функционалните групи може да бъде от 3 до 16, за предпочитане 4 до 10, по-специално 4 до 8. Процесите съгласно изобретението се провеждат с използване на амини с най-малко три функционални аминогрупи или карбоксилни киселини с най-малко три карбоксилни групи, но не може да се използва смес от такива амини и карбоксилни киселини. Въпреки

това, малки количества от амини с най-малко трифункционални групи могат да присъстват в трифункционални карбоксилни киселини, и обратно.

5 Съединенията се използват в количества от 1 до 50 mmol/g полиамид, за предпочитане от 1 до 35, по-специално от 1 до 20 mmol/g полиамид. Съединенията са за предпочитане в количества от 3 до 150, специално за предпочитане от 5 до 100, и по-специално от 10 до 70 mmol/g полиамид в еквивалентно отношение. Еквивалентността се определя от броя на функционалните аминогрупи или карбоксилните групи.

10 Дифункционални карбоксилни киселини или дифункционални амини се използват като агенти за удължаване на веригата. Те съдържат 2 карбоксилни групи, които са способни да реагират с аминогрупи, или 2 аминогрупи, които са способни да реагират с карбоксилни групи. Дифункционалните карбоксилни киселини или амини не трябва да съдържат друга функционална група, способна да реагира с аминогрупите или карбоксилните групи. За предпочитане е те да не съдържат каквито и да е други функционални групи. Примери за подходящи дифункционални амини са тези, които образуват соли с дифункционални карбоксилни киселини. Те могат да бъдат линейни алифатни, като C_{1-14} -алкилендиамини за предпочитане C_{2-6} -алкилендиамини например хексаметилендиамин. Те могат също така да бъдат циклоалифатни. Примери са изофорондиамин, дисисикан, ларомин. Също така могат да се използват алифатни диамини с разклонена алифатна верига, например Vestamin TMD (триметилхексаметилендиамин, от Huls AG). При това те могат да бъдат диамини. Общо амините могат да бъдат заместени, всеки, с C_{1-14} -алкилов, за предпочитане C_{1-12} -алкилов радикал във въглеродната верига.

40 Дифункционалните карбоксилни киселини са например тези, които образуват соли с дифункционални диамини. Те могат да бъдат линейни алифатни дикарбоксилни киселини, за предпочитане C_{4-20} -дикарбоксилни киселини, например адипинова киселина, азелаинова киселина, себацинова киселина, коркова киселина. Те могат също така да бъдат ароматни, например изофталова киселина, терефталова киселина, нафталендикарбоксилна киселина, както и димеризирани мастни киселини.

50 Дифункционалните вещества се използват за предпочитане в количества от 1 до 55, по-спе-

циално от 1 до 30, и по-специално от 1 до 15 mm/g полиамид.

Съгласно изобретението сместа, получена в стадий 3, или втората течна или втората твърда фаза или сместа от втора течна и втора твърда фаза (от стадий 4), които съдържат полиамида, предимно под формата на полимерна стопилка, се отстраняват от реактора по конвенционален начин, например с използване на помпа. След това полученият полиамид може да бъде преработен по конвенционални методи, както е описано например в DE-A 43 21 683 (стр. 3, ред 54 до стр.4, ред 3) по-подробно.

При едно предпочитано изпълнение на метода, съдържанието на циклични димери в полиамид-6, получен съгласно изобретението, може да бъде още намалено чрез подлагане на полиамида на екстракция първо с воден разтвор на капролактam и след това с вода и/или заместването ѝ с газово-фазна екстракция (например описани в EP-A 0 284 968). Нискомолекулните съставки, получени при това третиране, като капролактam, линеен капролактамен олигомер и цикличен капролактамен олигомер, могат да бъдат върнати в първия и/или втория стадий и/или третия стадий на метода.

Исходната и реакционната смес могат да бъдат смесвани във всички стадии с регулатори на веригата като алифатни и ароматни карбоксилни и дикарбоксилни киселини и катализатори като кислородосъдържащи фосфорни съединения в количества в границите от 0,01 до 5 тегл. %, за предпочитане в границите от 0,2 до 3 тегл.%, спрямо количеството на използваните полиамид-образуващи мономери и аминотрили. Подходящи верижни регулатори са например пропионова киселина, оцетна киселина, бензоена киселина, терефталова киселина и трацетондиамин.

Други добавки и пълнители като пигменти, багрила и стабилизатори се прибавят обикновено в реакционната смес преди пелетизацията, за предпочитане във втория, третия и четвъртия стадий. Специално се предпочита добавянето на пълнители и добавки да стане, когато реакционната или полимерната смес няма да се подлага на преработка в присъствие на неподвижен катализатор в останалите стадии на метода. Като добавки съставите могат да съдържат от 0 до 40 тегл. % за предпочитане от 1 до 30 тегл. % спрямо общия състав, един или повече каучуци, модифицирани по отношение на еластичност.

Могат да се използват например обичайни

модификатори, които са подходящи за полиамидите и/или полиариленетерите.

Каучуци, които повишават вискозитета на полиамидите, обикновено имат два главни признака: те съдържат еластомерна част, която има температура на встъкляване под -10°C , за предпочитане под -30°C , и могат да съдържат най-малко една функционална група, която е способна да взаимодейства с полиамида. Подходящи функционални групи са например карбоксилна група, карбоксианхидридна, естерна група, амидна, карбоксимидна, хидроксилна, епоксидна, уретанова и оксазолинова група.

Примери за каучуци, които повишават вискозитета на сместа са:

EP и EPDM каучуци с присадени групи от посочените по-горе функционални групи. Подходящи за осъществяване на присаждане реагенти са например малеинова киселина, итаконова киселина, акрилова киселина, глицидилакрилат и глицидилметакрилат. Тези мономери могат да бъдат присадени върху полимера в стопилка или в разтвор, със или без свободно-радикалов инициатор като куменхидропероксид.

Съполимерите на α -олефини, описани при полимерите, включително специално етиленови съполимери, могат да бъдат използвани вместо като полимер А, също и като каучук, и да се прибавят като каучук към съставите, съгласно изобретението.

Друга група подходящи еластомери са зърнести присадени еластомери. Те представляват присадени еластомери, които се получават в емулсия и които съдържат най-малко една твърда и най-малко една мека съставка. Твърдата съставка е обикновено полимер, имащ температура на встъкляване най-малко 25°C , и същевременно една мека съставка, чиято температура на встъкляване е не повече от 0°C . Тези продукти имат структура, изградена от сърцевина и най-малко една обвивка (черупка), структурата е резултат от реда на добавяне на мономерите. Меките съставки са обикновено производни на бутадиеен, изопрен, алкилакрилати, алкилметакрилати или силоксани и евентуално други съмономери. Подходящи силоксанови сърцевини могат да бъдат получени, например, от цикличен олигомерен октаметилтетра-силоксан или тетравинилтетра-метилтетрасилоксан. Те могат да реагират например с γ -меркаптопропил-метилдиметоксисилан в катионна полимеризация с отваряне на пръстена, за пред-

почитане в присъствие на сулфонови киселини, за формиране на меките силоксанови сърцевини. Силоксаните могат също така да бъдат омрежени, като полимеризацията се провежда например в присъствие на силани с хидролизиращи се групи като халоген или алкоксигрупи като тетраетоксисилан, метилтриметоксисилан или фенилтриметоксисилан. Подходящи съмономерни за целта са, например, стирен, акрилонитрил и омрежващи мономерни или мономерни, които могат да бъдат присадени, имащи повече от една двойна връзка, като диалилфталат, дивинилбензен, бутандиол-диакрилат или триалил(изо)цианурат. Твърдите съставки са обикновено производни на стирен, α -метилстирен и техни съполимери, за предпочитане съполимерите са акрилонитрил, метакрилонитрили и метилметакрилат.

Предпочитаните присадени каучуци със зърнеста структура съдържат мека сърцевина и твърда обвивка (черупка) или твърда сърцевина, една мека обвивка и най-малко една следваща твърда обвивка. Въвеждането на функционални групи като карбонилна, карбоксилна, анхидридна, амидна, имидна, естерна, аминок-, хидрокси-, епоксигрупи, оксазолинова, уретанова, карбамидна, лактамна или халобензил-групи се извършва за предпочитане чрез добавяне на съответни мономерни, носещи тези функционални групи, по време на полимеризацията на последната обвивка. Подходящите мономерни за целта включват, например, малеинова киселина, малеинов анхидрид, моно- или диестери на малеиновата киселина, трет.бутил(мет)акрилат, акрилова киселина, глицидил(мет)акрилат и винилоксазолин. Количеството на мономерите с функционални групи е обикновено в фаниците от 0,1 до 25% тегл., за предпочитане в границите от 0,25 до 15% тегл., спрямо общото тегло на каучука. Тегловното съотношение между меките и твърдите съставки е обикновено в границите от 1:9 до 9:1, за предпочитане в границите от 3:7 до 8:2.

Такива каучуци, които повишават вискозитета на полиамидите, са познати сами по себе си и са описани например в EP-A-0 208187.

Друга група подходящи модификатори на пластичността са термопластични полиестерни еластомери. Под полиестер еластомери се разбират сегментирани съполиестерестери, които съдържат дълговерижни сегменти, които са производни на поли(алкилен)етергликоли, и късоверижни сегменти, производни на нискомоле-

кулни диоли и дикарбоксилни киселини. Такива продукти са познати *per se* и са описани в литературата, например в US 3 651 014. Съответните продукти са също така търговски достъпни под имената Hytrel® (Du Pont), Armitel® (Akzo), Pelipren® (Toyobo Co. Ltd.)

Разбира се, могат да се използват и смеси от различни каучуци.

Други добавки са например различни мощни вещества, стабилизатори и инхибитори на окислението, средства срещу термично разграждане и разграждане от ултравиолетова светлина, омекчители и подобрители на огнеустойчивостта, багрила и пигменти и пластификатори. Тяхното съдържание е в обикновено до 40% тегл., за предпочитане - до 15% тегл. спрямо общото тегло на състава.

Пигментите и багрилата обикновено се прибавят в количество до 4 %, за предпочитане от 0,5 до 3,5, по-специално от 0,5 до 3 тегл. %.

Пигментите за оцветяване на термопластичните полимери обикновено са познати, вж. например R. Gachter and Muller, Taschenbuch der Kunststoffadditive, Carl Hanser Verlag, 1984, p.494-510. Първата група предпочитани пигменти, които трябва да бъдат посочени, са белите пигменти като цинков оксид, цинков сулфид, оловен бял пигмент (2PbCO_3 , $\text{Pb}(\text{OH})_2$), литопон, антимонов бял и титанов диоксид. От двете кристални полиморфни форми на титанов диоксид - рутил и анатаз, рутилната форма се предпочита като бял пигмент за съставите за отливане, съгласно изобретението.

Черните пигменти, които могат да се използват по метода съгласно изобретението са черен железен оксид (Fe_3O_4), шпинел ($\text{Cu}(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_4$), манганово черно (смес от манганов диоксид, силициев диоксид и железен оксид), кобалтово черно и антимоново черно и също, особено предпочитани са саждите, които обикновено са пещни и газови сажди (G. Benzing, Pigmente für Anstrichmittel, Expert-Verlag (1998), стр. 78ff).

Също така за получаване на съответните тонове могат да бъдат използвани в метода съгласно изобретението и неорганични пигменти, като хромово зелено, или органични пигменти като азо-багрила и фталоционини. Такива пигменти обикновено са търговски продукти.

Още едно предимство на изобретението е използването на посочените пигменти, респ. багрила в смес, например сажди с медни фталоци-

анини, тъй като те се диспергират по-лесно в термопластичните полимери.

Стабилизаторите срещу окисление и термостабилизаторите, които могат да бъдат добавени в термопластичния състав съгласно изобретението, включват например халогениди на металите от I група на периодичната система, например натриев, калиев, литиев халогениди, евентуално в съчетание с медни (I) халогениди, например хлориди, бромиди или йодиди. Халогенидите, по-специално медните, могат също да включват р-лиганди. Примери за такива медни комплекси е меднохалогениден комплекс с трифенилфосфин, например. Други възможности са стереозапречени феноли, хидрохинони, заместени представители на тази група, вторични ароматни амини, евентуално в съчетание с фосфорсъдържащи киселини и техни соли, и смеси от тези съединения, за предпочитане в концентрация до 1% тегл. спрямо теглото на сместа.

Примери за UV-стабилизатори са различни резорциноли, салицилати, бензотриазоли и бензофеноли, които обикновено се използват в количества до 2% тегл.

Смазочни вещества и пластификатори, които се добавят към термопластичния материал като правило в количество до 1% тегл. са стеаринова киселина, стеарилов алкохол, алкилстеарат и N-алкилстеарамиди и също така естери на пентаеритритол с дълговерижни мастни киселини. Също така е възможно използването на соли на калций, цинк или алуминий на стеариновата киселина и също диалкилкетани, например дистеарилкетон.

Настоящото изобретение се отнася и до полиамид, който може да е получен по един от методите.

Новите смеси от полиамиди, по-специално полиамид-6 и неговите съполимери и термопластични полимери могат да се използват за получаване на влакна, покрития и отлети изделия.

Предимство на метода съгласно изобретението в сравнение с известните методи е и това, че дължината на веригата на термопластичните полимери не е или е минимално скъсена и полимерите се съдържат в сместа в много финно диспергирано състояние. Изобретението създава възможност да се използват аминотрили за получаването на полиамид-6.

Друго предимство е светлото оцветяване на композициите, което може да се получи чрез метода съгласно изобретението.

Примерни изпълнения

Пример 1 – получаване на проба и анализ

Относителният вискозитет (RV) като мярка за молекулното тегло и степента на полимеризация, се измерва в 1 %-ен разтвор в случай на екстрахиран материал и в 1,1%-ен разтвор в случай на неекстрахиран полимер, в 96 %-на сярна киселина, при 25°C с използване на Ubbelohde - вискозиметър. Неекстрахираните полимери се сушат под вакуум 20 h преди анализа.

Определянето на съдържанието на аминокиселини и карбоксилни групи се извършва в екстрахираните поликапролактама чрез ацидиметрично титруване. Аминогрупите се титруват с перхлорна киселина във фенол/метанол 70:30 (тегловни части) като разтворител, карбоксилните групи се титруват с калиев хидроксид в бензилалкохол като разтворител.

За екстракцията 100 тегл. ч. поликапролактама се разбърква с 400 ч. деминерализирана вода при 10°C в продължение на 32 h на обратен хладник и след отделяне на водата, т.е. без посткондензация, се суши под вакуум, при температура 100°C в продължение на 20 h.

Всички експериментални осъществявания на метода се провеждат в многостадийна апаратура. За първия стадий се използва реактор с полезен обем 1l и вътрешна дължина 1000 mm, запълнен с Рашигови пръстени (3 mm диаметър и 3 mm дължина) или с гранули тиганови диоксид. Гранулите (тип 3150 от Finnti) са от 100 % анатаз и са с форма на лента с дължина от 2 до 14 mm и дебелина около 4 mm и имат специфична повърхност над 100 m²/g. Вторият стадий се осъществява в двулитров сепаратор. Третият стадий се осъществява в тръбен реактор (капацитет 1l, дължина 1000 mm), запълнен с Рашигови пръстени (6 mm диаметър и 6 mm дължина) или с гореописаните TiO₂-гранули. Четвъртият стадий се осъществява отново в сепаратор (капацитет 2 l), от който полимерната стопилка се изважда с помощта на зъбна помпа под формата на лента.

Апаратурата за метода се използва както за стадите 1, 2 и 4 (примери 4, 5, 6), така и за стадии 1, 2, 3 и 4 (примери 1, 2 и 3). Термопластичните полимери се въвеждат в реакционната смес преди 4-ия стадий. Продуктите за сравнение или сравнителните примери са за получаване на полимери от аминокaproнитрил при същи-

те условия на процеса или се използват същите параметри, но без термопластични полимери.

Резултатите от експериментите са представени в следващите таблици, където са посочени параметрите на метода и свойствата на продуктите. Като производителност се означава масовия поток реакционна смес, преминаващ през първия стадий.

Използвани термопластични полимери:

PS: полиариленетерсулфон, имащ единици на периодичност с формула I_2 характеризира се с относителен вискозитет 48 ml/g, например Ultrason S 3 1010 от BASF.

SAN: поли(стирен-съакрилонитрил), характеризира се със съдържание на акрилонитрил 25 тегл.% и относителен вискозитет 80 ml/g (измерен на 0,5 %-ен разтвор в диметилформамид при 25°C).

5
10

Примери РА-данни		Параметри на метода				Стадий 1			Стадий 2			Стадий 3				Стадий 4		
		Производи- телност (g/h)	ТР ¹ (тегло - %)	АСН:Н ₂ О (мол.)	Катали- затор ²	Р (бар)	Т (°C)	VWZ ³ (h)	Р (бар)	Т (°C)	Катали- затор	WZ ⁴ (%)	Р (бар)	Т (°C)	VWZ (h)	Р (бар)	Т (°C)	
1.	300	PS, 33%	1:2	-	86	242	1	32	254	-	60	36	245	6	1	250		
1/сравн.	300	0%	1:2	-	86	242	1	32	254	-	60	36	245	6	1	250		
2.	300	PS, 33%	1:2	-	86	242	1	32	254	-	60	36	245	5	1	250		
2/сравн.	300	0%	1:2	-	86	242	1	32	254	-	60	36	245	5	1	250		
3.	460	PS, 14%	1:2	-	90	270	1	37	252	-	60	36	245	4	1	260		
3/сравн.	460	0%	1:2	-	90	270	1	37	252	-	60	36	245	4	1	260		
4.	300	PS, 14%	1:4	+	50	250	1.7	30	251		отпада			5	1	260		
4/сравн.	300	0%	1:4	+	50	250	1.7	30	251		отпада			5	1	260		
5.	600	SAN, 9%	1:6	+	60	260	1.7	30	250		отпада			2.5	1	250		
6.	600	SAN, 9%	1:6	+	60	270	1.7	30	251		отпада			5	1	250		

¹ ТР - количество на термопластичния полимер в тегловни % спрямо масата на реакционната смес

PS - полириленетерсулфон SAN - поли (стирен-съ-акрилонитрил)

² (+) - с катализатор (-) - без катализатор

³ VWZ - продължителност на реакцията

⁴ WZ - добавяна вода в 3-я стадий, изчислена спрямо входящия поток реакционна смес в 1-я стадий

Сравнителни данни

Определен е вискозитетът на стопилката чрез осцилационен метод и в разтворител - сярна киселина, посредством капиларен вискозиметър. Анализирано е също съдържанието на амино- и карбоксилни крайни групи в полимерната смес. Чистота на вложенния аминокпропонирил: 99,5%

Примери	Вискозитет на стопилката при 270°C in (Pas)	Относителен вискозитет	АЕГ (meq/kg)	СЕГ (meq/kg)	Относителен вискозитет след темпериране ⁵
1		2,18	44	55	
сравн. прим. 1		2,19	57	63	
2	100	1,97	30	46	
сравн. прим. 2		2,19	57	63	
3		2,04	44	60	2.3
сравн. прим. 3		2,18	62	53	
4		2,42	40	22	
сравн. прим. 4		2,50	9	65	
5		2,05	44	56	
6		2,41	26	44	

⁵ Темперирането на пробата се извършва при 160°C в поток на азот в продължение на 24 часа

Патентни претенции

1. Метод за получаване на полимерни смеси чрез взаимодействие на най-малко един аминитрил с вода в присъствие на термопластичен полимер, избран от групата: полиариленетери, полиетеримиди, полиамидимиди, стиренови хомо- и съполимери, еластомерни присадени съполимери, етиленови съполимери, получени от дикарбоксилни киселини и диамини, полиамиди и смеси от тях и в даден случай други полиамидобразуващи мономери, който се състои от следните стадии:

(1) взаимодействие на най-малко един аминитрил с вода при температура от 90 до 400°C и налягане от 0,1 до 35 x 10⁶ Pa, при което се получава реакционна смес,

(2) взаимодействие в реакционната смес при температура от 150 до 400°C и налягане, пониско от налягането в първия стадий, като температурата и налягането се избират така, че да се получи първа газова фаза и първа течна или първа твърда фаза или смес от първа твърда и първа течна фаза и първата газова фаза се отделя от първата течна фаза или първата твърда фаза или сместа от първа течна и първа твърда фаза, и

(3) смесване на първата течна фаза или първата твърда фаза или сместа от първата течна и първата твърда фаза с газова или течна фаза, съдържаща вода, при температура от 150 до 370°C и налягане от 0,1 до 30 x 10⁶ Pa, при което се получава полимерна смес, при което при един или повече от стадияте се добавят термопластичните полимери и в даден случай други полиамидобразуващи мономери, при което взаимодействието в стадияте 1, 2 и/или 3 се извършва в присъствие на катализатор Брьонстед-киселина, избрана от групата β -зеолитен катализатор, силикатен катализатор или титановодиоксиден катализатор, включващ от 70 до 100 тегл. % анатаз и от 0 до 30 тегл. % рутил, при което до 40 тегл. % от титановия диоксид могат да бъдат заместени с волфрамов оксид.

2. Метод съгласно претенция 1, който включва допълнително следния стадий:

(4) посткондензация на полимерната смес при температура от 200 до 350°C и налягане, пониско от налягането в стадий 3, при което температурата и налягането се избират така, че да се получи втора, включваща вода и амоняк газова фаза и втора течна или втора твърда фаза, или

смес от втората течна и втората твърда фаза, всяка от които съдържа полимерна смес.

3. Метод за получаване на полимерни смеси чрез взаимодействие на най-малко един аминитрил с вода в присъствие на термопластичен полимер, избран от групата: полиариленетери, полиетеримиди, полиамидимиди, стиренови хомо- и съполимери, еластомерни присадени съполимери, етиленови съполимери, получени от дикарбоксилни киселини и диамини, полиамиди и смеси от тях и в даден случай други полиамидобразуващи мономери, който се състои от следните стадии:

(1) взаимодействие на най-малко един аминитрил с вода при температура от 90 до 400°C и налягане от 0,1 до 35 x 10⁶ Pa, при което се получава реакционна смес,

(2) взаимодействие в реакционната смес при температура от 150 до 400°C и налягане, пониско от налягането в първия стадий, като температурата и налягането се избират така, че да се получи първа газова фаза и първа течна или първа твърда фаза или смес от първа твърда и първа течна фаза и първата газова фаза се отделя от първата течна фаза или първата твърда фаза или сместа от първа течна и първа твърда фаза, и

(3) посткондензация на първата течна или първата твърда фаза или сместа от първа течна и първа твърда фаза при температура от 200 до 350°C и налягане, пониско от налягането в стадий 2, при което температурата и налягането се избират така, че да се получи втора, включваща вода и амоняк газова фаза и втора течна или втора твърда фаза, или смес от втората течна и втората твърда фаза, всяка от които съдържа полимерната смес,

при което в един или повече от стадияте се прибавят термопластични полимери и в даден случай други полиамидобразуващи мономери, при което като реакцията в стадий 1, 2 и/или 3 се извършва в присъствие на катализатор Брьонстед-киселина, избрана от групата: β -зеолитен катализатор, силикатен катализатор или титановодиоксиден катализатор, включващ от 70 до 100 тегл. % анатаз и от 0 до 30 тегл. % рутил, при което до 40 тегл. % от титановия диоксид могат да бъдат заместени с волфрамов оксид.

4. Метод съгласно една от претенциите от 1 до 3, при който количеството на аминитрила в полиамидобразуващите мономери възлиза на 30 до 100% тегл.

5. Метод съгласно една от претенциите от 1 до 4, при който количеството на термопластичните полимери в реакционната смес възлиза на 1 до 75% тегл. спрямо цялата реакционна смес.

6. Метод съгласно една от претенциите от 1 до 5, при който като аминонитрил се използват ω -аминоалкилнитрил с алкиленов радикал ($-\text{CH}_2-$) с 4 до 12 въглеродни атома или аминокларилнитрил с 8 до 13 въглеродни атома.

Издание на Патентното ведомство на Република България
1113 София, бул. "Д-р Г. М. Димитров" 52-Б

Експерт: Б.Божков

Редактор: Р.Георгиева

Пор. № 42574

Тираж: 40 СР