

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

**2000 - 3102**

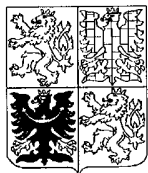
(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>:

**C 08 G 69/08**

**C 08 G 69/04**

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLUVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **23.02.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **27.02.1998**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/19808490**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13.12.2000**  
(Věstník č. 12/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/EP99/01169**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/43734**

(71) Přihlašovatel:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE;

(72) Původce:

Mohrschladt Ralf, Schwetzingen, DE;

Hildebrandt Volker, Mannheim, DE;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

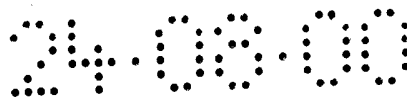
(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob výroby polyamidů ze sloučenin  
aminokarboxylových kyselin**

(57) Anotace:

Výroba polyamidů se provádí reakcí sloučenin aminokarboxylových kyselin obecného vzorce (I)  $H_2N-(CH_2)_m-C(O)R^1$  kde znamená  $R^1$  OH, O-C<sub>1-12</sub> alkyl nebo  $NR^2R^3$  kde  $R^2$  a  $R^3$  jsou nezávisle na sobě vodík, alkyl s 1 až 12 uhlíkovými atomy nebo cykloalkyl s 5 až 8 uhlíkovými atomy a m celé číslo od 3 do 12, případně ve směsi s aminonitryly a produkty jejich hydrolýzy a případně v přítomnosti vody, v kapalně fázi při zvýšeném tlaku a zvýšené teplotě v přítomnosti oxidů kovů jako heterogenních katalyzátorů, přičemž se oxidy kovů použijí ve formě, která umožňuje jejich mechanické oddělení od reakční směsi a v průběhu nebo po ukončení polymerace se odstraní z reakční směsi.

CZ 2000 - 3102 A3



JUDr. Miloš VOŠTEČKA  
advokát  
120 00 PRAHA 2, Malá Strana 2

## Způsob výroby polyamidů ze sloučenin aminokarboxylových kyselin

### Oblast techniky

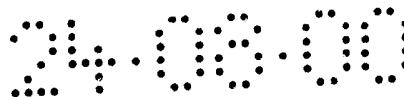
Vynález se týká způsobu výroby polyamidů ze sloučenin aminokarboxylových kyselin, získaných polyamidů a jejich použití.

### Dosavadní stav techniky

Polyamidy se kromě z kaprolaktamu mohou mezi jiným vyrábět také z aminokapronitrilu.

US 2 245 129 popisuje diskontinuální dvoustupňovou výrobu polykaprolaktamu z aminokapronitrilu ("ACN") a vody při teplotě v rozmezí 150 až 300 °C a za zvláštního teplotního programu v závislosti na přidaném množství vody a tlaku maximálně 3 MPa. Nevýhodou tohoto způsobu jsou dlouhé reakční doby (20 hodin v prvním reakčním stupni), nízká viskozita získaného polykaprolaktamu a rovněž vysoký obsah těkavých bází (v podstatě primární amidy kyselin) ve srovnání s polykaprolaktamem, vyrobeným z kaprolaktamu.

V US 4 568 736 se částečně řeší problémy popsané v US 2 245 129 použitím katalyzátorů obsahujících fosfor a síru. Použití těchto katalyzátorů zlepšuje velmi nízký výtěžek v objemu a čase postupu popsáného v US 2 245 129. Obsah těkavých bází veškerých produktů, které se tímto způsobem vyrábí je však ještě příliš stále vysoký, takže se polyamidy

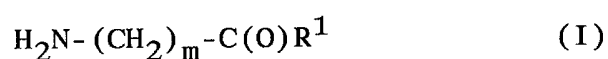


obtížně zpracovávají a vykazují omezený počet koncových karboxylových skupin. Produkty tohoto způsobu vykazují na základě stechiometrického rozdílu mezi amino- a karboxylovými koncovými skupinami nedostatečný stupeň polymerace a pomalou tvorbu molekulové hmotnosti během tepmerování. Dále není prakticky možné úplné oddělení katalyzátoru, takže chemické a fyzikální chování polymerů vyrobených za použití katalyzátorů jako je druh a množství koncových skupin nebo lámavost při spřádání může být negativně ovlivněna.

Úkolem předloženého vynálezu je dát k dispozici způsob výroby polyamidů, který odstraní nevýhody výše uvedených způsobů. Způsob má vést k polyamidům s vysokou konverzí, přičemž vlastnosti polyamidu nejsou zhoršeny dodatečnými komponentami, které nelze oddělit.

### Podstata vynálezu

Úkol se podle vynálezu řeší způsobem výroby polyamidů reakcí sloučenin aminokarboxylových kyselin obecného vzorce I



kde znamená

$\text{R}^1$  OH, O-C<sub>1-12</sub> alkyl nebo NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup> kde R<sup>2</sup> a R<sup>3</sup> jsou nezávisle na sobě vodík, alkyl s 1 až 12 uhlíkovými atomy nebo cykloalkyl s 5 až 8 uhlíkovými atomy,

m celé číslo od 3 do 12,

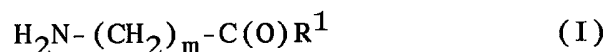
případně ve směsi s aminonitrily a produkty jejich hydrolyzy a případně v přítomnosti vody,

v kapalně fázi při zvýšeném tlaku a zvýšené teplotě v přítomnosti oxidů kovů jako heterogeních katalyzátorů, přičemž se oxidy kovů použijí ve formě, která umožňuje jejich mechanické oddělení od reakční směsi a v průběhu nebo po ukončení polymerace se odstraní z reakční směsi.

Přitom se mohou použité sloučeniny aminokarboxylových kyselin nebo směsi získat v předstupni reakcí aminonitrilů s vodou, případně neúplnou. Podíl sloučeniny (sloučenin) aminokarboxylových kyselin v polymerační směsi činí s výhodou nejméně 75 % hmotnostních, obzvláště výhodně nejméně 95 % hmotnostních.

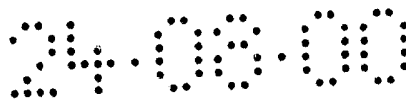
Bylo objeveno, že reakce sloučenin aminokarboxylových kyselin nebo směsí, které obsahují sloučeniny aminokarboxylových kyselin a aminonitrily vede k polyamidu, přičemž se reakce urychlí a zlepší. Použití homogeních katalyzátorů, které negativně ovlivňují vlastnosti produktu, je možné vyloučit.

Jako výchozí látky pro způsob podle vynálezu se použijí sloučeniny aminokarboxylových kyselin obecného vzorce I



kde znamená

$\text{R}^1$  OH, O-C<sub>1-12</sub> alkyl nebo -NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup> kde R<sup>2</sup> a R<sup>3</sup> jsou nezávisle na sobě vodík, alkyl s 1 až 12 uhlíkovými atomy nebo cykloalkyl s 5 až 8 uhlíkovými atomy,



m 3, 14, 5, 6, 7, 8, 9, 9, 10, 11 nebo 12,

případně ve směsi s aminonitrily.

Obzvláště výhodné sloučeniny aminokarboxylových kyselin jsou takové, ve kterých  $R^1$  znamená -OH, -O-C<sub>1-4</sub>-alkyl jako -O-methyl, -O-ethyl, -O-propyl, -O-iso-propyl, -O-n-butyl, -O-sek.butyl, -O-terc. butyl, a -NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup> jako -NH<sub>2</sub>, -NHMe, -NMEt, -NMe<sub>2</sub>, a -NEt<sub>2</sub> a m znamená 5.

Zcela obzvláště výhodné jsou kyselina 6-aminokapronová, methylester kyseliny 6-aminokapronové, ethylester kyseliny 6-aminokapronové, methylamid kyseliny 6-aminokapronové, dimethylamid kyseliny 6-aminokapronové, ethylamid kyseliny 6-aminokapronové, diethylamid kyseliny 6-aminokapronové a amid kyseliny 6-aminokapronové.

Výchozí sloučeniny lze získat komerčně nebo je možné je vyrobit příkladně podle EP-A 0 234 295 a Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev. 17 (1978) 9-16.

Jako aminonitrily se ve směsi mohou použít v zásadě všechny aminonitrily, to znamená sloučeniny, které obsahují jak nejméně jednu aminoskupinu, tak i nejméně jednu nitrilovou skupinu. Z nich jsou výhodné *omega*-aminonitrily, přičemž z posledně jmenovaných se použijí obzvláště *omega*-aminoalkylnitrily se 4 až 12 uhlíkovými atomy, dále výhodně se 4 až 9 uhlíkovými atomy v alkylenovém zbytku, nebo aminoalkylnitrily s 8 až 13 uhlíkovými atomy, přičemž jsou výhodné takové, které mezi aromatickou jednotkou a amino- a nitrilovou skupinou mají alkylenovou skupinu s nejméně jedním uhlíkovým atomem. Z aminoalkylnitrilů jsou výhodné obzvláš-

tě takové, které mají amino- a nitril- skupinu ve vzájemné poloze 1,4.

Jako *omega*-aminoalkylnitrily se dále s výhodou použijí lineární *omega*-aminoalkylnitrily, přičemž alkylenový zbytek (-CH<sub>2</sub>-) obsahuje s výhodou 4 až 12 uhlíkových atomů, dále s výhodou obsahuje 4 až 9 uhlíkových atomů, jako 6-amino-1-kyanopentan (6-aminokapronitril), 7-amino-1-kyanohexan, 8-amino-1-kyanoheptan, 9-amino-1-kyanooktan, 10-amino-1-kyanononan, obzvláště výhodně 6-aminokapronitril.

6-aminokapronitril se obvykle získá hydrogenací adiponitrilu známým způsobem, který se příkladně popisuje v DE-A 836 938, DE-A 848 654 nebo US 5 151 543.

Jako katalyzátory k heterogenní katalýze se mohou použít známé oxidy kovů, jako oxid zirkoničitý, oxid hlinitý, oxid hořečnatý, oxid ceričitý, oxid lanthanitý a s výhodou oxid titaničitý a rovněž také beta zeolity a vrstvené silikáty. Obzvláště výhodný je oxid titaničitý v tak zvané modifikaci anatas. Dále bylo objeveno, že konverzi uvedených jmenovaných eduktů výrazně zlepšuje také silikagel, zeolity a dotované oxidy kovů, přičemž se k dotování použije příkladně ruthenium, měď nebo fluorid. Podle vynálezu vykazuje heterogenní katalyzátor makroskopickou formu, která umožňuje mechanické oddělení polymerní taveniny od katalyzátoru, příkladně pomocí síta nebo filtru. Použití katalyzátoru se navrhuje ve formě vytlačovaných profilů nebo granulátu nebo jako povlak na náplňových těliscích a/nebo vestavbách.

Při jiné formě provedení reagují sloučeniny aminokarboxylových kyselin s homogeně rozpuštěnými kyselými katalyzátory nebo se směsí různých katalyticky působících sloučenin

v přítomnosti výše jmenovaných heterogeních katalyzátorů. Jako kokatalyzátory se zde s výhodou použijí kyselé katalyzátory, jako výše uvedené karboxylové kyseliny, kyselina tereftalová, kyselina adipová, kyselina propionová a kyselina isoftalová, nebo sloučeniny fosforu obsahující kyslík, obzvláště kyselina fosforečná, kyselina fosforitá a kyselina fosforičitá a rovněž jejich soli alkalických kovů a kovů alkalických zemin a amonné soli, nebo sloučeniny síry obsahující kyslík, obzvláště kyselina sírová a kyselina siřičitá.

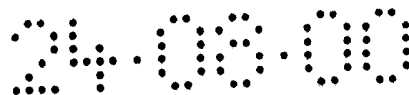
S výhodou se použije kyselý Brönstedův katalyzátor, vybraný z beta-zeolitů, vrstevnatých silikátů nebo z oxidu titaničitého se 70 až 100 % hmotnostních anatasu a 0 až 30 % hmotnostních rutilu, ve kterém může být až 40 % hmotnostních oxidu titaničitého nahrazeno oxidem wolframu. Podíl anatasu v titandioxidovém katalyzátoru by měl být pokud možno vysoký. S výhodou se použije čistý anatasový katalyzátor. Katalyzátor vykazuje s výhodou objem pórů 0,1 až 5 ml/g, obzvláště výhodně 0,2 až 0,5 ml/g. Střední průměr pórů činí s výhodou 0,005 až 0,1  $\mu\text{m}$ , obzvláště výhodně 0,01 až 0,06  $\mu\text{m}$ . Pokud se pracuje s vysoce viskozními produkty, měla by se střední velikost póru volit velká. Tvrdost ve stříhu je s výhodou větší než 20 N, obzvláště výhodně > 25 N. Povrch BET činí s výhodou více jak 40  $\text{m}^2/\text{g}$ , obzvláště výhodně více jak 100  $\text{m}^2/\text{g}$ . Při menším zvoleném povrchu BET by měl být sypný objem zvolen odpovídajícím způsobem vyšší, aby se zaručila dostatečná aktivita katalyzátoru. Obzvláště výhodné katalyzátory vykazují následující vlastnosti : 100 % anatasu; 0,3 ml/g objem pórů; 0,02  $\mu\text{m}$  střední průměr pórů; tvrdost ve stříhu 32 N; BET-povrch 116  $\text{m}^2/\text{g}$  nebo 84 % hmotnostních anatasu; 16 % hmotnostních rutilu; objem pórů 0,3 ml/g; 0,03  $\mu\text{m}$  střední průměr pórů; tvrdost ve stříhu 26 N; BET-povrch 46  $\text{m}^2/\text{g}$ . Katalyzátory se

přítom mohou vyrábět z běžně dodávaných prášků, jak je příkladně nabízí firmy Degussa, Finti nebo Kemira. Při použití podílu oxidu wolframu se až 40 % hmotnostních, s výhodou až 30 % hmotnostních, obzvláště výhodně 15 až 25 % hmotnostních oxidu titaničitého nahradí oxidem wolframu. Konfekcionace katalyzátoru se může provádět způsobem popsáním v Ertl, Knözinger, Weitkamp : "Handbook of heterogeneous catalysis", VCH Weinheim, 1997, strany 98 a další.

Používané reakční nádoby se materiálem katalyzátoru naplní pokud možno tak, aby pro veškeré objemové prvky reakčního roztoku byl k dispozici co možná největší povrch katalyzátoru. Je také možné přečerpávat reakční směs, aby se zlepšila výměna reaktandů na povrchu katalyzátoru.

Pokud reakční směs reaguje v přítomnosti katalyzátoru s pevným ložem, pak činí teplota hmoty směsi s výhodou 175 až 350 °C, výhodněji 200 až 300 °C a obzvláště výhodně 230 až 270 °C. Přítom spodní hranice teploty závisí také na stupni polymerace a na obsahu vody v tavenině, protože by se mělo zabránit fázovému přechodu kapalina-pevná látka. V nepřítomnosti katalyzátoru na pevném loži činí teplota hmoty 200 až 350 °C, výhodněji 220 až 300 °C a obzvláště výhodně 240 až 280 °C.

Způsobem podle vynálezu reagují jmenované sloučeniny případně směsí v přítomnosti katalyzátorů z oxidů kovů a případně s vodou za vzniku polyamidu. Formy provedení způsobu jsou charakterizovány profily teplota-čas a tlak-čas, které závisí na použitých reaktandech a katalyzátorech. Časová závislost hodnot tlaku a teploty přítom přímo závisí na postupu reakce, na požadovaném rozdělení molekulové hmotnosti případně na viskozitě konečného produktu a na



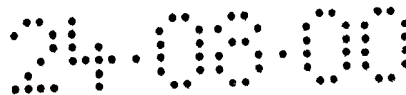
odlučovaném množství vody z reakční směsi.

Počet procesních stupňů a obsah vody v reakční směsi jsou závislé na složení a obzvláště na obsahu skupin amidů kyselin a nitrilových skupin v reakční směsi. Jedno- nebo dvoustupňové formy provedení se s výhodou použijí tehdy, jestliže reaktandy nevykazují žádné skupiny amidů kyselin nebo nitrilové skupiny nebo obsah skupin amidů kyselin a nitrilových skupin v reakční směsi je malý a s výhodou činí méně než 30 % molových, výhodněji méně než 5 % molových, vztaženo na výchozí monomery. Jednostupňová forma provedení je obzvláště výhodná v případě, jestliže má reagovat výhradně kyselina aminokapronová. Pokud reagují směsi, které obsahují aminonitrily a/nebo skupiny amidů kyselin, pak jsou obzvláště výhodné třístupňové a čtyřstupňové formy provedení.

#### Jednostupňový způsob práce

Při jednostupňové formě provedení se teplota a tlak s výhodou upraví tak, aby se získala kapalná fáze, která obsahuje reakční směs, a plynná fáze, která se může oddělit.

Polykondenzace směsí, s výhodou s vysokým obsahem kyseliny aminokapronové se potom může provádět analogicky jako v případě známých kontinuálních nebo diskontinuálních způsobů, které se používají k polymeraci kaprolaktamu a které se popisují v DE-A 44 13 177, DE-A 14 95 198, DE-A 25 58 480, EP-A 0 020 946 a rovněž 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, přičemž se však mohou volit výše uvedené nižší reakční teploty. Obsah vody



reakční směsi přitom obzvláště závisí obsahu amidů kyseliny ve směsi.

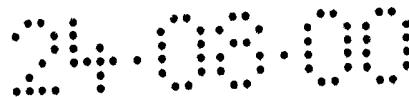
Pokud se použijí výhradně aminoalkylové kyseliny a obzvláště kyselina aminokapronová, potom se reakce reaktandů provádí s výhodou bez vody.

#### Vícestupňový způsob práce

Má-li reagovat směs sloučenin aminokarboxylových kyselin a aminonitrilů, potom s výhodou vykazují formy provedení podle vynálezu 2, 3 nebo 4 procesní stupně. Polymerace se může provádět nejméně ve třech stupních, přičemž v prvním stupni se pracuje za zvýšeného tlaku, při kterém je reakční směs s výjimkou heterogeního katalyzátoru jednofázová kapalná, a v posledním stupni se dokončí kondenzace za tlaku v rozmezí  $0,01 \times 10^5$  až  $10 \times 10^5$  Pa, přičemž heterogení katalyzátor může být v jednom nebo v obou stupních. Obzvláště výhodné jsou formy provedení se 4 procesními stupni, jestliže jsou v reakční směsi skupiny amidů kyselin a/nebo nitrilové skupiny.

Úkol se podle vynálezu řeší s výhodou kontinuálním způsobem výroby polyamidu reakcí nejméně jedné sloučeniny aminokarboxylové kyseliny, případně ve směsi, který zahrnuje následující stupně :

- (1) Reakce sloučeniny aminokarboxylové kyseliny, případně ve směsi, při teplotě 175 až 300 °C a tlaku 0,1 až  $35 \times 10^6$  Pa v průtočné trubce, která může obsahovat kyselý Brønstedův katalyzátor, vybraný z beta-zeolitů, vrstevnatých silikátů nebo katalyzátor z oxidu titaničitého se 70 až 100 % hmotnostních anatasu a 0

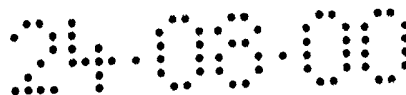


až 30 % hmotnostních rutilu, ve kterém může být až 40 % hmotnostních oxidu titaničitého nahrazeno oxidem wolframu, přičemž se získá reakční směs,

- (2) další reakce reakční směsi při teplotě 150 až 350 °C a za tlaku, který je nižší než tlak ve stupni 1, která se může provádět v přítomnosti kyselého Brönstedova katalyzátoru, vybraného z beta-zeolitů, vrstevnatých silikátů nebo z oxidu titaničitého se 70 až 100 % hmotnostních anatasu a 0 až 30 % hmotnostních rutilu, ve kterém může být až 40 % hmotnostních oxidu titaničitého nahrazeno oxidem wolframu, přičemž teplota a tlak se volí tak, aby se získala první plynná fáze a první kapalná fáze nebo první pevná fáze nebo směs první pevné a první kapalně fáze, a první plynná fáze se oddělí od první kapalně nebo první pevné fáze nebo směsi první kapalně a první pevné fáze a
- (3) smísení první kapalně nebo první pevné fáze nebo směsi z první kapalně a první pevné fáze s plynnou nebo kapalnou fází, která obsahuje vodu při teplotě 150 až 370 °C a tlaku 0,1 až  $30 \times 10^6$  Pa, přičemž se získá směs produktů.

S výhodou zahrnuje výše popsany způsob navíc následující stupeň :

- (4) dokončení kondenzace směsi produktů při teplotě 200 až 350°C a za tlaku, který je nižší než tlak ve stupni 3, přičemž teplota a tlak se volí tak, aby se získala druhá plynná fáze obsahující vodu a případně amoniak a druhá kapalná nebo druhá pevná fáze nebo směs ze druhé kapalně a druhé pevné fáze, které (která)



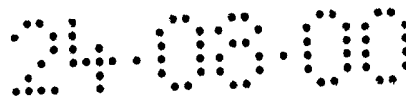
obsahují polyamid.

Procesní stupně odpovídají výše uvedeným stupňům (1), (2), (3) a (4), přičemž se při dvoustupňové formě provedení mohou použít případně spojit stupně (1) a (4), při třístupňové formě provedení stupně (1), (2) a (4) a při čtyřstupňové formě provedení stupně (1) až (4).

Výše popsané způsoby, to znamená sled stupňů (1) a (4) nebo (1), (2) a (4) nebo (1) až (4) podle vynálezu se může provádět buď diskontinuálně, to znamená v reaktoru v čase postupně, nebo kontinuálně, to znamená v reaktorech zařazených za sebou ve stejnou dobu. Samozřejmě je také možné, část stupňů (1) a (2) provádět kontinuálně a zbývající stupně (stupně) diskontinuálně.

V další alternativní formě provedení způsobu k výrobě polyamidů reaguje v předstupni aminonitril s vodou, případně neúplně, a vzniklá směs produktů dále reaguje ve výše uvedených stupních (1) až (4).

Reakce aminonitrilů s vodou podle vynálezu za vzniku sloučenin kyseliny aminokapronové se může provádět v libovolných diskontinuálních nebo kontinuálních stupních. Cílem je dosáhnout částečné hydrolyzy a případně polymerace nitrilu. Při jedné vhodné formě provedení se může reakční směs smíchat v tlakovém zásobníku s vodou a zahřát se. Molární poměr mezi aminonitrilem a vodou by měl činit 1 : 0,1 až 1 : 10, s výhodou 1 : 0,5 až 1 : 6 a obzvláště výhodně 1 : 1 až 1 : 4. Teplota během reakce by měla být v rozmezí 150 až 300 °C, s výhodou 200 až 280 °C a obzvláště výhodně 220 až 270 °C. Teplota se nesmí během reakce udržovat konstantní, nýbrž se může příkladně dodržet teplotní spád.



V jedné další možné formě provedení se může reakční směs z aminonitrilů a přiměřeně malého podílu vody podle postupu reakce smíchat s další vodou. Tento polokontinuální způsob práce vede k ustavení přiměřeně nižších tlaků systému.

Dále je možné provádět reakci podle vynálezu v kontinuálním míchaném kotli za tlaku. K tomu se reakční směs kontinuálně dávkuje do míchaného kotle a zároveň se přes ventil udržující tlak odvádí reakční směs.

Všechny uvedené způsoby práce se mohou provádět s katalyzátorem nebo bez katalyzátoru. Jako katalyzátory přicházejí s výhodou v úvahu výše popsané kyselé Brønstedovy katalyzátory z oxidů kovů.

Jako reakční produkt se často získá směs monomerů a oligomerů tvořících polyamid, jejichž část je v závislosti na způsobu práce a reakčních podmínkách (podíl vody, tlak, teplota) rozdílná. Bylo zjištěno, že hydrolyza nitrilových skupin při vysokých reakčních teplotách a dlouhých reakčních dobách nebo dlouhé době zdržení probíhá obecně lépe.

V předstupni vzniklá reakční směs aminonitrilů, amidů aminokarboxylových kyselin, aminokarboxylových kyselin a jiných sloučenin potom může některým z vícestupňových způsobů, které jsou popsány výše, reagovat za vzniku polyamidu. Přitom sloučeniny kyseliny aminokapronové nebo jejich směsi reagují v prvním stupni s vodou, částečně hydrolyticky polymerují a v následujících reakčních stupních se zpracovávají dále. Celý způsob zahrnuje 3 nebo 4 procesní stupně, přičemž s výhodou je v prvním reakčním stupni a ve třetím reak-

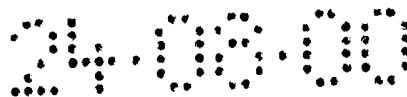


čným stupni reakční směs jednofázová kapalná a s výhodou se do třetího procesního stupně uvádí kapalná fáze, která obsahuje vodu.

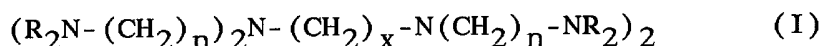
V rámci způsobu podle vynálezu se může provést také prodloužení řetězce nebo jeho rozvětvení nebo kombinace obou způsobů. K tomu se mohou do reakční směsi přidávat odborníkům známé substance k rozvětvení případně prodloužení řetězce polymerů. Tyto substance se mohou přidávat jak do výchozí směsi, tak i k reakční směsi, kde se provádí dokončení kondenzace. Jako použitelné substance, a to i ve směsi, lze jmenovat :

Trifunkční aminy nebo karboxylové kyseliny jako látky k rozvětvení nebo zesílení. Příklady vhodných nejméně trifunkčních aminů nebo karboxylových kyselin se popisují v EP-A 0 345 648. Nejméně trifunkční aminy vykazují nejméně tři aminoskupiny, které jsou schopné reakce se skupinami karboxylových kyselin. S výhodou neobsahují žádné karboxylové skupiny. Nejméně trifunkční karboxylové kyseliny obsahují nejméně tři karboxylové skupiny schopné reakce s aminy, které mohou být k dispozici příkladně ve formě jejich derivátů, jako esterů. Karboxylové kyseliny neobsahují s výhodou žádné aminoskupiny schopné reakce s karboxylovými skupinami. Příklady vhodných karboxylových kyselin jsou kyselina trimesinová, trimerované mastné kyseliny, které se příkladně mohou vyrábět z kyseliny olejové a mohou obsahovat 50 až 60 uhlíkových atomů, kyseliny naftalenpolykarboxylové, jako kyselina naftalen-1,3,5,7-tetrakarboxylová. S výhodou jsou karboxylové kyseliny definované organické sloučeniny a nikoliv polymerní sloučeniny.

Aminy s nejméně třemi aminoskupinami jsou příkladně



nitrilotrialkylamin, obzvláště nitrilotriethanamin, dilakylentriaminy, obzvláště diethylentriamin, trialkylentetraminy a tetraalkylenpentaminy, přičemž alkylénové zbytky jsou s výhodou ethylenové zbytky. Dále se mohou jako aminy použít dendrimery. S výhodou mají dendrimery obecný vzorec I

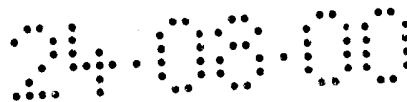


kde znamená

- R vodík nebo  $-(CH_2)_n-NR_2^1$  kde  
 $R^1$  vodík nebo  $-(CH_2)_n-NR_2^2$  kde  
 $R^2$  vodík nebo  $-(CH_2)_n-NR_2^3$  kde  
 $R^3$  vodík nebo  $-(CH_2)_n-NH_2$ ,  
n celé číslo od 2 do 6 a  
x celé číslo od 2 do 14.

S výhodou má n hodnotu celého čísla 3 nebo 4, obzvláště 3 a x hodnotu celého čísla 2 až 6, s výhodou 2 až 4, obzvláště 2. Zbytky R mohou mít také nezávisle na sobě mít uvedený význam. S výhodou je zbytek R vodíkový atom nebo zbytek  $-(CH_2)_n-NH_2$ .

Vhodnými karboxylovými kyselinami jsou kyseliny se 3 až 10 karboxylovými skupinami, s výhodou se 3 nebo 4 karboxylovými skupinami. Výhodnými karboxylovými kyselinami jsou kyseliny s aromatickým a/nebo heterocyklickým jádrem. Příklady jsou benzylové, naftylové, antracenové, bifenylové, trifenylové zbytky nebo heterocykly jako pyridin, bipyridin, pyrrol, indol, furan, thiofen, purin, chinolin, fenantren, porfyrin, ftalokyanin, naftalokyanin. Výhodné jsou kyselina 3,5,3,5-bifenylyltetrakarboxylová-ftalokyanin, naftalokyanin, kyselina 3,5,5,5-bifenylyltetrakarboxylová, kyselina

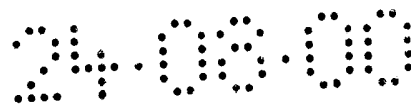


1,3,5,7-naftalentetrakarboxylová, kyselina 2,4,6-pyridin-trikarboxylová, kyselina 3,5,3,5 -bipyridyltetrakarboxylová, kyselina 3,5,3,5 -benzofenontetrakarboxylová, kyselina 1,3,6,8-akridintetrakarboxylová, obzvláště výhodně kyselina 1,3,5-benzentrikarboxylová (kyselina trimesinová) a 1,2,4,5-benzentetrakarboxylová. Takové sloučeniny jsou technicky dostupné nebo se mohou vyrobit způsoby popsány v DE-A 43 12 182. Při použití orto-substituovaných aromatických sloučenin se s výhodou zabrání tvorbě imidu volbou vhodných teplot pro reakci.

Tyto sloučeniny jsou nejméně trifunkční, s výhodou nejméně tetrafunkční. Přitom může počet funkčních skupin činit 3 až 16, s výhodou 4 až 10, obzvláště výhodně 4 až 8. Při způsobu podle vynálezu se použijí buďto nejméně trifunkční aminy nebo nejméně trifunkční karboxylové kyseliny, avšak nikoli směsi odpovídajících aminů nebo karboxylových kyselin. Nepatrná množství nejméně trifunkčních aminů však mohou být obsažena v trifunkčních karboxylových kyselinách a naopak.

Tyto substance se použijí v množství 1 až 50  $\mu\text{mol/g}$  polyamidu, s výhodou 1 až 35  $\mu\text{mol/g}$  polyamidu, obzvláště výhodně 1 až 20  $\mu\text{mol/g}$  polyamidu. S výhodou jsou substance obsaženy v množství 3 až 150, obzvláště 5 až 100, obzvláště výhodně 10 až 70  $\mu\text{mol/g}$  polyamidu na ekvivalent. Ekvivalenty se přitom vztahují na počet funkčních aminoskupin nebo karboxylových skupin.

Difunkční karboxylové skupiny nebo difunkční aminy slouží jako prostředky k prodloužení řetězce. Vykazují 2 karboxylové skupiny, které mohou reagovat s aminoskupinami nebo 2 aminoskupiny, které mohou reagovat s karboxylovými

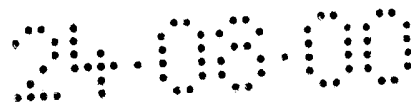


kyselinami. Difunkční karboxylové kyseliny nebo aminy neobsahují kromě karboxylových skupin nebo aminoskupin žádné další funkční skupiny, které by mohly reagovat s karboxylovými skupinami nebo s aminoskupinami. S výhodou neobsahují žádné další funkční skupiny. Příklady vhodných difunkčních aminů jsou takové, které s difunkčními karboxylovými kyselinami tvoří soli. Mohou být lineární alifatické, jako alkyldiaminy s 1 až 14 uhlíkovými atomy, s výhodou alkyldiaminy se 2 až 6 uhlíkovými atomy, příkladně hexyldiamin. Mohou být také cykloalifatické. Příklady jsou isoforondiamin, dicycycan, laromin. Použitelné jsou rovněž rozvětvené alifatické diaminy, příklad je vestamin TMD (trimethylhexametyldiamin, vyráběný firmou Hüls AG). Všechny aminy mohou být na uhlíkové struktuře substituovány alkylovými zbytky s 1 až 12 uhlíkovými atomy, s výhodou s 1 až 14 uhlíkovými atomy.

Difunkční karboxylové kyseliny jsou příkladně takové, které s difunkčními diaminy tvoří soli. Mohou to být lineární alifatické dikarboxylové kyseliny, které mají s výhodou 4 až 20 uhlíkových atomů. Příklady jsou kyselina adipová, kyselina azelainová, kyselina sebaková, kyselina suberinová. Dále mohou být aromatické. Příklady jsou kyselina isoftalová, kyselina tereftalová, kyselina naftalendikarboxylová, a rovněž dimerizované mastné kyseliny.

Difunkční stavební prvky se použijí s výhodou v množství 1 až 55, výhodně 1 až 30, obzvláště výhodně v množství 1 až 15  $\mu\text{m/g}$  polyamidu.

K výchozí směsi a k reakční směsi se mohou ve všech stupních přidat regulátory řetězce, jako alifatické a aromatické karboxylové a dikarboxylové kyseliny, a katalyzátory,

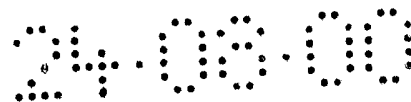


jako sloučeniny fosforu obsahující kyslík, v množství v rozmezí od 0,01 do 5 % hmotnostních, s výhodou 0,2 až 3 % hmotnostní, vztaženo na množství použitých monomerů a aminonitrilů tvořících polyamid. Vhodnými regulátory řetězce jsou příkladně kyselina propionová, kyselina octová, kyselina benzoová, kyselina tereftalová a rovněž triacetondiamin.

Přídavné látky a plniva, jako pigmenty, barviva a stabilizátory se zpravidla k reakční směsi přidávají před granulací, s výhodou ve druhém, třetím a čtvrtém stupni. Obzvláště výhodně se plniva a přídavné látky použijí tehdy, jestliže reakční směs případně polymerní směs v dalším průběhu procesu již nereaguje v přítomnosti katalyzátoru s pevným ložem. Jako přídavné látky mohou být obsaženy přípravky jednoho nebo několika kaučuků modifikujících rázovou houževnatost v množství 0 až 40 % hmotnostních, s výhodou 1 až 30 % hmotnostních, vztaženo na veškerou směs.

Mohou se příkladně použít přísady k modifikaci rázové houževnatosti, které jsou vhodné pro polyamidy a/nebo polyarylenethery.

Kaučuky, které zvyšují houževnatost polyamidu, vykazují obecně dva podstatné znaky : obsahují podíl elastomeru, který má teplotu skelného přechodu méně než - 10 °C, s výhodou méně než - 30 °C, a obsahují nejméně jednu funkční skupinu, která na sebe může s polyamidem vzájemně působit. Vhodnými funkčními skupinami jsou příkladně karboxylové skupiny, dále skupiny anhydridů karboxylových kyselin, esterů karboxylových kyselin, amidů karboxylových kyselin, imidů karboxylových kyselin, aminoskupiny, hydroxylové skupiny, epoxidové skupiny, urethanové a oxazolinové skupiny.



Jako kaučuky, které zvyšují houževnatost směsi, lze jmenovat následující :

EP-kaučuky případně EPDM-kaučuky, které jsou roubovány výše uvedenými funkčními skupinami. Vhodnými roubovacími látkami jsou příkladně anhydrid kyseliny maleinové, kyselina itakonová, kyselina akrylová, glycidylakrylát a glycidylmetakrylát.

Tyto monomery se mohou na polymery naroubovat v tavení nebo v roztoku, případně v přítomnosti radikálového starteru jako kumulhydroperoxid.

Jako polymery A popsané kopolymery  $\alpha$ -olefinů, mezi nimi obzvláště kopolymery ethylenu, se mohou použít jako polymery A i jako kaučuky a jako takové přimísit ke směsím podle vynálezu.

Jako další skupinu vhodných elastomerů lze jmenovat roubované kaučuky jádro-obal. Přitom se jedná o roubované kaučuky vyrobené v emulzi, které sestávají z nejméně jedné tvrdé složky a jedné měkké složky. Jako tvrdá složka se obvykle rozumí polymer s teplotou skelného přechodu nejméně 25 °C, jako měkká složka polymer s teplotou skelného přechodu nejvýše 0 °C. Tyto produkty vykazují strukturu jednoho jádra a nejméně jednoho obalu, přičemž struktura vyplývá z pořadí přidávání monomerů.

Měkké složky se obecně odvozují od butadienu, isoprenu, alkylakrylátů, alkylmetakrylátů nebo siloxanů a případně dalších komonomerů. Vhodná siloxanová jádra se mohou příkladně vyrábět z cyklického oligomerního oktamethyltetrasiloxanu nebo tetravinyltetramethyltetrasiloxanu. Tyto mohou

příkladně s *gamma*-merkaptopropylmethyldimethoxysilanem reagovat kationickou polymerací za otevření kruhu, s výhodou v přítomnosti sulfonových kyselin, na měkká siloxanová jádra. Siloxany se mohou také zesítovat tím, že se příkladně polymerační reakce provádí v přítomnosti silanů s hydrolyzovatelnými skupinami jako halogen nebo alkoxy skupiny jako tetraethoxysilan, methyltrimethoxysilan nebo fenyltrimethoxysilan. Jako vhodné komonomery lze zde jmenovat příkladně styren, akrylnitril a zasítující monomery nebo monomery aktivní k roubování s více než jednou polymerovatelnou dvojnou vazbou jako diallylftalát, divinylbenzen, butandioldiakrylát nebo triallyl(iso)kyanurát.

Tvrdé složky se obecně odvozují od styrenu,  $\alpha$ -methylstyrenu a jejich kopolymerů, přičemž zde lze jako komonomery uvést s výhodou akrylnitril, metakrylnitril a methylmetakrylát.

Výhodné roubované kaučuky jádro-obal obsahují měkké jádro a tvrdý obal nebo tvrdé jádro, první měkký obal a nejméně jeden další tvrdý obal. Vestavba funkčních skupin jako jsou skupiny karbonylová, karboxylová, derivátů kyselin jako jsou anhydridy, amidy, imidy, estery, dále skupiny aminová, hydroxylová, epoxidová, oxazolinová, urethanová, močovinová, laktamová nebo halogenbenzylová se přitom provádí s výhodou přidavkem vhodného funkcionalizovaného monomeru při polymeraci posledního obalu. Vhodnými funkcionalizovanými monomery jsou příkladně kyselina maleinová, anhydrid kyseliny maleinové, mono- nebo diestery kyseliny maleinové, terc.-butyl(met)akrylát, kyselina akrylová, glycidyl(met)akrylát a vinyloxazolin. Podíl monomerů s funkčními skupinami činí obecně 0,1 až 25 % hmotnostních, s výhodou 0,25 až 15 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost roubovaného kau-

čku jádro-obal. Hmotnostní poměr měkké složky ke tvrdé složce činí obecně 1 : 9 až 9 : 1, s výhodou 3 : 7 až 8 : 2.

Takové kaučuky, které zvyšují houževnatost polyamidů, jsou známé a popisují se příkladně v EP-A 0 208 187.

Další skupinou vhodných modifikátorů rázové houževnatosti jsou termoplastické polyesterové elastomery. Jako polyesterové elastomery se přitom rozumí segmentované kopolyetherestery, které obsahují segmenty s dlouhým řetězcem, které se zpravidla odvozují od poly(alkylen)etherglykolů a segmenty s krátkým řetězcem, které se odvozují od nízkomolekulárních diolů a dikarboxylových kyselin. Produkty tohoto druhu jsou známé a popisují se v literatuře, příkladně v US 3 651 014. Odpovídající produkty jsou také komerčně dodávané pod označením Hytrel<sup>R</sup> (Du Pont), Arnitel<sup>R</sup> (Akzo) a Pelprene<sup>R</sup> (Toyobo Co.Ltd.).

Samozřejmě se mohou použít také směsi různých kaučuků.

Jako další přísady lze uvést příkladně pomocné prostředky pro zpracování, stabilizátory a zpomalovače oxidace, prostředky proti rozkladu teplem a rozkladu ultrafialovým světlem, kluzné prostředky a prostředky k usnadnění vyjímání z formy, prostředky na ochranu proti plameni, barviva a pigmenty a změkčovadla. Jejich podíl činí obecně až 40 % hmotnostních, s výhodou až do 15 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost směsi.

Pigmenty a barviva jsou obecně obsaženy v množství do 4 % hmotnostních, s výhodou 0,5 až 3,5 % hmotnostních a obzvláště výhodně 0,5 až 3 % hmotnostních.



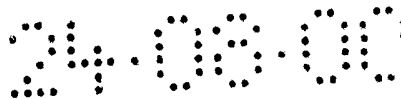
Pigmenty ke zbarvování termoplastů jsou obecně známé, viz příkladně B.R.Gächter a H.Müller, Taschenbuch der Kunststoffadditive, Carl Hanser Verlag, 1983, strany 494 až 510. Jako první výhodnou skupinu pigmentů lze jmenovat bílé pigmenty jako oxid zinečnatý, sulfid zinečnatý, olověná běloba ( $2 \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ ), litopon, antimonovou bělobu a oxid titaničitý. Z obou nejběžnějších krystalových modifikací (rutilový typ a anatasový typ) oxidu titaničitého se používá obzvláště rutilová forma k bílému probarvení tvarovacích hmot podle vynálezu.

Černé pigmenty, které se mohou použít podle vynálezu, jsou čern oxidu železa ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), spinelová čern ( $\text{Cu(Cr,Fe)}_2\text{O}_4$ ), manganová čern (směs oxidu mangančitého, oxidu křemičitého a oxidu železa), kobaltová čern a antimonová čern a rovněž obzvláště výhodně saze, které se většinou používají ve formě kelímkových sazí nebo plynových sazí (k tomu viz G.Benzing, Pigmente für Anstrichmittel, Expert-Verlag (1988), strana 78 a další).

Samozřejmě se mohou podle vynálezu k nastavení určitého barevného tónu použít pestré anorganické pigmenty jako chromoxidová zeleň nebo pestré organické pigmenty jako azobarviva a ftalokyaniny. Takové pigmenty jsou obecně v obchodě běžné.

Dále může být výhodné, použít uvedené pigmenty případně barviva ve směsi, příkladně saze s mědnými ftalokyaniny, protože se obecně usnadňuje dispergace barviva v termoplastech.

Zpomalovače oxidace a stabilizátory proti teple, které se podle vynálezu mohou přidávat, jsou příkladně halogenidy



kovů první skupiny periodického systému prvků, příkladně halogenidy sodíku, draslíku a lithia, případně ve spojení s měďnými halogenidy, příkladně chloridy, bromidy nebo jodidy. Halogenidy, obzvláště halogenidy mědi, mohou také ještě obsahovat p-ligandy bohaté na elektrony. Jako příklad pro měďné komplexy takového druhu lze jmenovat komplexy měďných halogenidů s příkladně trifenyfosfinem. Dále se může použít fluorid zinečnatý a chlorid zinečnatý. Dále jsou použitelné stericky chráněné fenoly, hydrochinony, substituovaní zástupci této skupiny, sekundární aromatické aminy, případně ve spojení s kyselinami obsahujícími fosfor případně jejich solemi, a směsi těchto sloučenin, s výhodou při koncentraci až do 1 % hmotnostního, vztaženo na hmotnost směsi.

Příklady UV-stabilizátorů jsou různé substituované resorciny, salicyláty, benzotriazoly a benzofenony, které se obecně použijí v množství až do 2 % hmotnostních.

Kluzné prostředky a prostředky pro usnadnění vyjímání z formy, které se zpravidla přidávají v množství až do 1 % hmotnostního termoplastické hmoty, jsou kyselina stearová, stearylalkohol, alkylestery kyseliny stearové a amidy a rovněž estery pentaerythritu s mastnými kyselinami s dlouhým řetězcem. Mohou se použít také soli vápníku, zinku nebo hliníku kyseliny stearové a rovněž dialkylketony, příkladně distearylketon.

S výhodou se látky, které nejsou homogeně rozpuštěné v reakční směsi, jako příkladně pigmenty a plniva, přidávají k reakční směsi po výrobních fázích, které probíhají v přítomnosti katalyzátoru s pevným ložem.



Podle vynálezu získané polyamidy případně polyamidy podle vynálezu, obzvláště polyamid 6 a jeho kopolymery se mohou používat k výrobě vláken, filmů a tvarových těles.

Podle vynálezu se z reakční nádoby vyjme směs produktů získaná ve stupni 3 nebo druhá kapalná fáze nebo druhá pevná fáze nebo směs druhé kapalně a druhé pevné fáze (ze stupně 4), které obsahují polyamid, s výhodou taveninu polymeru, obvyklými metodami, příkladně s pomocí čerpadla. Následně se může získaný polyamid zpracovat známými metodami, které se podrobně popisují příkladně v DE-A 43 21 683 (viz strana 3, řádek 54 až strana 4, řádek 3).

Ve výhodné formě provedení se může obsah cyklického dimery v polyamidu-6 získaném podle vynálezu dále redukovat tím, že se polyamid nejprve extrahuje vodným roztokem kaprolaktamu a následně vodou a/nebo se podrobí extrakci v plynné fázi (příkladně popisované v EP-A 0 284 968). Nízkomolekulární součásti získané při tomto následném zpracování jako kaprolaktam a jeho lineární a rovněž cyklické oligomery se mohou uvést zpět do prvního a/nebo druhého a/nebo třetího stupně.

Vynález bude blíže vysvětlen pomocí dále uvedených příkladů.

#### Příklady provedení vynálezu

##### Příprava vzorků a analytika

Tak zvaná relativní viskozita (RV) jako míra pro molekulovou hmotnost a stupeň polymerace se stanovuje v 1 % hmotnostní roztoku v extrahovaném materiálu a v 1,1 % hmot-

nostní roztoku v neextrahovaném polymeru v 96 % kyselině sírové při teplotě 25 °C pomocí viskozimetru podle Ubbelohde. Neextrahované polymery se před analýzou suší 20 hodin ve vakuu.

Stanovení obsahu aminoskupin a koncových karboxylových skupin se provádí na extrahovaném polykaprolaktamu a provádí se jako acidimetrická titrace. Aminoskupiny se titrují kyselinou perchlorovou ve směsi fenol/methanol 70 : 30 (hmotnostní díly) jako rozpouštědla. Karboxylové koncové skupiny se titrují roztokem hydroxidu draselného v benzylalkoholu jako rozpouštědla.

K extrakci se pod zpětným chladičem míchá případně extrahuje 100 hmotnostních dílů polymerní směsi se 400 hmotnostními díly deionizované vody při teplotě 100 °C po dobu 32 hodin a po odstranění vody se mírně, to znamená bez dokončení kondenzace vysuší ve vakuu při teplotě 100 °C po dobu 20 hodin.

Rozdělení reakční směsi v jednotlivé substance a analýza hmotnostních obsahů se provádí vysokotlakou kapalinovou chromatografií (HPLC)). Postup se popisuje v Anal.Chem. 43, 880 (1971). Produkty se nejprve rozpustí ve směsi vody, natriumborátového pufovacího roztoku a acetonitrilu, derivatizují se OPA a následně se rozdělí na HPLC sloupci typu RP 18. Koncentrace se koreluje pomocí cejchovací řady.

#### Provedení pokusů

Granulovaný katalyzátor sestává ze 100 % oxidu titaničitého firmy Finnti, typ S 150 v tak zvané modifikaci anatas a má délku profilu mezi 2 a 14 mm, sílu profilu asi 4 mm

a specifický povrchvíce jak  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Čistota použitého aminokapronitrilu činí 99,5 %.

Způsob kontinuální reakce sloučenin aminokarboxylových kyselin

#### P ř í k l a d I-1

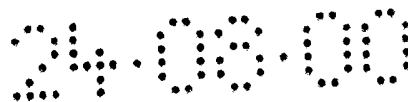
Pokusy se provádí v autoklávu s násypem katalyzátoru a bez něj (srovnávací příklad), přičemž granulát úplně kryje reakční směs. Po naplnění kyselinou aminokapronovou a případně katalyzátorem se autokláv uzavře, odvzdušní a opakovaně propláchne dusíkem. Po zahřívací fázi trvající 1,25 hodiny, kdy se dosáhne požadované teploty  $230 \text{ }^\circ\text{C}$  při tlaku  $1,8 \text{ MPa}$ , který se reguluje ručně ventilem, se tlak v autoklávu sníží v průběhu 1 hodiny na tlak okolí (asi  $0,1 \text{ MPa}$ ), takže vzniklá tavenina předpolymeru může dokondenzovat. Produkt se potom vytlačí ve formě profilu do vodní lázně.

#### P ř í k l a d I-2

Vlastnosti polymeru*	Relativní viskozita	Karboxylové koncové skup. [meq/kg]	Aminové koncové skup [meq/kg]
s katalyzátorem	2,09	112	70
bez katalyzátoru	1,80	99	126

\* měřeno na neextrahovaném produktu

Postupuje se jako v příkladu I-1, reakční teplota však činí  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ .



## Výsledek I-2

Vlastnosti polymeru*	Relativní viskozita	Karboxylové koncové skup. [meq/kg]	Aminové koncové skup. [meq/kg]
s katalyzátorem	1,91	105	89
bez katalyzátoru	1,69	122	150

\* měřeno na neextrahovaném produktu

Předstupeň k reakci aminonitrilů na směsi aminokarboxylových sloučenin

## P ř í k l a d II-1

Ve 2 l tlakovém zásobníku s topným pláštěm a kotvovým míchadlem se pod uzavřením míchá 1400 g reakční směsi sestávající z aminokapronitrilu a vody v molárním poměru 1 : 4 při teplotě 250 °C. Vzniklý vlastní tlak činí 4,8 MPa. Po dvou hodinách činí konverze aminokapronitrilu 96,6 %, analýza reakční směsi je uvedena v tabulce II.

## P ř í k l a d II-2

Ve 2 l tlakovém zásobníku s topným pláštěm a kotvovým míchadlem se pod uzavřením míchá 1400 g reakční směsi sestávající z aminokapronitrilu a vody v molárním poměru 1 : 1 při teplotě 250 °C. Vzniklý vlastní tlak činí 3 MPa. Po 200 minutách činí konverze aminokapronitrilu 36 %, analýza reakční směsi je uvedena v tabulce II.



#### P ř í k l a d II-3

Ve 2 l tlakovém zásobníku s topným pláštěm a kotvovým míchadlem se pod uzavřením míchá 1400 g reakční směsi sestávající z aminokapronitrilu a vody v molárním poměru 1 : 4 při teplotě 230 °C. Vzniklý vlastní tlak činí 3,9 MPa. Po 3 hodinách činí konverze aminokapronitrilu 96 %, analýza reakční směsi je uvedena v tabulce II.

#### P ř í k l a d II-4

Ve 2 l tlakovém zásobníku s topným pláštěm a kotvovým míchadlem se míchá 1400 g reakční směsi sestávající z aminokapronitrilu a vody v molárním poměru 1 : 4 při teplotě 250 °C. Vzniklý vlastní tlak činí 4,3 MPa. Během reakční doby 3 hodiny se do reaktoru kontinuálně přidává voda o hmotnostním toku 100 g/h. Přepouštěcím ventilem se rovněž průběžně odvádí z plynné fáze směs voda/amoniak. Po třech hodinách činí konverze aminokapronitrilu > 99 %, analýza reakční směsi je uvedena v tabulce II.

#### P ř í k l a d II-5

Do autoklávu o objemu 5,5 ml se vloží 4,5 g reakční směsi sestávající z 2,7 g aminokapronitrilu, 1,8 g vody a 0,5 g katalyzátoru oxidu titaničitého (typ P 25, firma Degussa, hrubý prach). Autokláv se uzavře a ponechá se 2 hodiny v olejové lázni při teplotě 250 °C. Po reakci se autokláv rychle ochladí a reakční směs se vyjme. Konverze aminokapronitrilu činí asi 98 %, analýza reakční směsi je uvedena v tabulce II.

Tabulka II

Příklad	II-1	II-2	II-3	II-4	II-5
Reakční doba (min)	120	120	180	180	120
ACN : H <sub>2</sub> O	1:4	1:1	1:4	1:4	1:4
T (°C)	250	250	230	250	250
ACN	2,2	30,9	2,5	0,1	0,9
di-hexa ACN	9,3	25,5	10,5	-	2,0
ASC	0,8	0,1	0,9	0,8	0,9
di ACS	0,8	0,1	0,9	1,0	1,3
tri ACS	0,8	0,1	0,1	1,1	0,1
ACSA	2,1	0,9	1,7	0,5	2,7
di ACSA	2,0	0,6	1,6	0,6	2,4
tri ACSA	1,8	0,2	1,4	0,5	2,4
CL	16,0	9,1	23,6	17,0	14,9
di CL	0,6	<0,1	0,5	1,0	0,7
tri CL	0,1	<0,1	0,1	0,2	0,2
Vyšší oligomery	27,5	0	20,1	41,2	32,5

ACN : aminokapronitril

ACS : kyselina aminokapronová

ACSA : amid kyseliny aminokapronové

CL : Kaprolaktam

di-hexa : dimer až hexamer

di : dimer

tri : trimer

oligo : oligomer > 3 jednotky

Údaje pro komponenty jsou hmotnostní procenta, vztaženo na celkovou násadu.

Směsi vyrobené v předstupni ze sloučenin aminokarboxylových kyselin reagují ve čtyřstupňovém miniprovozním zařízení. K tomu se směsi eduktu s podílem vody 50 % hmotnostních čerpají prvním procesním stupněm s průsadou 600 g/h. První procesní stupeň s prázdným objemem 1 l a vnitřní délkou 1000 mm je zcela naplněn granulátem katalyzátoru a provozuje se při teplotě 240 °C a tlaku 5,5 MPa. Jako druhý stupeň se použije 2 l odlučovací kotel, ve kterém reaguje reakční směs při teplotě 250 °C a tlaku 3,0 MPa. Třetí stupeň je průtočná trubka (objem 1 l, délka 1000 mm, teplota hmoty reakční směsi 250 °C, tlak 3,5 MPa) naplněná Raschigovými kroužky (průměr 6 mm, délka 6 mm), do které se přes další topené přívodní potrubí čerpá voda s průsadou 60 g/h. Čtvrtý reakční stupeň sestává opět z odlučovacího kotle (objem 2 l, teplota hmoty reakční směsi 250 °C, tlak 1,2 MPa), ze kterého se vyrobená tavenina polymeru odebírá ve formě profilu čerpadlem s ozubenými koly.

K přípravě srovnávacího produktu případně srovnávacích pokusů se polymery vyrobí bez použití katalyzátoru.

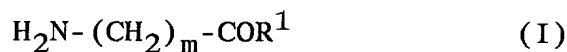
Tabulka III

Výsledky : Kontinuální reakce směsí vyrobených ze sloučenin aminokarboxylových kyselin v předstupni podle příkladů II-1 až II-5

Příklad	Katalyzátor	Relativní viskozita
II-1	ano	2,08
VI-1	ne	1,40
II-2	ano	1,97
VII-2	ne	1,30
II-3	ano	2,00
VII-3	ne	1,39
II-4	ano	2,13
VII-4	ne	1,62

## P A T E N T O V É   N Á R O K Y

1.    Způsob výroby polyamidů reakcí sloučenin aminokarboxylových kyselin obecného vzorce I



kde znamená

$R^1$     OH, O-C<sub>1-12</sub> alkyl nebo NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup> kde R<sup>2</sup> a R<sup>3</sup> jsou nezávisle na sobě vodík, alkyl s 1 až 12 uhlíkovými atomy nebo cykloalkyl s 5 až 8 uhlíkovými atomy a

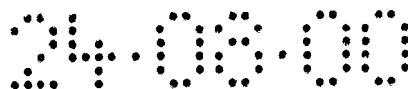
m    celé číslo od 3 do 12,

případně ve směsi s aminonitrily a produkty jejich hydrolyzy a případně v přítomnosti vody,

v kapalně fázi při zvýšeném tlaku a zvýšené teplotě v přítomnosti oxidů kovů jako heterogeních katalyzátorů, přičemž se oxidy kovů použijí ve formě, která umožňuje jejich mechanické oddělení od reakční směsi a v průběhu nebo po ukončení polymerace se odstraní z reakční směsi.

2.    Způsob podle nároku 1,  
v y z n a č u j í c í   s e   t í m, že se použité sloučeniny aminokarboxylových kyselin nebo jejich směsi získají v předstupni případně neúplnou reakcí aminonitrilů s vodou.

3.    Způsob podle nároku 1 nebo 2,  
v y z n a č u j í c í   s e   t í m, že se sloučenina amino-



karboxylové kyseliny vybere z kyseliny 6-aminokapronové, methylesteru kyseliny 6-aminokapronové, ethylesteru kyseliny 6-aminokapronové, methylamidu kyseliny 6-aminokapronové, dimethylamidu kyseliny 6-aminokapronové, ethylamidu kyseliny 6-aminokapronové, amidu kyseliny 6-aminokapronové.

4. Způsob podle nároku 1,

v y z n a č u j í c í s e t í m, že podíl sloučeniny (sloučenin) aminokarboxylové kyseliny ve výchozí směsi činí nejméně 75 % hmotnostních.

5. Způsob podle některého z nároků 1 až 4,

v y z n a č u j í c í s e t í m, že katalyzátor z oxidu kovů se použije ve formě granulátu, vytlačených profilů, pevného lože nebo povlaku na náplňových tělískách nebo vestavbách.

6. Způsob podle některého z nároků 1 až 5,

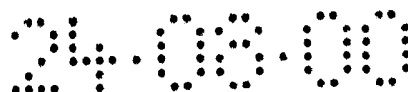
v y z n a č u j í c í s e t í m, že katalyzátory z oxidu kovů se vyberou z oxidu zirkoničitého, oxidu hlinitého, oxidu hořečnatého, oxidu ceričitého, oxidu lanthanitého, oxidu titaničitého, beta-zeolitů a vrstvených silikátů.

7. Způsob podle některého z nároků 1 až 6,

v y z n a č u j í c í s e t í m, že katalyzátory z oxidu kovů použijí spolu s kyselými kokatalyzátory, homogeně rozpuštěnými v reakční směsi.

8. Způsob podle některého z nároků 1 až 7,

v y z n a č u j í c í s e t í m, že se polymerace provádí nejméně ve dvou stupních, přičemž v prvním stupni se pracuje za zvýšeného tlaku, při kterém je reakční směs s vyjímkou heterogenního katalyzátoru jednofázová kapalná, a v pos-



ledním stupni se dokončí kondenzace s výhodou za tlaku v rozmezí  $0,01 \times 10^5$  až  $10 \times 10^5$  Pa, přičemž heterogenní katalyzátor může být v jednom nebo v obou stupních.

9. Způsob podle některého z nároků 1 až 8, který zahrnuje následující stupně :

- (1) Reakce sloučenin aminokarboxylové kyseliny, případně ve směsi, při teplotě 175 až 350 °C a tlaku 0,1 až  $35 \times 10^6$  Pa v průtočné trubce, která může obsahovat kyselý Brönstedův katalyzátor, vybraný z beta-zeolitů, vrstevnatých silikátů nebo katalyzátor z oxidu titaničitého se 70 až 100 % hmotnostních anatasu a 0 až 30 % hmotnostních rutilu, ve kterém může být až 40 % hmotnostních oxidu titaničitého nahrazeno oxidem wolframu, přičemž se získá reakční směs,
- (2) další reakce reakční směsi při teplotě 150 až 350 °C a za tlaku, který je nižší než tlak ve stupni 1, která se může provádět v přítomnosti kyselého Brönstedova katalyzátoru, vybraného z beta-zeolitů, vrstevnatých silikátů nebo z oxidu titaničitého se 70 až 100 % hmotnostních anatasu a 0 až 30 % hmotnostních rutilu, ve kterém může být až 40 % hmotnostních oxidu titaničitého nahrazeno oxidem wolframu, přičemž teplota a tlak se volí tak, aby se získala první plynná fáze a první kapalná fáze nebo první pevná fáze nebo směs první pevné a první kapalné fáze, a první plynná fáze se oddělí od první kapalné nebo první pevné fáze nebo směsi první kapalné a první pevné fáze a
- (3) smísení první kapalné nebo první pevné fáze nebo směsi z první kapalné a první pevné fáze s plynnou nebo ka-

palnou fází, která obsahuje vodu při teplotě 150 až 370 °C a tlaku 0,1 až 30 x 10<sup>6</sup>Pa, přičemž se získá směs produktů.

10. Způsob podle nároku 9, který zahrnuje následující stupeň :

(4) dokončení kondenzace směsi produktů při teplotě 200 až 350°C a za tlaku, který je nižší než tlak ve stupni 3, přičemž teplota a tlak se volí tak, aby se získala druhá plynná fáze obsahující vodu a případně amoniak a druhá kapalná nebo druhá pevná fáze nebo směs ze druhé kapalně a druhé pevně fáze, které (která) obsahují polyamid.

11. Polyamid, vyrobený způsobem podle nároků 1 až 10.

12. Použití polyamidu podle nároku 11 k výrobě vláken, folií nebo tvarových těles.

13. Vlákna, folie nebo tvarová tělesa z polyamidu podle nároku 11.