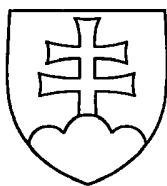


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19)

SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

- (22) Dátum podania prihlášky: 23.02.1999
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 198 08 490.0
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: 27.02.1998
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: DE
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: 09.04.2001
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade
vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky
podľa PCT: PCT/EP99/01169
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky
podľa PCT: WO 99/43734

(21) Číslo dokumentu:

1163-2000

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.⁷ :

C 08G 69/08

C 08G 69/04

(71) Prihlasovateľ: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE;

(72) Pôvodca vynálezu: Mohrschladt Ralf, Schwetzingen, DE;
Hildebrandt Volker, Mannheim, DE;

(74) Zástupca: Žovicová Viera, Mgr., Bratislava, SK;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Spôsob výroby polyamidov zo zlúčenín aminokarboxylových kyselín**

(57) Anotácia:

Vynález sa týka spôsobu výroby polyamidov reakciou zlúčenín aminokarboxylových kyselín v zmesi s aminonitrilmi a ich produktmi hydrolýzy a prípadne reagujú v prítomnosti vody. Okrem toho sa zlúčeniny nechajú reagovať v kvapalnej fáze, pričom sa podrobia zvýšenému tlaku a zvýšenej teplote, a v prítomnosti kovových oxidov ako heterogénnych katalyzátorov, pričom kovové oxidy sa umiestnia dovnútra taveniny, čo umožňuje mechanické oddelenie z reakčnej zmesi a odstránenie z reakčnej zmesi v priebehu alebo po polymerizácii.

Spôsob výroby polyamidov zo zlúčenín aminokarboxylových kyselín

Oblasť techniky

Vynález sa týka spôsobu výroby polyamidov zo zlúčenín aminokarboxylových kyselín, získaných polyamidov a ich použitia.

Doterajší stav techniky

Polyamidy sa vyrábajú nielen z kaprolaktámu, ale tiež, okrem iného, z aminokapronitrilu.

Americký patent US 2,245,129 opisuje vsádzkovú dvojstupňovú výrobu polykaprolaktámu z aminokapronitrilu („ACN“) a vody pri teplote v rozsahu od 150 do 300 °C, riadenú špeciálnym teplotným programom ako funkciu množstva pridanej vody a pri tlaku nie vyššom ako 30 bar. Nevýhodou tohto spôsobu sú dlhé reakčné časy (20 hodín v prvom stupni), nízka viskozita výsledného polykaprolaktámu a vysoká hladina prchavých zásad (v podstate primárnych amidov kyselín) v porovnaní s polykaprolaktámmi vyrábaným z kaprolaktámu.

Americký patent US 4,568,736 čiastočne rieši problémy opísané v US 2,245,129 použitím katalyzátorov obsahujúcich fosfor a síru. Použitie týchto katalyzátorov zlepšuje nízky časopriestorový výťažok spôsobu opísaného v americkom patente US 2,245,129. Avšak, hladina prchavých zásad vo všetkých produktoch vyrobených týmto spôsobom je ešte stále príliš vysoké, takže polyamidy sa obťažne spracovávajú a vykazujú znížený počet koncových karboxylových skupín. Stechiometrický nesúlad medzi koncovými aminoskupinami a karboxylovými skupinami v produktoch spracovania je zodpovedný za vykazovanie ich nedostatočného stupňa polymerizácie a pomalá zvyšovanie molekulovej hmotnosti počas temperovania.

Okrem toho, úplné odstránenie katalyzátorov je v skutočnosti nemožné, takže chemické a fyzikálne vlastnosti polymérov vyrábaných s použitím katalyzátorov, ako je typ a množstvo koncových skupín alebo vlastnosti pretrhnutia počas spriadania, je nepriaznivo ovplyvnené.

Premetom predloženého vynálezu je poskytnúť spôsob výroby polyamidov, ktoré by neobsahovali nevýhody vyššie uvedených postupov. Spôsob poskytuje polyamidy s vysokou konverziou a vlastnosti polyamidov nebudú ohrozené prítomnosťou prídavných zložiek, ktoré nie je možné oddeliť.

Podstata vynálezu

Zistili sme, že tento predmet sa dá dosiahnuť spôsobom výroby polyamidov reakciou zlúčenín aminokarboxylových kyselín všeobecného vzorca I



v ktorom

R^1 znamená OH, O- C_{1-12} -alkyl alebo NR^2R^3 , pričom

R^2 a R^3 predstavujú navzájom nezávisle vodík, C_{1-12} -alkyl alebo C_{5-8} -cykloalkyl, a

m znamená celé číslo od 3 do 12,

případne v zmesi s aminonitrilmi a ich produktmi hydrolýzy a prípadne v prítomnosti vody,

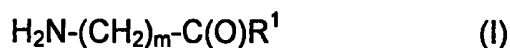
v kvapalnej fáze pri zvýšenej teplote v prítomnosti kovových oxidov ako heterogénnych katalyzátorov, pričom kovové oxidy sa používajú vo forme, ktorá umožňuje mechanické odstránenie z reakčnej zmesi a pričom sa odstraňujú z reakčnej zmesi v priebehu alebo po polymerizácii.

Pri spôsobe použité zlúčeniny aminokarboxylových kyselín alebo zmesí sa môžu získať kompletnou alebo nekompletnou reakciou aminonitrilov s vodou v predchádzajúcom stupni. Podiel zlúčeniny (zlúčenín) aminokarboxylovej kyseliny v zmesi, ktorá sa má polymerizovať výhodne predstavuje nie menej ako 75 % hmotnostných, predovšetkým výhodne nie menej ako 95 % hmotnostných.

Zistilo sa, že reakcia zlúčenín aminokarboxylových kyselín alebo zmesí obsahujúcich zlúčeniny aminokarboxylových kyselín a aminonitrilov vedie

k polyamidu rýchlejším a zlepšeným spôsobom. Použitie homogénnych katalyzátorov, ktoré zhoršujú vlastnosti produktu je vylúčené.

Východiskovými materiálmi použitými v spôsobe podľa vynálezu sú zlúčeniny aminokarboxylových kyselín všeobecného vzorca I



v ktorom

R^1 znamená OH, $-\text{O}-\text{C}_{1-12}$ -alkyl alebo $-\text{NR}^2\text{R}^3$, kde

R^2 a R^3 predstavujú navzájom nezávisle vodík, C_{1-12} -alkyl alebo C_{5-8} -cykloalkyl, a

m znamená 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, alebo 12,

prípadne v zmesi s aminonitrilmi.

Predovšetkým výhodnými zlúčeninami aminokarboxylových kyselín sú také zlúčeniny, v ktorých R^1 znamená OH, $-\text{O}-\text{C}_{1-4}$ -alkyl, ako je $-\text{O}$ -metyl, $-\text{O}$ -etyl, $-\text{O}$ -*n*-propyl, $-\text{O}$ -*i*-propyl, $-\text{O}$ -*n*-butyl, $-\text{O}$ -sek-butyl, $-\text{O}$ -terc-butyl a $-\text{NR}^2\text{R}^3$, ako je $-\text{NH}_2$, $-\text{NHMe}$, $-\text{NHEt}$, $-\text{NMe}_2$ a NEt_2 a m znamená 5.

Predovšetkým špecificky výhodné sú kyselina 6-aminokaprónová, metylester kyseliny 6-aminokaprónovej, etylester kyseliny 6-aminokaprónovej, 6-amino-(*N*-metyl)kaprónamid, 6-amino-(*N,N*-dimetyl)kaprónamid, 6-amino-(*N*-etyl)kaprónamid, 6-amino-(*N,N*-dietyl)kaprónamid a 6-aminokaprónamid.

Východiskové zlúčeniny sú komerčne dostupné alebo sa pripravia napríklad ako je opísané v dokumentoch EP-A-0 234 295 a Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 17, (1978), 9 až 16.

Použitým aminokapronitrilom môže byť v podstate akýkoľvek aminonitril, t.j. akákoľvek zlúčenina obsahujúca najmenej jednu aminoskupinu a najmenej jednu nitrilovú skupinu. ω -Aminonitrily sú výhodné, predovšetkým ω -aminoalkylnitrily obsahujúce 4 až 12 atómov uhlíka, výhodnejšie 4 až 9 atómov uhlíka v alkylénovej časti, alebo aminoalkylarylnitrily obsahujúce od 8 do 13 atómov uhlíka, pričom

výhodnými aminoalkylarylnitrilmi sú tie, ktoré obsahujú alkylovú vložku pozostávajúcu najmenej z jedného atómu uhlíka medzi aromatickou jednotkou a nitrilovou skupinou. Špecificky výhodnými aminonitrilmi sú tie, ktoré obsahujú aminoskupinu a nitrilovú skupinu v 1,4-polohe navzájom voči sebe.

Používaným ω -aminoalkylnitrilom je výhodne ω -aminoalkylnitril, v ktorom alkylénová časť ($-\text{CH}_2-$) výhodne obsahuje od 4 do 12 atómov uhlíka, predovšetkým výhodne od 4 do 9 atómov uhlíka, ako je 6-amino-1-kyanopentán (6-aminokapronitril), 7-amino-1-kyanohexán, 8-amino-1-kyanoheptán, 9-amino-1-kyanooktán, 10-amino-1-kyanononán, predovšetkým výhodne 6-aminokapronitril.

6-Aminokapronitril sa zvyčajne získa hydrogenáciou adiponitrilu s použitím známych postupov, ktoré sú opísané napríklad v dokumentoch DE-A 836 938, DE-A 848 654 alebo US 5 151 543. Je taktiež možné použiť zmesi viacerých aminonitrilov.

Katalyzátormi používanými na heterogénnu katalýzu môžu byť známe kovové oxidy, ako je oxid zirkónia, oxid hliníka, oxid horčíka, oxid céru, oxid lantánu a výhodne oxid titaničitý, ako aj beta-zeolity a vrstvené kremičitany pre heterogénnu katalýzu. Predovšetkým výhodný je oxid titaničitý v anatasovej forme. Ďalej sa zistilo, že silikagél, zeolity a obohatené kovové oxidy, pričom použitými činidlami na obohatenie sú ruténium, meď alebo fluorid, signifikantne zlepšujú reakciu uvedených východiskových materiálov. Podľa predloženého vynálezu, heterogénny katalyzátor má makroskopickú formu, ktorá umožňuje mechanické odstránenie z polymérnej taveniny, napríklad pomocou sít alebo filtrov. Vynález ponúka použitie katalyzátora vo forme výlisku alebo granule alebo vo forme povlaku na náplniach a/alebo hmotných elementoch.

V ďalšom uskutočnení sa zlúčeniny aminokarboxylových kyselín nechajú reagovať s homogénne rozpustenými kyslými ko-katalyzátormi alebo zmesou rozlične katalyticky aktívnych zlúčenín v prítomnosti vyššie uvedených heterogénnych katalyzátorov. Výhodnými ko-katalyzátormi sú na tento účel kyslé katalyzátory, ako sú vyššie uvedené karboxylové kyseliny, kyselina tereftalová, kyselina adipová, kyselina propiónová a kyselina izoftalová, alebo zlúčeniny fosforu obsahujúce kyslík, predovšetkým kyselina fosforečná, kyselina fosforitá, kyselina

fosforhá, ich alkalické soli a ich soli s kovmi alkalických zemín a amónne soli, alebo zlučeniny síry obsahujúce kyslík, predovšetkým kyselina sírová a kyselina siričitá.,

Výhodné je použitie katalyzátora Brönstedovej kyseliny zvoleného katalyzátora beta-zeolitu, katalyzátora vrstveného kremičitanu alebo katalyzátora oxidu titaničitého obsahujúceho od 70 do 100 % hmotnostných anatasovej formy a od 0 do 30 % hmotnostných rutilu, v ktorom až do 40 % hmotnostných oxidu titaničitého môže byť nahradených oxidom volfrámu. Podiel anatasu v katalyzátore oxidu titaničitého by mal byť čo možno najvyšší. Výhodné je použitie čistého anatasového katalyzátora. Katalyzátor výhodne obsahuje objem pórov od 0,1 do 5 ml/g, predovšetkým výhodne od 0,2 do 0,5 ml/g. Stredný priemer pórov je výhodne v rozsahu od 0,005 do 0,1 μm , predovšetkým výhodne v rozsahu od 0,01 do 0,06 μm . Ak sa použijú produkty s vysokou viskozitou, stredný priemer pórov môže byť väčší. Rezná tvrdosť je výhodne väčšia ako 20 N, predovšetkým väčšia ako 25 N. Špecifický merný povrch BET je výhodne väčší ako 40 m^2/g , výhodne viac ako 100 m^2/g . Ak je špecifický merný povrch BET menší, objemová hmotnosť by mala byť primerane vyššia, aby sa zabezpečila primeraná účinnosť katalyzátora. Predovšetkým výhodné katalyzátory majú nasledujúce vlastnosti: 100 % anatasu; 0,3 ml/g objem pórov; 0,02 μm stredný priemer pórov; 32 N rezná tvrdosť; 116 m^2/g špecifický merný povrch BET alebo 84 % hmotnostných anatasu; 16 % hmotnostných rutilu; 0,3 ml/g objem pórov; 0,03 μm stredný priemer pórov; 26 N rezná tvrdosť; 46 m^2/g špecifický merný povrch BET. Katalyzátor sa môže pripraviť z komerčných práškov, aké sú dostupné napríklad od Degussa, Finnti alebo Kemira. Ak sa použije oxid vofrámu, až do 40 % hmotnostných, výhodne až do 30 % hmotnostných, predovšetkým výhodne od 15 do 25 % hmotnostných oxidu titaničitého sa nahradí oxidom volfrámu. Katalyzátory sa môžu pripraviť ako je opísané v Ertl, Knözinger, Weikamp: „Handbook of heterogenous catalysis“, VCH Weinheim, 1997, str. 98 a nasl.

Reakčné nádoby sa naplnia materiálom katalyzátora takým spôsobom, aby sa maximalizoval povrchová plocha dostupná pre všetky objemové elementy reakčného roztoku. Pripadne sa reakčná zmes môže nechať recirkulovať prečerpávaním, aby sa zlepšila výmena reaktantov na povrchu katalyzátora.

Ak sa reakčná zmes nechá reagovať v prítomnosti katalyzátora s pevným lôžkom, teplota reakčnej zmesi sa výhodne pohybuje v rozsahu od 175 do 350 °C, výhodnejšie v rozsahu od 200 do 300 °C, predovšetkým výhodne v rozsahu od 230 do 270 °C. Nižší limit teploty závisí tiež od stupňa polymerizácie a obsahu vody v tavenine, pretože fázový prechod kvapalina-pevná látka by bolo potrebné vylúčiť. V neprítomnosti katalyzátora s pevným lôžkom sa teplota reakčnej zmesi pohybuje v rozsahu od 200 do 350 °C, výhodne v rozsahu od 220 do 300 °C, predovšetkým výhodne v rozsahu od 240 do 280 °C.

V spôsobe podľa vynálezu sa uvedené zlúčeniny alebo zmesi nechajú reagovať v prítomnosti katalyzátorov kovových oxidov a prípadne s vodou za vzniku polyamidu.

Uskutočnenia spôsobu sú charakterizované profilmi teplota-čas a tlak-čas, ktoré závisia od použitých reakčných činidiel a katalyzátorov. Časová závislosť tlaku a teploty závisí priamo na vývoji reakcie, na požadovanej distribúcii molekulovej hmotnosti alebo viskozite konečného produktu a na množstve vody, ktoré sa má odstrániť z reakčnej zmesi.

Množstvo stupňov spôsobu a obsah vody reakčnej zmesi závisí od zloženia a špecificky od obsahu amidovej a nitrilovej skupiny reakčnej zmesi. Jedno- a dvojstupňové uskutočnenia sú výhodné, ak reakčné činidlá neobsahujú žiadne amidové ani nitrilové skupiny alebo obsah amidovej a nitrilovej skupiny reakčnej zmesi je malý a výhodne menší ako 30 % molárnych, predovšetkým výhodne menší ako 5 % molárnych, vzťahnuté na východiskové monoméry. Jednostupňové uskutočnenie je predovšetkým výhodné v prípade, ak sa nechá reagovať samotná aminokaprónová kyselina. Ak sa nechajú reagovať zmesi obsahujúce aminonitrilové a/alebo amidové skupiny, predovšetkým výhodné sú troj- a štvorstupňové uskutočnenia.

Jednostupňová metóda

V jednostupňovom uskutočnení sa tlak a teplota výhodne nastaví takým spôsobom, aby sa získala kvapalná fáza, ktorá obsahuje reakčnú zmes a vodnú fázu, ktoré sa môžu oddeliť.

Polykondenzácia zmesi výhodne obsahujúca vysoký obsah kyseliny aminokaprónovej, sa potom môže uskutočňovať napríklad podobne ako pri známych kontinuálnych a vsádzkových (diskontinuálnych) postupoch, ktoré sa používajú pri polymerizácii kaprolaktámu a sú opísané v dokumentoch DE-A-44 13 177, DE-A-14 95 198, DE-A-25 58 480, EP-A-0 020 946 a v Polymerization Processes, strany 424 až 467, Interscience, New York, 1977 a v Handbuch der Technischen Polymerchemie, strany 546 až 554, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1993, s výnimkou vyššie uvedených nižších reakčných teplôt. Obsah vody reakčnej zmesi závisí predovšetkým od obsahu amidu v zmesi.

Ak sa použijú výlučne aminoalkánové kyseliny a špecificky kyselina aminokaprónová, reakcia reaktantov sa uskutočňuje bez vody.

Viacstupňová metóda

Na reakciu zmesi zlúčenín aminokarboxylových kyselín a aminonitrilov, uskutočnenia spôsobu podľa vynálezu výhodne majú 2, 3 alebo 4 stupne. Polymerizácia sa môže uskutočňovať najmenej v troch stupňoch, pričom prvý stupeň sa uskutočňuje pri zvýšenom tlaku, pri ktorom je reakčná zmes, s výnimkou heterogénneho katalyzátora, prítomná vo forme jednoduchkej kvapalnej fázy a posledný stupeň sa uskutočňuje ako postkondenzácia pri tlaku v rozsahu od $0,01 \times 10^5$ do 10×10^5 Pa, pričom heterogénny katalyzátor môže byť prítomný buď v jednom z týchto dvoch alebo v oboch stupňoch. Predovšetkým výhodné sú uskutočnenia, ktoré majú 4 stupne, ak sú v reakčnej zmesi prítomné amidové a/alebo nitrilové skupiny.

Vynález poskytuje, výhodne kontinuálny, spôsob výroby polyamidu reakciou najmenej jednej zlúčeniny aminokarboxylovej kyseliny, prípadne v zmesi, obsahujúcej nasledovné stupne:

- (1) reakciu zlúčenín aminokarboxylovej kyseliny, prípadne v zmesi, pri teplote od 175 do 300 °C a tlaku od 0,1 do 35×10^6 Pa v prietokovom potrubí, ktoré môže byť naplnené katalyzátorom Brönstedovej kyseliny zvoleným z katalyzátora beta-zeolitu, katalyzátora vrstveného kremičitanu alebo katalyzátora oxidu titaničitého obsahujúceho od 70 do 100 % hmotnostných anatasu a od 0 do 30 % hmotnostných rutilu,

v ktorom až do 40 % hmotnostných oxidu titaničitého môže byť nahradených oxidom volfrámu, za získania reakčnej zmesi,

- (2) ďalej reagovaním reakčnej zmesi pri teplote od 150 do 350 °C a tlaku, ktorý je nižší ako tlak v stupni 1 v reakcii, ktorá sa môže uskutočňovať v prítomnosti katalyzátora Brönstedovej kyseliny zvoleného z katalyzátora beta-zeolitu, katalyzátora vrstveného kremičitanu alebo katalyzátora oxidu titaničitého obsahujúceho od 70 do 100 % hmotnostných anatasu a od 0 do 30 % hmotnostných rutilu, v ktorom až do 40 % hmotnostných oxidu titaničitého môže byť nahradených oxidom volfrámu, pričom teplota a tlak sa zvolí takým spôsobom, aby sa získala prvá plynná fáza a prvá kvapalná fáza alebo prvá pevná fáza alebo zmes prvej pevnej a prvej kvapalnej fázy, pričom prvá plynná fáza sa oddelí od prvej kvapalnej alebo prvej pevnej fázy alebo od zmesi prvej kvapalnej a prvej pevnej fázy, a
- (3) zmiešaním prvej kvapalnej alebo prvej pevnej fázy alebo zmesi prvej kvapalnej a prvej pevnej fázy s plynnou fázou alebo kvapalnou fázou obsahujúcou vodu pri teplote od 150 do 370 °C a tlaku od 0,1 do 30×10^6 Pa za získania zmesi produktu.

Vyššie uvedený spôsob ďalej výhodne zahrňuje nasledujúci stupeň:

- (4) poskondenzovanie zmesi produktu pri teplote od 200 do 350 °C a tlaku, ktorý je nižší ako tlak v stupni 3, pričom teplota a tlak sú zvolené tak, aby sa získala druhá plynná fáza obsahujúca vodu a podľa možnosti amoniak, a druhá kvapalná alebo druhá pevná fáza alebo zmes druhej kvapalnej a druhej pevnej fázy, ktoré (každá z nich) obsahujú polyamid.

Stupne spôsobu zodpovedajú vyššie uvedeným stupňom (1), (2), (3) a (4), dvojstupňové uskutočnenie spôsobu kombinácii stupňov (1) a (4), trojstupňové uskutočnenie spôsobu kombinácii stupňov (1), (2) a (4) a štvorstupňové uskutočnenie spôsobu kombinácii stupňov (1) až (4).

Vyššie opísané stupne, t.j. postupnosť podľa vynálezu stupňov (1) a (4) alebo (1), (2) a (4) alebo (1) až (4), sa môžu uskutočňovať po vsádzkach, t.j.

postupne v jednoduchom reaktore, alebo kontinuálne, t.j. súčasne v po sebe nasledujúcich reaktoroch. Prirodzene, je taktiež možné uskutočňovať niektoré zo stupňov (1) a (2) kontinuálne a zostávajúce po vsádzkach.

V ďalšom alternatívnom uskutočnení spôsobu výroby polyamidov sa aminonitrily nechajú reagovať s vodou, kompletne alebo nekompletne, v predchádzajúcom stupni a výsledná zmes produktu sa ďalej nechá reagovať vo vyššie uvedených stupňoch (1) až (4).

Reakcia aminonitrilov sa vodou podľa vynálezu, za vzniku zmesi zlúčenín kyseliny aminokaprónovej sa môže uskutočňovať v akomkoľvek požadovanom vsádzkovom alebo kontinuálnom stupni. Účelom je dosiahnuť čiastočnú hydrolyzu s alebo bez polymerizácie nitrilov. Vo vhodnom uskutočnení sa reakčná zmes môže zmiešať s vodou v tlakovej nádobe a zahriať. Molárny pomer medzi aminonitrilom a vodou by mal byť v rozsahu od 1 : 0,1 do 1 : 10, výhodne v rozsahu od 1 : 0,5 do 1 : 6, predovšetkým výhodne v rozsahu od 1 : 1 do 1 : 4. Teplota počas reakcie by sa mala pohybovať v rozsahu od 150 do 300 °C, výhodne od 200 do 280 °C, predovšetkým výhodne v rozsahu od 220 do 270 °C. Teplota sa počas reakcie nemusí udržiavať na konštantnej hodnote, ale môže napríklad stúpať.

V ďalšom možnom uskutočnení sa reakčná zmes aminonitrilov a porovnateľne malého množstva vody môže zmiešať s ďalšou vodou v pomere k reakcii. Tento semikontinuálny postup vedie k porovnateľne nízkym autogénnym systémovým tlakom.

Ďalej je možné, aby sa reakcia podľa vynálezu uskutočňovala v kontinuálnej miešanej nádrži pri zvýšenom atmosferickom tlaku. Reakčná zmes sa kontinuálne dávkuje do miešanej nádrže, pričom sa v rovnakom čase reakčná zmes vypúšťa pomocou tlakového regulačného ventilu.

Všetky uvedené postupy sa môžu uskutočňovať s katalyzátorom a bez katalyzátora. Ak sa použijú katalyzátory, vyššie opísané katalyzátory Brönstedových kyselín kovových oxidov sú výhodné.

Získaný reakčný produkt je často zmesou polyamid tvoriacich monomérov a oligomérov, podiel ktorých varíruje ako funkcia postupu a reakčných podmienok (obsah vody, tlak, teplota). Zistilo sa, že hydrolýza nitrilovej skupiny sa vo všeobecnosti uskutočňuje uspokojivejšie pri vyšších reakčných teplotách a dlhých reakčných časoch alebo retenčných časoch.

Reakčná zmes aminonitrilov, aminokarboxamidov, aminokarboxylových kyselín a ďalších zlúčenín vzniknutých v predchádzajúcom stupni sa potom môže konvertovať vo viacstupňovom spôsobe ako je opísané vyššie na polyamidy. V tejto reakcii sa zlúčeniny aminokaprónovej kyseliny alebo ich zmesi nechajú reagovať s vodou v prvom stupni, čiastočne sa hydrolyticky polymerizujú a ďalej sa spracovávajú v následných reakčných stupňoch. Celkový spôsob zahrňuje 3 alebo 4 stupne a je výhodné, ak reakčná zmes tvorí jednoduchú kvapalnú fázu v prvom a v treťom stupni a pričom kvapalná fáza obsahuje vodu, ktorá sa pridáva k tretiemu stupňu.

Okrem toho, v kontexte spôsobu podľa vynálezu je taktiež možné uskutočniť predĺženie reťazca alebo rozvetvenie alebo jeho kombinácie. Na tento účel sa k reakčnej zmesi pridávajú látky na rozvetvenie alebo predĺženie reťazca polymérov, ktoré sú pre odborníkov v odbore známe. Látky sa môžu pridávať nielen ku východiskovej zmesi tak tiež k reakčnej zmesi, ktorá sa post-kondenzuje. Využitelnými látkami (ktoré sa tiež môžu použiť ako zmesi) sú:

Trojfunkčné amíny alebo karboxylové kyseliny ako rozvetvujúce činidlá alebo zosieťovacie činidlá. Príklady vhodných najmenej trojfunkčných amínov alebo karboxylových kyselín sú opísané v EP-A-0 345 648. Najmenej trojfunkčné amíny majú aspoň tri aminoskupiny, ktoré sú schopné reakcie so skupinami karboxylových kyselín. Výhodne neobsahujú žiadnu skupinu karboxylovej kyseliny. Najmenej trojfunkčné karboxylové kyseliny majú aspoň tri skupiny karboxylovej kyseliny, ktoré sú schopné reakcie s amínmi a ktoré môžu byť prítomné napríklad vo forme svojich derivátov, ako sú estery. Karboxylové kyseliny výhodne neobsahujú žiadne aminoskupiny schopné reakcie so skupinami karboxylovej kyseliny. Príkladmi vhodných karboxylových kyselín sú trimezónová kyselina, trimerizované mastné kyseliny, ktoré sa môžu pripraviť napríklad z kyseliny olejovej a môžu obsahovať od 50 do 60 atómov uhlíka, naftalénpolykarboxylové kyseliny,

ako je naftalén-1,3,5,7-tetrakarboxylová kyselina. Karboxylové kyseliny sú výhodne definovanými organickými zlúčeninami a nie polymérnymi zlúčeninami.

Príkladmi aminorov, ktoré obsahujú najmenej tri aminoskupiny sú nitrilotrialkylamín, predovšetkým nitrilotrietanamín, dialkyléntriamíny, predovšetkým dietyléntriamín, trialkyléntetramíny a tetraalkylénpentamíny, pričom alkylénovými časťami sú výhodne etylénové časti. Okrem toho sa ako amíny môžu použiť dendriméry. Dendriméry výhodne majú všeobecný vzorec I



kde

R znamená H alebo $-(CH_2)_n-NR^1_2$, pričom

R^1 predstavuje H alebo $-(CH_2)_n-NR^2_2$, kde

R^2 znamená H alebo $-(CH_2)_n-NR^3_2$, pričom

R^3 predstavuje H alebo $-(CH_2)_n-NH_2$,

n znamená celé číslo od 2 do 6, a

x predstavuje celé číslo od 2 do 14.

Výhodne n znamená 3 alebo 4 a x predstavuje celé číslo od 2 do 6, výhodne od 2 do 4, predovšetkým 2. Zvyšky R môžu mať tiež uvedené významy navzájom nezávisle od seba. Výhodne R znamená atóm vodíka alebo zvyšok $-(CH_2)_n-NH_2$.

Vhodnými karboxylovými kyselinami sú také kyseliny, ktoré obsahujú 3 až 10 skupín karboxylovej kyseliny, výhodne 3 alebo 4 skupiny karboxylovej kyseliny. Výhodnými karboxylovými kyselinami sú také karboxylové kyseliny, ktoré obsahujú aromatické a/alebo heterocyklické jadro. Príkladmi sú benzylové, naftylové, antracénové, bifenylové, trifenylové zvyšky alebo heterocykly, ako je pyridín, bipyridín, pyrol, indol, furán, tiofén, purín, chinolín, fenantrén, porfyrín, ftalokyanín, naftalokyanín. Výhodné sú 3,5,3',5'-bifenyltetrakarboxylová kyselina, ftalokyanín, naftalokyanín, 3,5,5',5'-bifenyltetrakarboxylová kyselina, 1,3,5,7-naftaléntetrakarboxylová kyselina, 2,4,6-pyridíntrikarboxylová kyselina, 3,5,3',5'-

bipyridyltetrakarboxylová kyselina, 3,5,3',5'-benzofenóntetrakarboxylová kyselina, 1,3,6,8-akridíntetrakarboxylová kyselina, predovšetkým 1,3,5-benzéntrikarboxylová kyselina (trimezová kyselina) a 1,2,4,5-benzéntetrakarboxylová kyselina. Takéto zlúčeniny sú komerčne dostupné alebo sa môžu pripraviť s použitím spôsobov, ktoré sú opísané v dokumente DE-A 43 12 182. Ak sa použijú *orto*-substituované aromatické zlúčeniny, tvorbe imidov sa výhodne zabráni prostredníctvom voľby vhodných reakčných teplôt.

Tieto zlúčeniny sú najmenej trojfunkčné, výhodne najmenej tetrafunkčné. Počet funkčných skupín sa môže pohybovať od 3 do 16, výhodne od 4 do 10, predovšetkým od 4 do 8. Spôsoby podľa vynálezu sa môžu uskutočňovať buď s použitím najmenej trojfunkčných amínov alebo najmenej trojfunkčných karboxylových kyselín, avšak nie zmesi takýchto amínov alebo karboxylových kyselín. Avšak malé množstvá najmenej trojfunkčných amínov môžu byť prítomné v trojfunkčných karboxylových kyselinách, a naopak.

Látky sú prítomné v množstvách od 1 do 50 $\mu\text{mol/g}$ polyamidu, výhodne 1 až 35, predovšetkým 1 až 20 $\mu\text{mol/g}$ polyamidu. Látky sú výhodne prítomné v množstvách 3 až 150, predovšetkým výhodne od 5 do 100, špecificky výhodne od 10 do 70 μmol ekvivalentov/g polyamidu. Ekvivalenty sú vzťahnuté na počet funkčných aminoskupín alebo skupín karboxylových kyselín.

Difunkčné karboxylové kyseliny alebo difunkčné amíny sa používajú ako činidlá na predĺženie reťazca. Tieto obsahujú 2 skupiny karboxylovej kyseliny, ktoré môžu reagovať s aminoskupinami alebo 2 aminoskupiny, ktoré môžu reagovať s karboxylovými kyselinami. Difunkčné karboxylové kyseliny alebo amíny okrem skupín karboxylovej kyseliny alebo aminoskupín neobsahujú žiadne ďalšie funkčné skupiny, schopné reakcie s aminoskupinami alebo so skupinami karboxylovej kyseliny. Výhodne neobsahujú žiadne ďalšie funkčné skupiny. Príkladmi vhodných difunkčných amínov sú také amíny, ktoré tvoria soli s difunkčnými karboxylovými kyselinami. Tieto môžu byť lineárne alifatické, ako je C_{1-14} -alkyléndiamín, výhodne C_{2-6} -alkyléndiamín, napríklad hexyléndiamín. Môžu byť tiež cykloalifatické. Príkladmi sú *izo*-foróndiamín, dicycan, laramín. Rozvetvené alifatické diamíny sú taktiež využiteľné, pričom príkladom je Vestamin TDM (trimetylhexametyléndiamín,

od Hüls, AG). Všetky amíny môžu byť substituované na uhlíkovom skelete zvyškami, ako je C₁₋₁₂-alkylová skupina, výhodne C₁₋₁₄-alkylová skupina.

Difunkčnými karboxylovými kyselinami sú napríklad také kyseliny, ktoré tvoria soli s difunkčnými diamínmi. Týmto môžu byť lineárne alifatické dikarboxylové kyseliny, ktorými sú výhodne C₄₋₂₀-dikarboxylové kyseliny. Príkladmi sú kyselina adipová, kyselina azelaová, kyselina sebaková, kyselina suberová. Tieto môžu byť taktiež aromatické. Príkladmi sú kyselina izoftalová, kyselina tereftalová, kyselina naftaléndikarboxylová, ako aj dimerizované mastné kyseliny.

Difunkčné zásadité stavebnicové bloky sa výhodne používajú v množstvách od 1 do 55, predovšetkým výhodne od 1 do 30, špecificky výhodne od 1 do 15 $\mu\text{mol/g}$ polyamidu.

Východiskové zmesi a reakčné zmesi sa môžu zmiešať vo všetkých stupňoch s regulátormi reťazca, ako sú alifatické a aromatické karboxylové a dikarboxylové kyseliny a katalyzátormi, ako sú zlúčeniny fosforu obsahujúce kyslík, v množstvách v rozsahu od 0,01 do 5 % hmotnostných, výhodne v rozsahu od 0,2 do 3 % hmotnostných, vzťahnuté na množstvo použitých polyamid tvoriacich monomérov aminonitrilov. Vhodné regulátory reťazca zahŕňujú napríklad kyselinu propiónovú, kyselinu octovú, kyselinu benzoovú, kyselinu tereftalovú a triacetóndiamín.

Prísady a plnidlá, ako sú pigmenty, farbivá a stabilizátory, sa vo všeobecnosti pridávajú k reakčnej zmesi pre peletizáciu, výhodne v druhom, treťom a štvrtom stupni. Predovšetkým výhodne sa používajú plnidlá a prísady keď reakčná alebo polymérna zmes neobsahuje vo zvyšnom spracovávaní katalyzátory s pevným lôžkom. Jedna alebo viac nárazom modifikovaných kaučukov môže byť prítomných v kompozícii ako prísady v množstvách od 0 do 40 % hmotnostných, výhodne od 1 do 30 % hmotnostných, vzťahnuté na celkovú kompozíciu.

Je taktiež možné použitie napríklad bežných impaktných modifikátorov, ktoré sú vhodné pre polyamidy a/alebo polyaryléneétery.

Kaučuky, ktoré zvyšujú tuhosť polyamidov vo všeobecnosti vykazujú dve charakteristické vlastnosti: majú elastoméreny podiel, ktorý má teplotu skleného

prechodu menej ako $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, výhodne menej ako $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, a obsahujú najmenej jednu funkčnú skupinu, ktorá je schopná interakcie s polyamidom. Vhodné funkčné skupiny zahŕňujú napríklad karboxylové kyseliny, anhydridy karboxylových kyselín, estery karboxylových kyselín, amidy karboxylových kyselín, imidy karboxylových kyselín, aminoskupiny, hydroxylové skupiny, epoxidové skupiny, uretánové skupiny a oxazolinové skupiny.

Príklady kaučukov, ktoré zvyšujú tuhosť zmesí zahŕňujú napríklad:

EP a EPDM kaučuky štepené vyššie uvedenými funkčnými skupinami. Vhodné štepiace reakčné činidlá zahŕňujú napríklad anhydrid kyseliny maleínovej, kyselinu itakonovú, kyselinu akrylovú, glycidylakrylát a glycidylmetakrylát.

Tieto monoméry sa môžu štepiť do polyméru v tavenine alebo v roztoku, v prítomnosti alebo bez prítomnosti iniciátora voľných radikálov, ako je hydroperoxid kuménu.

Kopolyméry a α -olefíny opísané pod polymérmi A, zahŕňujúce predovšetkým etylénové kopolyméry, sa taktiež môžu použiť ako kaučuky namiesto polymérov A a samotné sa primiešať do kompozície podľa vynálezu.

Ďalšou skupinou vhodných elastomérov sú jadrové vrstvené štepené kaučuky. Týmito sú štepené kaučuky, ktoré sa vytvárajú v emulzii a ktoré majú najmenej jednu tvrdú a jednu mäkkú zložku. Tvrdou zložkou je zvyčajne polymér, ktorý vykazuje teplotu skleného prechodu najmenej $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, pričom mäkkou zložkou je polymér, ktorý vykazuje teplotu skleného prechodu nie viac ako $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tieto produkty majú štruktúru, vytvorenú z jadra a najmenej jednej vrstvy, pričom štruktúra je výsledkom poradia, v akom sa pridávajú monoméry. Mäkké zložky sú vo všeobecnosti odvodené od butadiénu, izoprénu, alkylakrylátov, alkylmetakrylátov alebo siloxánov a prípadne ďalších komonomérov. Vhodné siloxánové jadrá sa môžu pripraviť napríklad tak, že sa vychádza z cyklického oligomérneho oktametyltetrasiloxánu alebo tetravinyltetra-metyltetrasiloxánu. Tieto sa môžu napríklad nechať reagovať s γ -merkaptopropyl-metyldimetoxy-silánom v kationovej polymerizácii otvárajúcej kruh, výhodne v prítomnosti sulfónových kyselín, za vzniku mäkkých siloxánových jadier. Siloxány sa môžu tiež zosieťovať, napríklad uskutočnením polymerizačnej reakcie v prítomnosti silánov, ktoré

obsahujú hydrolyzovateľné skupiny, ako je halogén alebo alkoxylové skupiny, ako je tetraetoxysilán, metyltrimetoxysilán alebo fenytrimetoxysilán. Vhodné komonoméry tu zahŕňujú napríklad styrén, akrylonitril a zosieťované alebo štepené monoméry obsahujúce viac ako jednu polymerizovateľnú dvojitzú väzbu, ako je dialyftalát, divinylbenzén, butándioldiakrylát alebo triallyl(izo)kyanurát. Tvrdé zložky sú vo všeobecnosti odvodené od styrénu, α -metylstyrénu a ich kopolymérov, pričom výhodnými komonomérmi sú akrylonitril, metakrylonitril a metylmetakrylát.

Výhodné jadrové vrstvené štepené kaučuky majú mäkké jadro a tvrdú vrstvu alebo tvrdé jadro, prvú mäkkú vrstvu a najmenej jednu ďalšiu tvrdú vrstvu. Začlenenie funkčných skupín, ako je karbonyl, kyselina karboxylová, anhydrid kyseliny, amid kyseliny, estery karboxylovej kyseliny, aminoskupina, hydroxylová skupina, epoxyskupina, oxazolínová skupina, uretánová skupina, močovina, laktám alebo halogénbenzylové skupiny je tu predovšetkým uskutočňuje pridaním vhodných funkcionalizovaných monomérov počas polymerizácie poslednej vrstvy. Vhodné funkcionalizované monoméry zahŕňujú napríklad kyselinu maleínovú, anhydrid kyseliny maleínovej, mono- alebo diestery kyseliny maleínovej, *tert*-butylester kyseliny (met)akrylovej, kyselinu akrylovú, glycidyl(met)akrylát, a vinyloxazolín. Podiel monomérov obsahujúcich funkčné skupiny je vo všeobecnosti v rozsahu od 0,1 do 25 % hmotnostných, výhodne v rozsahu od 0,25 do 15 % hmotnostných, vzťahnuté na celkovú hmotnosť jadrového vrstveného štepeného kaučuku. Pomer hmotnosti mäkkých zložiek ku tvrdým zložkám je vo všeobecnosti v rozsahu od 1 : 9 do 9 : 1, výhodne v rozsahu od 3 : 7 do 8 : 2.

Takéto kaučuky, ktoré zvyšujú tuhosť polyamidov sú bežne známe a opísané napríklad v dokumente EP-A-0 208 187.

Ďalšou skupinou vhodných impaktných modifikátorov sú termoplastické polyesterové elastoméry. Polyesterové elastoméry sú segmentované kopolyéter-estery obsahujúce segmenty s dlhým reťazcom, všeobecne odvodené od poly(alkylén)-éterglykolov a segmenty s krátkym reťazcom, odvodené od diolov s nízkou molekulovou hmotnosťou a dikarboxylových kyselín. Takéto produkty sú bežne známe a sú opísané v literatúre, napríklad americký patent US 3,651,014. Zodpovedajúce produkty sú tiež komerčne dostupné pod názvami Hytrel® (Du Pont), Arnitel® (Akzo) a Pelprene® (Toyobo Co. Ltd.).

Je potrebné si uvedomiť, že je tiež možné použiť zmesi rozličných kaučukov. Ako ďalšie prísady je možné spomenúť napríklad prísady na spracovanie, stabilizátory a inhibítory oxidácie, činidlá proti termálnemu rozkladu a rozkladu vplyvom ultrafialového svetla, masťová a odformovacie činidlá, samozhášacie prísady, farbivá a pigmenty a plastifikátory. Ich podiel je vo všeobecnosti až do 40 %, výhodne až do 15 % hmotnostných, vzťahnuté na celkovú hmotnosť kompozície.

Pigmenty a farbivá sú zvyčajne prítomné v množstvách až do 4 %, výhodne od 0,5 do 3,5 %, predovšetkým výhodne od 0,5 do 3 % hmotnostných.

Pigmenty na farbenie termoplastických látok sú všeobecne známe, pozri napríklad R. Gächter a H. Müller, Taschenbuch der Kunststoffadditive, Carl Hanser Verlag, 1983. Str. 494 až 510. Prvou výhodnou skupinou pigmentov, ktorú je potrebné uviesť, sú biele pigmenty, ako je oxid zinočnatý, sulfid zinočnatý, beloba olova (2PbCO_3 , Pb(OH)_2), litopon, antimónová biela a oxid titaničitý. Z dvoch najbežnejších kryštalických polymorfných látok (rutilu a anatasu) oxidu titaničitého, rutilová forma je na použitie výhodnejšia ako biely pigment pre lisovacie kompozície podľa vynálezu.

Čiernymi pigmentami, ktoré sa môžu použiť podľa predloženého vynálezu, sú čierny oxid železa (Fe_3O_4), spinelová čierna ($\text{Cu(Cr,Fe)}_2\text{O}_4$), mangánová čierna (zmes oxidu manganičitého, oxidu kremičitého a oxidu železa), kobaltová čerň a antimónová čerň a tiež, predovšetkým výhodne sadze, ktoré sa zvyčajne používajú vo forme retortových sadzí alebo plynových sadzí (pozri G. Benzing, Pigmente für Anstrichmittel, Expert-Verlag (1988), str. 78 a nasl.).

Je potrebné si uvedomiť, že anorganické farebné pigmenty, ako je zelený oxid chromitý, alebo organické farebné pigmenty, ako sú azopigmenty a ftalokyaníny, sa môžu použiť podľa predloženého vynálezu za získania určitých farebných odtieňov. Takéto pigmenty sú vo všeobecnosti komerčne dostupné.

Ďalej môže byť tiež výhodné použiť vyššie uvedené pigmenty alebo farbivá v zmesi, napríklad uhľiková čerň s ftalokyanínmi medi, pretože toto vo všeobecnosti uľahčuje disperziu farby v termoplastickej látke.

Inhibitory oxidácie a tepelné stabilizátory, ktoré sa môžu pridať k termoplastickým materiálom podľa vynálezu zahrňujú napríklad halogenidy kovov skupiny I periodickej tabuľky, napríklad halogenidy sodíka, halogenidy draslíka, halogenidy lítia, prípadne v kombinácii s halogenidmi medi(I), napríklad chloridmi, bromidmi alebo jodidmi. Halogenidy, predovšetkým halogenidy medi, môžu tiež obsahovať elektrónovo bohaté *p*-ligandy. Príkladmi takýchto komplexov medi sú napríklad komplexy halogenidu medi s trifenyľfosfínom. Ďalej je tiež možné použiť fluorid zinočnatý a chlorid zinočnatý. Ďalšie možnosti sú stéricky bránené fenoly, hydrochinóny, predstavitelia tejto skupiny obsahujúce substituenty, sekundárne aromatické amíny, prípadne v kombinácii s kyselinami obsahujúcimi fosfor ich soli a zmesi týchto zlúčenín, výhodne v koncentrácii až do 1 % hmotnostného, vzťahnuté na hmotnosť zmesi.

Príkladmi UV stabilizátorov sú rozličné substituované rezorcinoly, salicyláty, benzotriazoly a benzofenóny, ktoré sa vo všeobecnosti používajú v množstvách až do 2 % hmotnostných.

Mazivami a odformovacími činidlami, ktoré sa vo všeobecnosti zahrňujú do termoplastického materiálu v množstvách až do 1 % hmotnostného, sú kyselina steárová, stearylalkohol, alkylstearáty a N-alkylstearylami dy a tiež estery pentaerytritolu s mastnými kyselinami s dlhým reťazcom. Je taktiež možné použiť vápenaté, zinočnaté alebo hlinité soli kyseliny steárovej a tiež dialkylketóny, napríklad distearylketón.

Látky, ktoré nie sú homogénne rozpustné v reakčnej zmesi, napríklad pigmenty a plnidlá, sa výhodne pridávajú k reakčnej zmesi po stupňoch výroby, ktoré sa uskutočňujú v prítomnosti katalyzátora s pevným lôžkom.

Polyamidy podľa vynálezu, predovšetkým nylon-6 a jeho kopolyméry, sa môžu použiť na výrobu vlákien, povlakov a tvarovaných výrobkov.

Podľa vynálezu sa zmes produktu, získaná v stupni 3, alebo druhá kvapalná alebo druhá pevná fáza alebo zmes druhej kvapalnej a druhej pevnej fázy (zo stupňa 4), ktorá obsahuje polyamid, výhodne polymérnu taveninu, vypustí z reakčnej nádoby zvyčajným spôsobom, napríklad s pomocou čerpadla. Následne sa získaný polyamid môže spracovať zvyčajným spôsobom, ako je podrobne

opísané napríklad v dokumente DE-A 43 21 683 (strana 3, riadok 54 až strana 4, riadok 3).

Vo výhodnom uskutočnení sa hladina cyklického diméru v nylone-6, získaného podľa vynálezu, môže ďalej redukovať extrakciou polyamidu najskôr s vodným roztokom kaprolaktámu a potom s vodou a/alebo sa podrobiť extrakcii v plynnej fáze (opísané napríklad v EP-A-0 284 968). Zložky s nízkou molekulovou hmotnosťou, ako je kaprolaktám a jeho lineárne a tiež cyklické oligoméry získané v priebehu tohto následného spracovania, sa môžu vrátiť do prvého a/alebo druhého a/alebo tretieho stupňa.

Nasledujúce príklady ilustrujú vynálezu.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príprava a analýza vzoriek

Takzvaná relatívna viskozita (RV), meranie zabudovanej molekulovej hmotnosti a stupňa polymerizácie, sa meralo v roztoku s koncentráciou 1 % hmotnostné v prípade extrahovaného materiálu a v roztoku s koncentráciou 1,1 % hmotnostné v prípade neextrahovaného polyméru, v 96 %-nej kyseliny sírovej pri teplote 25 °C s použitím viskózetra Ubbelohde. Neextrahované polyméry sa pred analýzou sušili pri zníženom tlaku počas 20 hodín.

Obsah koncových aminoskupín a karboxylových skupín sa stanovil pri extrahovanom produkte pomocou acidometrickej titrácie. Aminoskupiny sa titrovali s kyselinou perchlóroctovou v 70 : 30 (hmotnostné diely) fenol/metanol ako rozpúšťadla. Koncové karboxylové skupiny sa titrovali s roztokom hydroxidu draselného v benzylalkohole ako rozpúšťadle.

Na extrakciu sa 100 dielov hmotnostných polymérnej zmesi miešalo so 400 dielmi hmotnostnými demineralizovanej vody pri teplote 100 °C počas 32 hodín pod refluxom a, po odstránení vody, sa mierne sušilo, t.j. bez postkondenzácie, pri teplote 100 °C pri zníženom tlaku počas 20 hodín.

Rozdelenie reakčných zmesí na jednotlivé látky a analýzy hmotnostných zlomkov sa uskutočnili pomocou vysokotlakovej kvapalinovej chromatografie

(HPLC). Spôsob je opísaný v Anal. Chem. 43, 880 (1971). Produkty sa najskôr rozpustili v zmesi vody, tlmivého roztoku boritanu sodného a acetonitrilu, derivatizovaného s OPA a potom sa oddelili s použitím RP18 HPCL kolóny. Koncentrácie sa korelovali pomocou sérií kalibrácií.

Metódy

Časticami katalyzátora boli 100 % TiO_2 do Finnti, typ S150, v anatasovej forme a mali extrudovanú dĺžku v rozsahu od 2 do 14 mm, extrudovanú hrúbku približne 4 mm a špecifický merný povrch viac ako $100 \text{ m}^2/\text{g}$.

Čistota použitého aminokapronitrilu predstavovala 99,5 %.

Vsádzková reakcia zlúčenín aminokarboxylových kyselín

Príklady I-1

Pokus sa uskutočnil v autokláve s a bez (na porovnanie) katalyzátora s pevným lôžkom, pričom lôžko bolo úplne pokryté reakčnou zmesou. Po zavedení kyseliny aminokaprónovej s a bez katalyzátora s pevným lôžkom sa autokláv tesne uzatvoril, odvzdušnil a opakovane sa prepláchal s dusíkom. Po 1,25 hodinách zahrievania na požadovanú teplotu 230°C a tlak až do 18 bar, manuálne regulovaný pomocou ventilu, sa tlak v autokláve znížil na tlak okolitého prostredia (približne 1 bar) v priebehu 1 hodiny, tak že vytvorené prepolyména tavenina bola schopná postkondenzácie. Produkt sa potom vytláčal vo forme vlákien do vodného kúpeľa.

Príklad I-2

Vlastnosti polyméru*	Relatívna viskozita	Koncové karboxylové skupiny [mekv./kg]	Koncové aminoskupiny [mekv./kg]
S katalyzátorom	2,09	112	70
Bez katalyzátora	1,80	99	126

* merané na neextrahovanom produkte

Príklad I-1 sa opakoval pri reakčnej teplote 250 °C.

Výsledok I-2

Vlastnosti polyméru*	Relatívna viskozita	Koncové karboxylové skupiny [mekv./kg]	Koncové aminoskupiny [mekv./kg]
S katalyzátorom	1,91	105	89
Bez katalyzátora	1,69	122	150

* merané na neextrahovanom produkte

Predbežný stupeň konverzie aminonitrilov na zmesi karboxylových kyselín

Príklad II-1

V 2-litrovej tlakovej nádobe vybavenej vyhrievaným plášťom a kotvovým miešadlom sa 1400 g reakčnej zmesi pozostávajúcej z aminokapronitrilu a vody v molárnom pomere 1 : 4 miešalo v tesne uzatvorenom reaktore pri teplote 250 °C. Autogénny tlak predstavoval 48 bar. Po 2 hodinách konverzia aminokapronitrilu predstavovala 96,6 %; analýza reakčnej zmesi je uvedená v tabuľke II.

Príklad II-2

V 2-litrovej tlakovej nádobe vybavenej vyhrievaným plášťom a kotvovým miešadlom sa 1400 g reakčnej zmesi pozostávajúcej z aminokapronitrilu a vody v molárnom pomere 1 : 1 miešalo v tesne uzatvorenom reaktore pri teplote 250 °C. Autogénny tlak predstavoval 30 bar. Po 200 minútach konverzia aminokapronitrilu predstavovala 36 %; analýza reakčnej zmesi je uvedená v tabuľke II.

Príklad II-3

V 2-litrovej tlakovej nádobe vybavenej vyhrievaným plášťom a kotvovým miešadlom sa 1400 g reakčnej zmesi pozostávajúcej z aminokapronitrilu a vody v molárnom pomere 1 : 4 miešalo v tesne uzatvorenom reaktore pri teplote 230 °C. Autogénny tlak predstavoval 39 bar. Po 3 hodinách konverzia aminokapronitrilu predstavovala 96 %; analýza reakčnej zmesi je uvedená v tabuľke II.

Príklad II-4

V 2-litrovej tlakovej nádobe vybavenej vyhrievaným plášťom a kotvovým miešadlom sa 1400 g reakčnej zmesi pozostávajúcej z aminokapronitrilu a vody v molárnom pomere 1 : 4 miešalo pri teplote 250 °C. Autogénny tlak predstavoval 43 bar. Počas reakčnej doby 3 hodín sa do reaktora kontinuálne zavádzala voda prietokovou rýchlosťou 100 g/h. Zmes voda/amoniak sa podobne kontinuálne odstraňovala z plynnej fázy pomocou prepúšťacieho ventilu. Po 3 hodinách konverzia aminokapronitrilu predstavovala > 99 %; analýza reakčnej zmesi je uvedená v tabuľke II.

Príklad II-5

4,5 g reakčnej zmesi pozostávajúcej z 2,7 g aminokapronitrilu, 1,8 g vody a 0,5 g katalyzátora oxidu titaničitého (typ P25 od Degussa, hrubý prášok) sa pridalo do autoklávu s kapacitou 5,5 ml. Autokláv sa pevne uzatvoril a nechal sa pri teplote 250 °C v olejovom kúpeli počas 2 hodín. Po ukončení reakcie sa autokláv rýchle ochladil a reakčná zmes sa vybrala. Konverzia aminokapronitrilu predstavovala približne 98 %; analýza reakčnej zmesi je uvedená v tabuľke II.

Tabuľka II

Výsledky reakcie aminonitrilov v predbežnom stupni

Pokus	Reakčný čas [min]	ACN:H ₂ O	T [°C]	ACN	di-hexa ACN	ASC	di ACS	tri ACS	ACSA	di ACSA	tri ACSA	CL	di CL	tri CL	vyššie oligo
II-1	120	1:4	250	2,2	9,3	0,8	0,8	0,8	2,1	2,0	1,8	16,0	0,6	0,1	27,5
II-2	120	1:1	250	30,9	25,5	0,1	0,1	0,1	0,9	0,6	0,2	9,1	< 0,1	< 0,1	0
II-3	180	1:4	230	2,5	10,5	0,9	0,9	0,1	1,7	1,6	1,4	23,6	0,5	0,1	20,1
II-4	180	1:4	250	0,1	-	1,0	1,0	1,1	0,5	0,6	0,5	17,0	1,0	0,2	41,2
II-5	120	1:4	250	0,9	2,0	1,3	0,1	0,1	2,7	2,4	2,4	14,9	0,7	0,2	32,5

ACN: aminokapronitril

ACS: kyselina aminokapronová

ACSA: aminokaproamid

CL: kaprolaktám

di-hexa: dimér k hexaméru

di: dimér

tri: trimér

oligo: oligoméne > 3 jednotky

Zložky sú uvedené v hmotnostných percentách vzťahnuté na celkovú vsádzku .

Zmesi zlúčenín aminokarboxylových kyselín pripravené v predbežnom stupni sa nechali reagovať v štvor-stupňovom Miniplant. Východiskové zmesi sa načerpali s obsahom vody 50 % hmotnostných cez prvý stupeň prietokovou rýchlosťou 600 g/h. Prvý stupeň s voľným objemom 1 liter a vnútornou dĺžkou 1000 mm sa úplne naplnili s katalyzátorom a reakcia sa uskutočňovala pri teplote 240 °C a tlaku 55 bar. Druhým použitým stupňom bola 2-litrová separačná nádoba, v ktorej sa reakčná zmes nechala reagovať pri teplote 250 °C a tlaku 30 bar. Tretím stupňom bola prietoková rúra s objemom 1 liter a dĺžkou 1000 mm naplnená Raschigovými krúžkami s priemerom 6 mm a dĺžkou 6 mm (teplota reakčnej zmesi 250 °C, tlak 35 bar), do ktorej sa načerpala voda pomocou ďalšej vyhrievanej rúrky pri prietokovej rýchlosti 60 g/h. Štvrtý stupeň naopak pozostával zo separačnej nádoby (objem 2 litre, teplota reakčnej zmesi 250 °C, tlak 1,2 bar), z ktorej sa polymérna tavenina vyrábala vo forme vlákien pomocou zubového čerpadla.

Polyméry sa vyrábali na porovnanie bez katalyzátora.

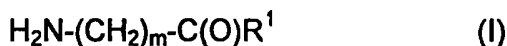
Tabuľka III

Výsledky: Kontinuálna konverzia zmesi zlúčenín aminokarboxylových kyselín pripravených v predbežnom stupni ako v príkladoch II-1 až II-5

Príklady	Katalyzátor	Relatívna viskozita
II-1	S	2,08
CII-1	Bez	1,40
II-2	S	1,97
CII-2	Bez	1,30
II-3	S	2,00
CII-3	Bez	1,39
II-4	S	2,13
CII-4	Bez	1,62

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Spôsob výroby polyamidov reakciou zlúčenín aminokarboxylových kyselín všeobecného vzorca I



v ktorom

R^1 znamená OH, O- C_{1-12} -alkyl alebo NR^2R^3 , pričom

R^2 a R^3 predstavujú navzájom nezávisle vodík, C_{1-12} -alkyl alebo C_5 - δ -cykloalkyl, a

m znamená celé číslo od 3 do 12,

prípadne v zmesi s aminonitrilmi a ich produktmi hydrolýzy, vyznačujúci sa tým, že podiel zlúčeniny (zlúčenín) aminokarboxylových kyselín vo východiskovej zmesi nie je menší ako 75 % hmotnostných, a prípadne v prítomnosti vody,

v kvapalnej fáze pri tlaku od 0,1 do 35×10^6 Pa a teplote od 175 do 350 °C v prítomnosti kovových oxidov ako heterogénnych katalyzátorov, pričom kovové oxidy sa používajú vo forme, ktorá umožňuje mechanické odstránenie z reakčnej zmesi a pričom sa odstraňujú z reakčnej zmesi v priebehu alebo po polymerizácii.

2. Spôsob podľa nároku 1, vyznačujúci sa tým, že aminokarboxylová kyselina je zvolená zo súboru zahrňujúceho kyselinu 6-aminokaprónovú, metylester kyseliny 6-aminokaprónovej, etylester kyseliny 6-aminokaprónovej, 6-amino-(N-metyl)kaprónamid, 6-amino-(N,N-dimetyl)kaprónamid, 6-amino-(N-etyl)kaprónamid, 6-amino-(N,N-dietyl)kaprónamid a 6-aminokaprónamid.
3. Spôsob podľa nároku 1 alebo 2, vyznačujúci sa tým, že katalyzátory kovových oxidov sa používajú vo forme granúl, výliskov pevných lôžok alebo povlakov na náplniach alebo hmotných elementov.
4. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 3, vyznačujúci sa tým, že katalyzátory kovových oxidov sú zvolené z oxidu zirkónia, oxidu hliníka, oxidu

horčíka, oxidu céru, oxidu lantánu, oxidu titaničitého, beta-zeolitov a vrstvených kremičitanov.

5. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 4, vyznačujúci sa tým, že katalyzátory kovových oxidov sa používajú spolu s kyslými ko-katalyzátormi homogénne rozpustenými v reakčnej zmesi.
6. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 5, vyznačujúci sa tým, že polymerizácia sa uskutočňuje v najmenej dvoch stupňoch, pričom prvý stupeň sa uskutočňuje pri tlaku od 0,1 do 35×10^6 Pa, pri ktorom je reakčná zmes s výnimkou heterogénneho katalyzátora prítomná v jednoduchej kvapalnej fáze a pričom posledný stupeň sa výhodne uskutočňuje ako postkondenzácia pri tlaku v rozsahu od $0,01 \times 10^5$ do 10×10^5 Pa, pričom heterogénny katalyzátor je prítomný buď v jednom z týchto dvoch alebo v oboch stupňoch.
7. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 6, vyznačujúci sa tým, že zahŕňa nasledovné stupne:
 - (1) reakciu zlúčenín aminokarboxylovej kyseliny, prípadne v zmesi s aminonitrilmi alebo ich hydrolýznymi produktmi, pričom podiel zlúčeniny (zlúčenín) aminokarboxylovej kyseliny vo východiskovej zmesi nie je menší ako 75 % hmotnostných, a prípadne v prítomnosti vody, pri teplote od 175 do 300 °C a tlaku od 0,1 do 35×10^6 Pa v prietokovom potrubí, ktoré môže byť naplnené katalyzátorom Brönstedovej kyseliny zvoleným z katalyzátora beta-zeolitu, katalyzátora vrstveného kremičitanu alebo katalyzátora oxidu titaničitého obsahujúceho od 70 do 100 % hmotnostných anatasu a od 0 do 30 % hmotnostných rutilu, v ktorom až do 40 % hmotnostných oxidu titaničitého môže byť nahradených oxidom volfrámu, za získania reakčnej zmesi,
 - (2) ďalej reakciu reakčnej zmesi pri teplote od 150 do 350 °C a tlaku, ktorý je nižší ako tlak v stupni 1 v reakcii, ktorá sa môže uskutočňovať v prítomnosti katalyzátora Brönstedovej kyseliny zvoleného z katalyzátora beta-zeolitu, katalyzátora vrstveného kremičitanu alebo katalyzátora oxidu titaničitého obsahujúceho od 70 do 100 %

hmotnostných anatasu a od 0 do 30 % hmotnostných rutilu, v ktorom až do 40 % hmotnostných oxidu titaničitého môže byť nahradených oxidom volfrámu, pričom teplota a tlak sa zvolí takým spôsobom, aby sa získala plynná fáza a kvapalná fáza alebo pevná fáza alebo zmes pevnej a kvapalnej fázy, pričom plynná fáza sa oddelí od kvapalnej alebo pevnej fázy alebo od zmesi kvapalnej a pevnej fázy, a

- (3) zmiešanie kvapalnej alebo pevnej fázy alebo zmesi kvapalnej a pevnej fázy s plynnou fázou alebo kvapalnou fázou obsahujúcou vodu pri teplote od 150 do 370 °C a tlaku od 0,1 do 30×10^6 Pa za získania zmesi produktu.

8. Spôsob podľa nároku 7, vyznačujúci sa tým, že zahrňuje nasledujúci stupeň:

- (4) poskondenzovanie zmesi produktu pri teplote od 200 do 350 °C a tlaku, ktorý je nižší ako tlak v stupni 3, pričom teplota a tlak sú zvolené tak, aby sa získala plynná fáza obsahujúca vodu a podľa možnosti amoniak, a kvapalná alebo pevná fáza alebo zmes kvapalnej a pevnej fázy, ktoré (každá z nich) obsahujú polyamid.