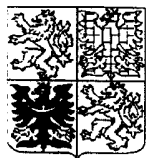


(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1997 - 1763

(22) Přihlášeno: 01.12.1995

(30) Právo přednosti:
12.12.1994 US 1994/355286

(40) Zveřejněno: 17.06.1998
(Věstník č. 6/1998)

(47) Uděleno: 25.04.2001

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 13.06.2001
(Věstník č. 6/2001)

(86) PCT číslo: PCT/EP95/04740

(87) PCT číslo zveřejnění: WO 96/18613

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.⁷:

C 07 D 201/12

C 08 J 11/14

(73) Majitel patentu:

BASF AKTIENGESSELLSCHAFT, Ludwigshafen,
DE;

(72) Původce vynálezu:

Bassler Peter Dr., Viernheim, DE;
Kopietz Michael Dr., Grünstadt, DE;

(74) Zástupce:

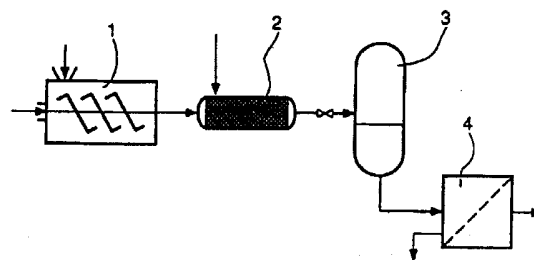
Koreček Ivan JUDr., Na baště sv. Jiří 9, Praha 6,
16000;

(54) Název vynálezu:

**Způsob získání kaprolaktamu z polymerů
obsahujících kaprolaktam a zařízení k
provádění tohoto způsobu**

(57) Anotace:

Způsob získání kaprolaktamu z polymerů obsahujících kaprolaktam v přítomnosti přehřáté vody, při kterém se polymery, obsahující opakující se jednotku $-N(H)-(CH_2)_5-C(O)-$ obsahující hmotnostně 40 až 99,99 % polymerů, obsahujících opakující se jednotku $-N(H)-(CH_2)_5-C(O)-$, 0,01 až 50 % přísad ze souboru zahrnujícího plnidla, organické a anorganické pigmenty a barviva, až 10 % organických a/nebo anorganických přísad, až 40 % polymerů prostých polyamidů, až 60 % polyamidů kromě polykaprolaktamu a kopolyamidů vyrobených na bázi kaprolaktamu, uvádějí do styku s přehřátou vodou o teplotě 280 až 320 °C za tlaku 7,5 až 15 MPa, za hmotnostního poměru vody k polymeru s opakující se jednotkou $-N(H)-(CH_2)_5-C(O)-$ 5:1 až 13:1 a za reakční doby 15 až 90 minut tak, že reakční směs, sestává z vody a z použitého polymeru nebo z použité směsi bez plynné fáze. Zařízení sestává z tavicí jednotky (1), se kterou je spojen reaktor (2) pro hydrolýzu k mísení a k provádění hydrolýzy, přičemž reaktor (2) pro hydrolýzu je spojen se zařízením (3) pro uvolňování tlaku a s oddělovací jednotkou (4).



Způsob získání kaprolaktamu z polymerů obsahujících kaprolaktam a zařízení k provádění tohoto způsobu

5 Oblast techniky

Vynález se týká zlepšeného způsobu získání kaprolaktamu z polymerů obsahujících kaprolaktam v přítomnosti přehřáté vody. Vynález se také týká zařízení k provádění tohoto způsobu a využití způsobu podle vynálezu a příslušného zařízení k recyklování a opětovnému využití odpadů obsahujících polykaprolaktam.

Dosavadní stav techniky

15 Z amerického patentového spisu číslo 4 605 762 je znám kontinuální způsob hydrolytické depolymerace kondenzačních polymerů, při kterém se odpadní materiál, který vzniká při výrobě předmětů z kondenzačních polymerů, podrobuje vodné hydrolyze za teploty 200 až 300 °C a za přetlaku alespoň $15,195 \times 10^5$ Pa ve zvláštní aparatuře. Při tomto způsobu se hydrolyza provádí vodní párou pod vysokým tlakem. Nepopisuje se však hydrolyza kondenzačních produktů, které
20 obsahují plnidla, například skleněná vlákna nebo směsí.

Z amerického patentového spisu číslo 3 939 153 je znám způsob výroby kaprolaktamu z polykaprolaktamu, při kterém se uvádí do vzájemného styku tavenina polymeru a přehřátá vodní pára kontinuálně při teplotě alespoň 315 °C. Nedostatkem tohoto způsobu je nízký výtěžek,
25 který je maximálně 20 % teorie.

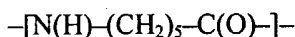
Proto je úkolem vynálezu vyvinout způsob získání kaprolaktamu z polymerů obsahujících opakují se jednotku



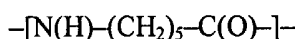
nebo se směsí obsahujících takové polymery, který by poskytoval vyšší výtěžky v nepřítomnosti katalyzátoru. Kromě toho je třeba vyvinout způsob, který by umožňoval zhodnocení polykaprolaktamových odpadů, které obsahují anorganická plnidla za získání kaprolaktamu bez
35 nepříznivého ovlivnění výtěžku.

Podstata vynálezu

40 Způsob získání kaprolaktamu z polymerů obsahujících kaprolaktam v přítomnosti přehřáté vody, spočívá podle vynálezu v tom, že se polymery, obsahující opakující se jednotku



45 nebo směsí obsahující hmotnostně 40 až 99,99 % polymerů, obsahujících opakující se jednotku



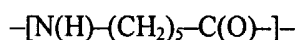
50 0,01 až 50 % přísad ze souboru zahrnujícího plnidla, organické a anorganické pigmenty a barviva,
až 10 % organických a/nebo anorganických přísad
až 40 % polymerů prostých polyamidů,
až 59,99 % polyamidů kromě polykaprolaktamu a kopolyamidů vyrobených na bázi
55 kaprolaktamu,

uvádějí do styku s přehřátou vodou o teplotě 280 až 320 °C a za tlaku 7,5 až 15 MPa, za hmotnostního poměru vody k polymeru s opakující se jednotkou $-\text{[N(H)-(CH}_2)_5\text{-C(O)-]}$ 5:1 až 13:1 a za reakční doby 15 až 90 minut tak, že reakční směs sestává v podstatě z vody a z použitého polymeru nebo z použité směsi bez plynné fáze.

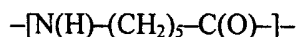
Vynález se také týká zařízení k provádění shora charakterizovaného způsobu, které podle vynálezu spočívá v tom, že sestává z tavicí jednotky, se kterou je spojen reaktor pro hydrolyzu k mísení a k provádění hydrolyzy, přičemž reaktor pro hydrolyzu je spojen se zařízením pro uvolňování tlaku a s oddělovací jednotkou.

Způsob podle vynálezu a zařízení k provádění tohoto způsobu se využívá pro recyklování odpadů obsahujících polykaprolaktam.

Při způsobu podle vynálezu se vychází z polymerů, obsahujících opakující se jednotku



nebo ze směsí obsahujících hmotnostně 40 až 99,99 % polymerů, obsahujících opakující se jednotku



0,01 až 50 % přísad ze souboru zahrnujícího plnidla, organické a anorganické pigmenty a barviva,
až 10 % organických a/nebo anorganických přísad,
až 40 % polymerů prostých polyamidů,
až 59,99 % polyamidů kromě polykaprolaktamu a kopolyamidů vyrobených na bázi kaprolaktamu.

Přehled obrázků na výkresech

Způsob podle vynálezu blíže objasňuje následující podrobný popis a připojený výkres, na kterém je zařízení k provádění vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

Zařízení sestává z tavicí jednotky 1, se kterou je spojen reaktor 2 pro hydrolyzu k mísení a k provádění hydrolyzy, přičemž reaktor 2 pro hydrolyzu je spojen se zařízením 3 pro uvolňování tlaku a s oddělovací jednotkou 4.

S výhodou se používá polymeru polykaprolaktamu o relativní viskozitě 1 až 10, s výhodou 2,0 až 4,0 (měřeno při koncentraci 1 g polymeru na 100 ml hmotnostně 96 % kyseliny sírové při teplotě 25 °C). Může se také používat polykaprolaktamu, který obsahuje hmotnostně 0,01 až 10, s výhodou 1 až 5 % oligomerů, vztaženo na zpracováváný materiál jako celek. V zásadě se může využívat způsobu podle vynálezu i při použití oligomerů kaprolaktamu místo polykaprolaktamu.

Způsobu podle vynálezu se také může používat pro zpracování kopolyamidů kaprolaktamu a jiných monomerů vytvářejících polyamidy, například solí z dikarboxylových kyselin, jako je kyselina adipová, sebaková a terftalová a diaminu, jako je hexamethyldiamin a tetramethyldiamin, s výhodou AH-solí (z kyseliny adipové a z hexamethyldiaminu) a laktamů jako laktamu kyseliny laurové.

Podle dosavadních poznatků se mohou zpracovávat způsobem podle vynálezu všechny polykaprolaktamy z kaprolaktamu, například také polykaprolaktam, který je připravitelný v přítomnosti monokarboxylové nebo dikarboxylové kyseliny nebo aminů, které působí jako prodlužovač řetězce, jako jsou kyselina octová, propionová a benzoová,

5

alkandikarboxylové kyseliny se 4 až 10 atomy uhlíku, jako jsou kyselina adipová, pimelová, korková, azelainová, sebaková, undekandikyselina, dodekandikyselina a jejich směsi,

10

cykloalkandikarboxylové kyseliny se 5 až 8 atomy uhlíku, jako jsou kyselina cyklopentan-1,3-dikarboxylová, cyklohexan-1,4-dikarboxylová, a jejich směsi,

15

benzen a naftalendikarboxylové kyseliny, která obsahuje až dvě skupiny sulfonové kyseliny včetně jejich solí s alkalickými kovy, přičemž skupiny karboxylové kyseliny spolu nesousedí, jako jsou kyselina tereftalová, isoftalová, naftalen-1,2-dikarboxylová, 5-sulfoisoftalová a její sodná nebo lithná sůl a jejich směsi a 1,4-piperazindialkandikarboxylové kyseliny s 1 až 6 atomy uhlíku v alkanovém podílu, jako je kyselina 1,4-piperazindioctová, 1,4-piperazindipropionová, 1,4-peperazindibutanová, 1,4-peperazindipentanová a 1,4-peperazindihexanová kyselina.

20

Odpovídající kopolyamidy jsou pracovníkům v oboru známy a vyrábějí se známými způsoby (například patentové spisy WO/93/25736 a DE-A 14 95 198 a DE-A 25 58 480).

25

Jakožto anorganická plnidla se mohou používat všechna pro konfekcionování polyamidů používaná plnidla, jako jsou skleněná vlákna, uhličitán vápenatý a mastek. Jakožto anorganické a organické pigmenty a barviva se mohou používat všechny pro barvení polyamidů používané pigmenty a barviva, jako jsou oxid titaničitý, sulfit kademnatý, oxidy železa a saze, jakož také obvyklá barviva pro barvení taveniny, jako jsou komplexní sloučeniny chromu a mědi.

30

Jakožto organické a anorganické přísady se mohou používat běžné stabilizátory a zpomalovače oxidace, činidla proti tepelnému rozkladu a proti nepříznivému působení ultrafialového světla, antistatická činidla a činidla chránící proti hoření.

35

Jakožto zpomalovače oxidace a tepelné stabilizátory se příkladně uvádějí stericky bráněné fenoly, hydrochinony, fosfity a směsi těchto sloučenin, jakož také sloučeniny mědi, jako jodid měďný a octan měďnatý.

40

Jakožto UV-stabilizátory se příkladně uvádějí substituované rosorciny, salicyláty, benzotriazoly, benzofenony a bráněné aminové stabilizátory proti působení světla („hindered amine light stabilizer“ = HALS). K tomuto účelu jsou také vhodné sloučeniny dvoumocného manganu.

45

Jakožto činitel proti ohni se může používat běžných sloučenin obsahujících fosfor a dusík s fosforem, jako jsou estery kyseliny fosforečné, fosforité fosfonové a fosfinové, jakož také terciární fosfiny a fosfinoxidy, jako trifenylfosfinoxid, fosfonnitrilchlorid, esteramidy kyseliny fosforečné, amidy kyseliny fosforečné, amidy kyseliny fosfinové, tris-(aziridinyl)fosfinoxid a tetrakis(hydroxymethyl)fosfoniumchlorid.

50

Jakožto polymerů, prostých polyamidů se může používat obvyklých termoplastických technických polymerů, jako jsou polymery na bázi ethylenu, propylenu, styrenu a jejich kopolymery s butadienem a akrylonitrilem (ABS-plasty).

55

Jakožto polyamidy se mohou používat kromě polykaprolaktamu a kopolyamidů připravitelných na bázi kaprolaktamu, například polyamid 66, polyamid 610, a polyamid 46.

S výhodou se zpracovává polykaprolaktam s obsahem anorganických plnidel, zvláště se skleněnými vlákny, který se má likvidovat nebo odpady, které vznikají při výrobě polykaprolaktamu a při jeho zpracování na vlákna, fólie a výrobky lisostříkem nebo vytlačováním, dále hotové výrobky jako fólie, obaly, tkaniny, koberce, vlákna a vytlačované součásti, které se mají jako odpad likvidovat.

Při způsobu podle vynálezu se uvádějí do styku shora jmenované polymery s přehřátou vodou o teplotě 280 až 320 °C, s výhodou 295 až 310 °C a především 300 až 305 °C a za tlaku 7,5 až 15 MPa, s výhodou 10 až 15 MPa a především 10 až 12 MPa za hmotnostního poměru vody k polymeru s opakující se jednotkou $-\text{[N(H)-(CH}_2\text{)}_5\text{-C(O)-]}$ 5:1 až 13:1, s výhodou 8:1 až 13:1, za reakční doby pod tři hodiny, s výhodou 15 až 90 minut a především 30 až 60 minut.

Pro úspěch způsobu podle vynálezu je podstatné, aby se podmínky hydrolýzy za shora uvedených hodnot volily tak, aby reakční směs, sestávající z vody a z použitého polymeru nebo z použité směsi, byla prostá jakékoliv plynné fáze.

Reakční směs, získaná hydrolýzou, se může zpracovávat o sobě známým způsobem například tak, že se kaprolaktam odděluje od případných pevných podílů, jako jsou například skleněná vlákna, plnidla a pigmenty a zavádí se do dalších stupňů čištění, s výhodou destilací.

Způsobem podle vynálezu získaný kaprolaktam se může přirozeně opětovně zpracovávat na polykaprolaktam nebo na odpovídající kopolymery nebo směsi.

Podle výhodného způsobu provedení se roztaví shora uvedené polymery nebo jejich směsi tím, že se zahříváním zdržují na teplotě 250 až 350 °C, s výhodou 290 až 300 °C. Následně nebo s výhodou současně se zahušťuje takto získaná tavenina na tlak 7,5 až 30, s výhodou 7,5 až 15 MPa, přičemž se tlak účelně volí tak, aby byl nepatrně vyšší než tlak přehřáté vody, za kterého se tavenina (tavenina A) následně uvádí do styku s přehřátou vodou, aby se předešlo zpětnému proudění přehřáté vody do tavicí jednotky 1. Při obzvláště výhodném provedení způsobu podle vynálezu se provádí tavení a zahušťování současně na běžném extruderu jakožto tavicí jednotce 1.

Následně se uvádí do styku přehřátá voda a v tavicí jednotce 1 zhuštěná tavenina (tavenina A) v reaktoru 2 pro hydrolýzu. Teplota a tlak se při způsobu podle vynálezu volí tak, aby v reaktoru 2 pro hydrolýzu zvláště v průběhu hydrolýzy nebyla žádná plynná fáze. Teploty jsou obecně 280 až 320 °C, s výhodou 290 až 310 °C a zvláště 300 až 305 °C a tlak je zpravidla 7,5 až 15, s výhodou 10 až 12 MPa. Doba prodlevy v reaktoru 2 pro hydrolýzu závisí v podstatě na množství přidané vody, vztaženo na opakující se jednotku



a je zpravidla 15 až 90 a s výhodou 30 až 60 minut.

Jako reaktoru 2 pro hydrolýzu se může používat trubky odolávající tlaku, přičemž tento reaktor má popřípadě vestavby, jako jsou míchadla typu SMX (společnost Sulzer) (Chem.-Ind.-Tech. 62, str. 650 až 654, 1990). Podle výhodného provedení se používá trubkového reaktoru s poměrem délka/průměr 20:1 až 150:1, s výhodou 50:1 až 120:1.

Produkt z reaktoru 2 pro hydrolýzu se vede při výhodném provedení vynálezu do zařízení (3) pro uvolňování tlaku, které je jednostupňové nebo dvoustupňové, přičemž se v podstatě dvoufázově vytvoří pokles tlaku na 0,1 až 1,6 kPa, s výhodou 0,1 až 0,4 kPa: plynná fáze B obsahuje v podstatě vodu a popřípadě nepatrná množství jiných těkavých látek, jako kaprolaktam a stopy těkavých aminových sloučenin a neplynná fáze C obsahuje v podstatě hlavní množství štěpeného kaprolaktamu, jakož také podle složení použité směsi případné složky, jako například skleněná vlákna, pigmenty a přísady. Zpravidla se odděluje plynná a vodní páru obsahující fáze B od

neplynné fáze C v zařízení (3) pro uvolňování tlaku, přičemž se s výhodou ve vhodné aparatuře například v destilační aparatuře nebo v odpařovacím stupni, voda oddělí a pak se přimísí do vody, která se zavádí do hydrolýzy polymerů nebo směsí v reaktoru 2 pro hydrolýzu.

- 5 Neplynná fáze C, která obsahuje zpravidla vodu, popřípadě složky, jako jsou organické nebo anorganické přísady, polymery prosté polyamidu a polyamidy s výjimkou polykaprolaktamu a kopolyamidů, připravených na bázi kaprolaktamu a zpravidla hmotnostně 5 až 20 % kaprolaktamu se vede podle výhodného provedení vynálezu do oddělovací jednotky (4), kde se odstraňují případné nerozpustné podíly, jako přísady například skleněná vlákna, pigmenty a jiné polymery.

10 Jako oddělovací jednotka (4) se může použít běžné filtrační zařízení jako pásový filtr a vypláchnutelný svíчковý filtr nebo jako jiné běžné zařízení, které umožňuje kontinuální nebo vsázkové oddělování, s výhodou se však používá pásového filtru nebo vypláchnutelného svíčkogého filtru.

20 Roztok, zbavený nerozpustných podílů, se může zpracovávat o sobě známými způsoby, například tak, že se voda oddělí od kaprolaktamu destilací a obdobně se pro zpracování plynné fáze B zavádí do vody pro hydrolýzu a kaprolaktam se zavádí pro čištění, například do jednotky pro čištění surového kaprolaktamu. Další možností, jak lze kaprolaktam, získaný způsobem podle vynálezu čistit, jsou známy například z evropských patentových spisů číslo EP-A 568882 a 570843. Vyčištěný kaprolaktam se pak může znova používat, například pro výrobu polyamidu PA 6.

25 Způsobu podle vynálezu a zařízení k provádění tohoto způsobu se využívá pro recyklování odpadů obsahujících polykaprolaktam, jako jsou použité koberce, zbytky koberců, odpady při výrobě polyamidu 6 a směsí polyamidů, které obsahují hmotnostně až 60 % polyamidu, které nejsou na bázi kaprolaktamu.

30 Předností způsobu podle vynálezu jsou výtěžky štěpení až 96 %, krátké prodlevy a nepatrná množství odpadů a rozpouštědel, které by se musely jinak likvidovat.

35 Vynález objasňují, nijak však neomezuji následující příklady praktického provedení. Procenta jsou míněna vždy hmotnostně, pokud není uvedeno jinak.

Příklad 1

40 Do 3–1–trubkového reaktoru (poměr délka/průměr 110:1) se zavádí za hodinu 0,3 kg polykaprolaktamu (Ultramid^R BS 700, o relativní viskozitě 2,7 (měřeno na 1% roztoku v 96% kyselině sírové při teplotě 23 °C) o teplotě 270 °C a za tlaku 20 MPa, jakož také 2,7 kg vody o teplotě 290 °C a tlaku 12 MPa. Střední doba prodlevy je 60 minut. Po opuštění reaktoru se produkt chladí na teplotu 115 °C a tlak se uvolní na 0,1 kPa. Získaná reakční směs se analyzuje plynovou chromatografií. Výsledky jsou uvedeny v připojené tabulce.

45

Příklad 2 až 11

50 Opakuje se způsob podle příkladu 1 avšak za různých poměrů vody k polymeru a za různých teplot. Výsledky jsou opět uvedeny v tabulce.

Průmyslová využitelnost

5 Způsob pro recyklování odpadů obsahujících polykaprolaktam, jako jsou použité koberce, zbytky koberců, odpady při výrobě polyamidu 6 a směsí polyamidů, které obsahují hmotnostně až 60 % polyamidu, které nejsou na bázi kaprolaktamu. Dosahuje se výtěžků štěpení až 96 %, krátké prodlevy a nepatrných množství odpadů a rozpouštědel, které by se musely jinak likvidovat.

Tabulka

10

Příklad	Hmotn. poměr H ₂ :polykaprolaktam	Teplota [°C]	Tlak [MPa]	Doba prodlevy [min]	Výtěžek kaprolaktamu [%]
1	10,2:1	290	12,0	34	75
2	10,6:1	292	12,0	51	92,5
3	10,0:1	296	12,0	54	93,6
4	10,4:1	296	12,0	60	94
5	8,0:1	300	12,0	70	92
6	8,3:1	300	12,0	60	96
7	11,0:1	305	12,0	60	96
8	11,0:1	300	12,0	55	95,9
9	13,0:1	300	12,0	55	96,4
10	11,0:1	320	13,0	50	85
11	10,0:1	300	13,0	90	80

15

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob získání kaprolaktamu z polymerů obsahujících kaprolaktam v přítomnosti přehřáté vody, vyznačující se tím, že se polymery, obsahující opakující se jednotku

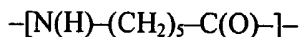
20



nebo směsi obsahující hmotnostně

40 až 99,99 % polymerů, obsahujících opakující se jednotku

25



0,01 až 50 % přísad ze souboru zahrnujícího plnidla, organické a anorganické pigmenty a barviva,

30 až 10 % organických a/nebo anorganických přísad

až 40 % polymerů prostých polyamidů,

až 59,99 % polyamidů kromě polykaprolaktamu a kopolyamidů vyrobených na bázi kaprolaktamu,

35 uvádějí do styku s přehřátou vodou o teplotě 280 až 320 °C a za tlaku 7,5 až 15 MPa, za hmotnostního poměru vody k polymeru s opakující se jednotkou $-\text{N}(\text{H})-(\text{CH}_2)_5-\text{C}(\text{O})-$ 5:1 až 13:1 a za reakční doby 15 až 90 minut, přičemž reakční směs sestává z vody a z použitého polymeru nebo z použité směsi bez plynné fáze.

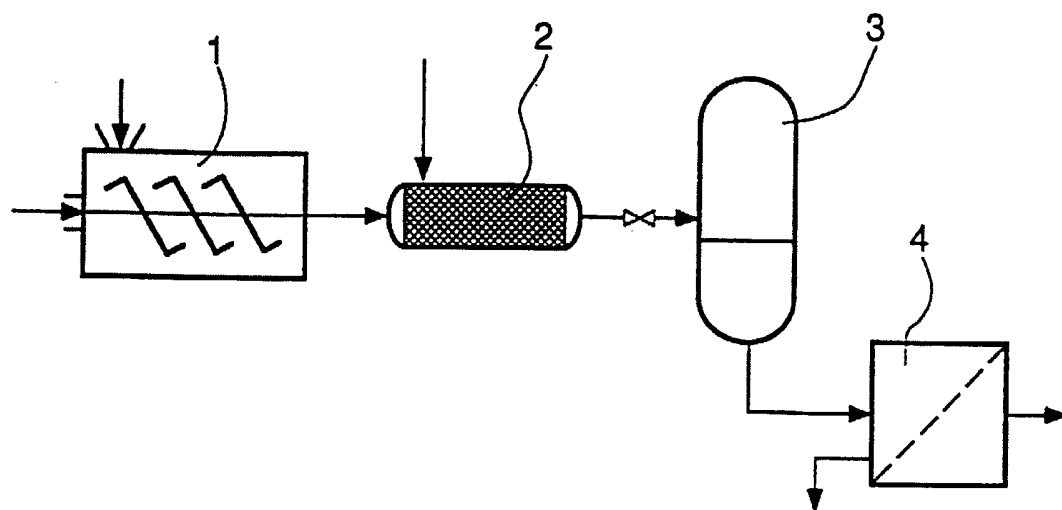
40

2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se použije polymer nebo směs o teplotě 250 až 350 °C a tlaku 7,5 až 30 MPa ve formě taveniny, po smísení taveniny s vodou o teplotě 280 až 320 °C a tlaku 7,5 až 15 MPa se z reaktoru pro hydrolýzu odvádí neplynná fáze za odpařování uvolňováním tlaku za získání plynné a neplynné fáze, oddělují se případně nekapalné
5 podíly z neplynné fáze, obsahující kaprolaktam a pevnou fázi a popřípadě se převádí takto získaná kapalná fáze do stupně čištění kaprolaktamu.

3. Zařízení k provádění způsobu podle nároku 1 nebo 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že sestává z tavicí jednotky (1), se kterou je spojen reaktor (2) pro hydrolýzu k mísení a k provádění
10 hydrolýzy, přičemž reaktor (2) pro hydrolýzu je spojen se zařízením (3) pro uvolňování tlaku a s oddělovací jednotkou (4).

15

1 výkres



Konec dokumentu