



(19) **UA** (11) **57 128** (13) **C2**  
(51)МПК <sup>7</sup> **C 08G 69/00**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 2000085085, 02.02.1999

(24) Дата начала действия патента: 16.06.2003

(30) Приоритет: 02.02.1998 DE 198 04 023.7

(46) Дата публикации: 15.06.2003

(86) Заявка РСТ:  
РСТ/ЕР99/00654, 19990202

(72) Изобретатель:

Моршладт Ральф, DE,  
Хильдебрандт Фолькер, DE,  
Фукс Эберхард, DE

(73) Патентовладелец:

БАСФ АКЦИЕНГЕЗЕЛЛЬШАФТ, DE

(54) НЕПРЕРЫВНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИАМИДОВ ИЗ АМИНОНИТРИЛОВ

(57) Реферат:

Непрерывный способ получения полиамида, который включает следующие стадии: (1) взаимодействие, по крайней мере, одного аминотрилла с водой при температуре 90-400°C и давлении 0,1-35x10<sup>6</sup> Па в гидравлической трубе, которая содержит кислотный катализатор Бренстеда, выбранный из бета-цеолита, слоистого силиката или диоксида титана, (2) последующее взаимодействие полученной смеси при температуре 150-400°C и давлении, которое ниже, чем давление на стадии 1, причем температуру и давление выбирают таким образом, чтобы получить первую газовую фазу и первую жидкую

или первую твердую фазу или смесь из первой твердой и первой жидкой фазы, и отделить первую газовую фазу, (3) смешивание первой жидкой и/или первой твердой фазы с газовой фазой или жидкой фазой, которая содержит воду, при температуре 150-370°C и давлении 0,1-30x10<sup>6</sup> Па с получением продуктосодержащей смеси.

Официальный бюлетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2003, N 6, 15.06.2003. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.

У А 5 7 1 2 8  
С 2

У А 5 7 1 2 8  
С 2



(19) **UA** (11) **57 128** (13) **C2**  
(51) Int. Cl.<sup>7</sup> **C 08G 69/00**

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF  
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL  
PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: 2000085085, 02.02.1999

(24) Effective date for property rights: 16.06.2003

(30) Priority: 02.02.1998 DE 198 04 023.7

(46) Publication date: 15.06.2003

(86) PCT application:  
PCT/EP99/00654, 19990202

(72) Inventor:

MOHRSCHLADT Ralf, DE,  
Hildenbrandt Volker, DE,  
FUCHS Eberhard, DE

(73) Proprietor:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT, DE

(54) a continuous method for producing polyamideS from aminonitriles

(57) Abstract:

The invention relates to a continuous method for producing a polyamide, comprising the following steps: (1) reaction of at least one aminonitrile with water at a temperature of between 90 and 400°C and a pressure of between 0.1 and 35x10<sup>6</sup> Pa in a tubular flow reactor containing a Bronsted acid catalyst selected from a beta zeolite, sheet silicate or titanium dioxide catalyst; (2) further reaction of the reaction mixture at a temperature of between 150 and 400°C and a pressure which is lower than the pressure in step 1, where the temperature and pressure are selected such that a first gaseous

phase and a first liquid or first solid phase or a mixture of a first solid and first liquid phase is obtained, and the first gaseous phase is separated; and (3) addition of the first liquid and/or first solid phase to a gaseous or liquid phase containing water, at a temperature of between 150 and 370°C and a pressure of between 0.1 and 30x10<sup>6</sup> Pa, resulting in a product mixture.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2003, N 6, 15.06.2003. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.

U A 5 7 1 2 8 C 2

U A 5 7 1 2 8 C 2



(19) **UA** (11) **57 128** (13) **C2**  
(51)МПК <sup>7</sup> **C 08G 69/00**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВИНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:  
2000085085, 02.02.1999

(24) Дата набуття чинності: 16.06.2003

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької конвенції : 02.02.1998 DE 198 04 023.7

(46) Публікація відомостей про видачу патенту (декларційного патенту): 15.06.2003

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки відповідно до договору РСТ:  
РСТ/ЕР99/00654, 19990202

(72) Винахідник(и):

Моршладт Ральф , DE,  
Хільдебрандт Фолькер , DE,  
Фукс Еберхард , DE

(73) Власник(и):

БАСФ АКЦІЕНГЕЗЕЛЛЬШАФТ, DE

(54) БЕЗПЕРЕРВНИЙ СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ПОЛІАМІДІВ З АМІОНІТРИЛІВ

(57) Реферат:

Безперервний спосіб одержання поліаміду, який включає наступні стадії: (1) взаємодія, принаймні, одного амонітрилу з водою при температурі 90-400°C і тиску 0,1-35x10<sup>6</sup> Па в гідравлічній трубці, яка містить кислотний каталізатор Бренстеда, вибраний із бета-цеоліту, шаруватого силікату або діоксиду титану, (2) наступна взаємодія отриманої суміші при

температурі 150-400°C і тиску, який нижче, ніж тиск на стадії 1, причому температуру і тиск вибирають таким чином, щоб одержати першу газову фазу і першу рідку або першу тверду фазу або суміш з першої твердої і першої рідкої фази, і відокремити першу газову фазу, (3) змішування першої рідкої та/або першої твердої фази з газовою фазою або рідкою фазою, яка містить воду, при температурі 150-370°C і тиску 0,1-30x10<sup>6</sup> Па з одержанням продуктовмісної суміші.

U A 5 7 1 2 8 C 2

U A 5 7 1 2 8 C 2

## Опис винаходу

Запропонований винахід стосується безперервного способу одержання поліамідів з амінітрилів і води при підвищеній температурі і підвищеному тиску.

У патенті США US A 4 629 776 описаний каталітичний спосіб одержання поліамідів із  $\omega$ -амінітрилів, наприклад,  $\omega$ -амінокапронітрилу (AKH). AKH перетворюють з водою в присутності каталітичної кількості оксидованої сполуки сірки в якості каталізатора, наприклад, сірчаної кислоти.

У патенті США US A 4 568 736 описаний звичайний каталітичний спосіб одержання поліамідів. У якості каталізатора в ньому використовують сполуку фосфору, що містить кисень, наприклад, фосфорну або фосфонову кислоту.

В обох способах повне відокремлення каталізаторів практично неможливе. Присутність каталізаторів у полімері може перешкоджати синтезу високомолекулярних полімерів і утруднювати наступні стадії обробки, наприклад, формування. До того ж, вміст легколетких складових в отриманих полімерах утрудняє обробку поліамідів.

У європейській заявці на патент EP A-0 479 306 описане одержання поліамідів з  $\omega$ -амінітрилів. Причому  $\omega$ -амінітрили перетворюють з водою в присутності сполуки фосфору, що містить кисень, у якості каталізатора. Відповідно до цього способу після досягнення реакційної температури 200-260°C аміак і воду безперервно видаляють шляхом декомпресії, і одночасно воду безперервно додають, причому тиск становить 14-24x10<sup>6</sup>Па (14-24бар).

У німецькій заявці на патент DE A-43 39 648 описаний спосіб одержання капролактаму шляхом перетворення нітрилів амінокарбонової кислоти з водою, причому обробку в рідкій фазі проводять при використанні гетерогенних каталізаторів. У якості гетерогенних каталізаторів можливе використання кислотних, основних або амфотерних оксидів елементів 2, 3 або 4 основної групи Періодичної системи, наприклад, діоксиду титану. Каталізатор використовують, наприклад, у вигляді штрангів.

Відомі способи демонструють почасти не достатні виходи простір-час і покращену молекулярну структуру. Крім того, не завжди є можливість одержання досить чистого продукту.

Задачею запропонованого винаходу є спосіб одержання поліамідів з амінітрилів і води, який сприяє покращенню молекулярної структури і покращенню виходу простір-час продукту без домішок у порівнянні з відомими способами.

Згідно з винаходом ця задача вирішується безперервним способом одержання поліаміду шляхом взаємодії, принаймні, одного амінітрилу з водою, який включає наступні стадії:

(1) взаємодія, принаймні, одного амінітрилу з водою при температурі 90-400°C і тиску 0,1-35x10<sup>6</sup>Па в гідравлічній трубі, яка містить кислотний

каталізатор Бренстеда, обраний з бета-цеоліту, шаруватого силікату або діоксиду титану з 70-100% мас. анатазу і 0-30% мас. рутилу, у якому до 40% мас. діоксиду титану можуть бути замінені оксидом вольфраму, з одержанням реакційної суміші,

(2) наступна взаємодія отриманої суміші при температурі 150-400°C і тиску, який нижче, ніж тиск на стадії 1, можлива в присутності кислотного каталізатора Бренстеда, обраного з бета-цеоліту, шаруватого силікату або діоксиду титану з 70-100% мас. анатазу і 0-30% мас. рутилу, у якому до 40% мас. діоксиду титану можуть бути замінені оксидом вольфраму, причому температуру і тиск вибирають таким чином, щоб одержати першу газову фазу і першу рідку або першу тверду фазу або суміш із першої твердої і першої рідкої фази, і відокремити першу газову фазу з першої рідкої або першої твердої фази або із суміші першої рідкої і першої твердої фази, і

(3) змішування першої рідкої або першої твердої фази або суміші з першої рідкої і першої твердої фази з газоподібною або рідкою фазою, що містить воду, при температурі 150-370°C і тиску 0,1-30x10<sup>6</sup>Па, з одержанням продуктової суміші. Також задача іршується безперервним способом одержання поліаміду шляхом взаємодії, принаймні, одного амінітрилу з водою, який включає наступні стадії:

(1) взаємодія, принаймні, одного амінітрилу з водою при температурі 90-400°C і тиску 0,1-35x10<sup>6</sup> Па в гідравлічній трубі, яка містить кислотний каталізатор Бренстеда, обраний з бета-цеоліту, шаруватого силікату або діоксиду титану з 70-100% мас. анатазу і 0-30% мас. рутилу, у якому до 40% мас. діоксиду титану можуть бути замінені оксидом вольфраму, з одержанням реакційної суміші,

(2) наступна взаємодія отриманої суміші при температурі 150-400°C і тиску, який нижче, ніж тиск на стадії 1, може бути проведена в присутності кислотного каталізатора Бренстеда, обраного з бета-цеоліту, шаруватого силікату або діоксиду титану з 70-100% мас. анатазу і 0-30% мас. рутилу, у якому до 40% мас. діоксиду титану можуть бути замінені оксидом вольфраму, причому температуру і тиск вибирають таким чином, щоб одержати першу газову фазу і першу рідку або першу тверду фазу або суміш із першої твердої і першої рідкої фази, і відокремити першу газову фазу з першої рідкої або першої твердої фази або із суміші першої рідкої і першої твердої фази, і

(3) змішування першої рідкої або першої твердої фази або суміші з першої рідкої і першої твердої фази з газоподібною або рідкою фазою, що містить воду, при температурі 150-370°C і тиску 0,1-30x10<sup>6</sup>Па в гідравлічній трубі, яка містить кислотний каталізатор Бренстеда, обраний з бета-цеоліту, шаруватого силікату або діоксиду титану з 70-100% мас. анатазу і 0-30% мас. рутилу, у якому до 40% мас. діоксиду титану можуть бути замінені оксидом вольфраму, з одержанням продуктової суміші. Переважно запропоновані способи включають додатково наступну стадію: (4) додаткова конденсація суміші продукту при температурі 200-350°C і

тиску, який нижче, ніж тиск на стадії 3, причому температуру і тиск вибирають таким чином, щоб одержати другу газову фазу, що містить воду і аміак, і другу рідку або другу тверду фазу або суміш із другої рідкої і другої твердої фази, які, залежно від обставин, містять поліамід. Також задача запропонованого винаходу вирішується безперервним способом одержання поліаміду шляхом взаємодії, принаймні, одного аміно нітрилу з водою, який включає наступні стадії:

(1) взаємодія, принаймні, одного амініонітрилу з водою при температурі 90-400°C і тиску 0,1-35x10<sup>6</sup>Па в гідравлічній трубці, яка містить кислотний каталізатор Бренстеда, обраний з бета-цеоліту, шаруватого силікату або діоксиду титану з 70-100% мас. анатазу і 0-30% мас. рутилу, у якому до 40% мас. діоксиду титану можуть бути замінені оксидом вольфраму, з одержанням реакційної суміші,

(2) наступна взаємодія отриманої суміші при температурі 150-400°C і тиску, який нижче, ніж тиск на стадії 1, може бути проведена в присутності кислотного каталізатора Бренстеда, обраного з бета-цеоліту, шаруватого силікату або діоксиду титану з 70-100% мас. анатазу і 0-30% мас. рутилу, у якому до 40% мас. діоксиду титану можуть бути замінені оксидом вольфраму, причому температуру і тиск вибирають таким чином, щоб одержати першу газову фазу і першу рідку або першу тверду фазу або суміш із першої твердої і першої рідкої або першої твердої фази, і відокремити першу газову фазу з першої рідкої або першої твердої фази або із суміші першої рідкої і першої твердої фази, і

(4) додаткова конденсація першої рідкої або першої твердої фази або суміші з першої рідкої і першої твердої фази при температурі 200-350°C і тиску, який нижче, ніж тиск на стадії 3, причому температуру і тиск вибирають таким чином, щоб одержати другу газову фазу, що містить воду і аміак, і другу рідку або другу тверду фазу або суміш із другої рідкої і другої твердої фази, які, при необхідності, містять поліамід. Принципово прискорений метод запропонованого способу має більш ранній пріоритет, і описаний у неопублікованій німецькій заявці на патент DEA-19709390.

У якості амініонітрилів у суміші використовують принципово всі амініонітрили, тобто сполуки, які демонструють як, принаймні, одну аміногрупу, так і, принаймні, одну нітрильну групу. Такими амініонітрилами переважно є со-амінонітрили, причому краще ω-амінонітрили з 4-12 атомами вуглецю, ще краще з 4-9 атомами вуглецю в алкілені, або аміноалкіларилнітрил з 8-13 атомами вуглецю, причому кращими є такі, які між ароматичною одиницею і аміно- і нітрильною групою мають алкіленову групу з, принаймні, одним атомом вуглецю. Із цих аміноалкіларилнітрилів найкращими є такі, які демонструють аміногрупу і нітрильну групу в 1,4-положенні один до одного.

У якості ω-аміноалкілнітрилів також переважно використовують лінійні ω-аміноалкіл нітрил и, причому алкілен (-CH<sub>2</sub>-) має 4-12 атомів вуглецю, краще 4-9 атомів вуглецю, наприклад, 6-аміно-1-ціанопентан (6-амінокапронітрил), 7-аміно-1-ціаногексан, 8-аміно-1-ціаногептан, 9-аміно-1-ціанооктан, 10-аміно-1-ціанононан, найкращим є 6-амінокапронітрил.

6-Амінокапронітрил звичайно одержують шляхом гідрування адиподінітрилу за відомими способами, які описані, наприклад, у німецьких заявках на патент DE A 836 938, DE A 848 654 або патенті США US 5 151 543.

Також можливе використання суміші декількох амініонітрилів або суміші одного амініонітрилу із співмономерами, наприклад, капролактамом, або нижчена-веденою сумішшю.

За найкращим способом здійснення запропонованого винаходу, особливо, якщо можливе одержання співполіамідів або розгалужених поліамідів або поліамідів із подовженими ланцюгами, замість чистого 6-амінокапронітрилу використовують наступну суміш:

50-99,99, краще 80-90% мас. 6-амінокапронітрилу,

0,01-50, краще 1-30% мас., принаймні, однієї дикарбонової кислоти, яку вибирають з аліфатичних A<sub>ω</sub>-дикарбонових кислот з 4-10 атомами вуглецю, ароматичних дикарбонових кислот з 8-12 атомами вуглецю і циклоалкандикарбонових кислот з 5-8 атомами вуглецю,

0-50, краще 0,1-30% мас. A<sub>ω</sub>-діаміну з 4-10 атомами вуглецю, 0-50, краще 0-30% мас. A<sub>ω</sub>-динітрилу з 2-12 атомами вуглецю, а також 0-50, краще 0-30% мас. A<sub>ω</sub>-амінокислоти з 5-12 атомами вуглецю або відповідного лактаму, 0-10% мас., принаймні, однієї неорганічної кислоти або її солі, причому сума окремих % мас. становить 100%.

У якості дикарбонових кислот можливе використання аліфатичних A<sub>ω</sub>-дикарбонових кислот з 4-10 атомами вуглецю, наприклад, мурашиної кислоти, глутарової кислоти, адипінової кислоти, пімелінової кислоти, коркової кислоти, ацелайнової кислоти, себацінової кислоти, краще адипінової кислоти і себацінової кислоти, найкраще адипінової кислоти, і ароматичних дикарбонових кислот з 8-12 атомами вуглецю, наприклад, терефталевої кислоти, а також циклоалкандикарбонових кислот з 5-8 атомами вуглецю, наприклад, циклогександикарбонової кислоти.

У якості A<sub>ω</sub>-діаміну з 4-10 атомами вуглецю можливе використання тетраметилендіаміну, пентаметилендіаміну, гексаметилендіаміну, гептаметилендіаміну, октаметилендіаміну, нонаметилендіаміну і декаметилендіаміну, переважно гексаметилендіаміну.

Також є можливим використання солей названих дикарбонових кислот і діамінів, краще солі адипінової кислоти і гексаметилендіаміну, так названої солі АГ.

У якості A<sub>ω</sub>-динітрилу з 2-12 атомами вуглецю використовують аліфатичні динітрили, наприклад, 1,4-диціанобутан (адиподінітрил), 1,5-диціанпентан, 1,6-диціангексан, 1,7-диціангептан, 1,8-диціаноктан, 1,9-диціаннонан, 1,10-диціандекан, найкраще адиподінітрил.

Також можливе використання діамінів, динітрилів і амініонітрилів, які заміщені алкіленами або ариленами або алкілариленами.

У якості  $\alpha$ ,  $\omega$ -амінокислоти з 5-12 атомами вуглецю можливе використання 5-амінопентанової кислоти, 6-аміногексанової кислоти, 7-аміногептанової кислоти, 8-амінооктанової кислоти, 9-амінононанової кислоти, 10-амінодеканової кислоти, 11-аміоундеканової кислоти і 12-амінододеканової кислоти, переважно 6-аміногексанової кислоти.

Згідно з винаходом на першій стадії (стадія 1) амінітрил нагрівають з водою при температурі приблизно 90-400°C, краще приблизно 180-310°C, ще краще приблизно 220-270°C, причому тиск регулюють приблизно 0,1-15x10<sup>6</sup>Па, краще приблизно 1-10x10<sup>6</sup>Па, найкраще приблизно 4-9x10<sup>6</sup>Па. Причому на цій стадії можливе регулювання температури і тиску таким чином, щоб одержати рідку або тверду фазу і суміш із рідкої або твердої фази і газоподібної фази.

Згідно з винаходом молярне співвідношення аміноалкілнітрилу до води становить 1:1-1:10, краще 1:2-1:8, найкраще 1:2-1:6, причому вода переважно знаходиться в надлишку щодо використовуюваного аміноалкілнітрилу.

Згідно з цим варіантом здійснення запропонованого винаходу рідка або тверда фаза або суміш із рідкої і твердої фази відповідає суміші перетворення, у той час, як газоподібну фазу відокремлюють. Причому в рамках цієї стадії газоподібну фазу зразу ж відокремлюють із рідкої або твердої фази або із суміші твердої або рідкої фази, або реакційна суміш, утворена протягом цієї стадії, може бути двофазовою рідкою газоподібною, твердою газоподібною або рідкою і твердою газоподібною. Природно тиск і температуру вибирають таким чином, щоб реакційна суміш була однофазовою твердою або однофазовою рідкою.

Відокремлення газової фази можливе при використанні осадкових котлів з мішалкою або без мішалки або каскадів котлів, а також при використанні випарних апаратів, наприклад, циркуляційного випарного апарата або тонкоплівкового випарного апарата, наприклад, плівкового екструдера або дискових реакторів, які гарантують збільшену поверхню поділу фаз. Переважно є необхідним перекачування реакційної суміші або використання петельного реактора, щоб збільшити поверхню поділу фаз. Друге відокремлення газової фази можливе при додаванні водяної пари або інертного газу в рідку фазу,

У випадку попередньо обраній температурі тиск переважно регулюють таким чином, щоб він був меншим, ніж балансовий тиск пари аміаку, проте був більшим, ніж балансовий тиск пари інших компонентів у реакційній суміші при запропонованій температурі. Цей спосіб сприяє відокремленню аміаку і прискорює гідроліз груп амідів кислот.

При двофазовому способі тиск переважно вибирають таким чином, щоб він був більший, ніж тиск пари чистої води в реакційній суміші, проте був менший, ніж балансовий тиск пари аміаку.

Згідно з найкращим варіантом здійснення двофазового способу використовують гідравлічну трубу у вертикальному положенні, в якій потік йде знизу нагору і вище отвору виходу продукту знаходиться інший отвір для відокремлення газової фази. Цей реактор може бути цілком або частково наповнений гранульованим каталізатором. Згідно з кращим варіантом здійснення двофазового способу реактор у вертикальному положенні максимально до границі фаз наповнений каталізатором.

Згідно з іншим, найкращим варіантом на першій стадії тиск вибирають таким чином, щоб реакційна суміш була однофазовою рідкою, тобто в реакторі була б відсутня газова фаза. Згідно з кращим варіантом здійснення цього однофазового способу гідравлічна труба наповнена винятково каталізатором.

Згідно з винаходом перед використанням на першій стадії суміш амінітрилу і води нагрівають за допомогою теплообмінного апарата. Природно, також можливе окреме нагрівання амінітрилу і води і потім на першій стадії їх змішування при використанні змішувальних елементів.

Щодо часу обробки реакційної суміші на першій стадії не існує ніяких обмежень, загалом він становить приблизно від 10 хвилин до 10 годин, краще приблизно від 30 хвилин до 6 годин.

Хоча щодо перетворення нітрильної групи на першій стадії також не існує ніяких обмежень, з економічних міркувань нітрильні групи перетворюють у кількості не менше, ніж приблизно 70% моль, краще, принаймні, 95% моль, і найкраще 97-99% моль, щодо молярного числа використовуюваного амінітрилу.

Перетворення нітрильної групи визначають за допомогою інфрачервоної спектроскопії (CN-валентність-вібрація при хвильовому числі 2247), ядерно-магнітного резонансу або ЖХВР, краще за допомогою інфрачервоної спектроскопії.

Проведення перетворення на стадії 1 також проводять у присутності фосфорних сполук, що містять кисень, переважно фосфорної кислоти, фосфористої кислоти і гіпофосфористої кислоти, а також солей лужних металів і лужноземельних металів і солей амонію, наприклад, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>3</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>HPO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>HPO<sub>3</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>, причому молярне співвідношення  $\omega$ -амінітрилу до фосфорних сполук становить 0,01:1-1:1, краще 0,01:1 - 0,1:1.

На першій стадії перетворення проводять у гідравлічній трубці, яка містить каталізатор Бренстедта, який вибирають з бета-цеоліту, шаруватого силікату або діоксиду титану з 70-100% мас. анатазу і 0-30% мас. рутилу, у якому до 40% мас. діоксиду титану можуть бути замінені оксидом вольфраму. Тому що вміст анатазу в каталізаторі з діоксиду титану повинен бути високим, то використовують дуже чистий амінітрил. Краще використовувати каталізатор з чистого анатазу. Використовуваний амінітрил містить домішки, наприклад, 1-3% мас. домішок, щоб використовувати каталізатор із діоксиду титану, який містить суміш з анатазу і рутилу. Краще, коли вміст анатазу становить 70-80% мас. і вміст рутилу 20-30% мас. У цьому випадку переважно використовують діоксид титану з приблизно 70% мас. анатазу і приблизно 30% мас. рутилу. Об'єм пор каталізатора становить 0,1-5мл/г, найкраще 0,2-0,5мл/г. Середній діаметр пор становить 0,005-0,1 $\mu$ м, найкраще 0,01-0,06 $\mu$ м. У випадку обробки високов'язкими продуктами, діаметр пор необхідно вибрати великим. Жорсткість розрізування дорівнює більше 20 N, краще більше 25 N. Питома поверхня становить більше 40м<sup>2</sup>/г, найкраще

більше 100м<sup>2</sup>/г. Щоб сприяти достатній активності каталізатора, при меншій питомій поверхні насипний об'єм відповідно вибирають більший. Найкращі каталізатори мають наступні характеристики: 100% анатазу; 0,3мл/г об'єм пор; 0,02 $\mu$ м середній діаметр пор; 32 N жорсткість розрізування; 116м<sup>2</sup>/г питома поверхня; або 84% мас. анатазу; 16 % рутилу; 0,3мл/г об'єм пор; 0,03 $\mu$ м середній діаметр пор; 26 N жорсткість розрізування; 46м<sup>2</sup>/г питома поверхня. Причому каталізатори можуть бути отримані з комерційно доступних порошків, наприклад, із Degussa, Finnti або Kemira. При використанні оксиду вольфраму перетворюють до 40% мас., краще до 30% мас., найкраще 15-25% мас. діоксиду титану. Конфекцію каталізаторів проводять, як описано, наприклад, у Ertl, Knozinger, Weitkamp: "Handbook of heterogeneous catalysis", VCH Weinheim, 1997, Seiten 98ff. Каталізатор можна використовувати в будь-якій відповідній формі, переважно у вигляді формованих матеріалів, штрангів або гранульованих продуктів, переважно у вигляді гранульованих продуктів. Причому розмір гранульованих продуктів є настільки великим, щоб добре відокремлюватися із суміші продукту і при використанні не перешкоджати текучим властивостям продукту.

Завдяки гранульованій формі каталізатора є можливим його механічне відокремлення до кінця першої стадії. Для цього, наприклад, наприкінці першої стадії використовують механічний фільтр або сітку. Крім цього, такий каталізатор використовують на другій та/або третій стадії, таким чином переважно він має схожу форму.

Згідно з винаходом отриману на стадії 1 суміш перетворюють на стадії 2 при температурі від приблизно 200(150)<sup>°</sup>С до приблизно 350(400)<sup>°</sup>С, переважно від приблизно 210 (200)<sup>°</sup>С до приблизно 330 (330)<sup>°</sup>С, найкраще від приблизно 230 (230)<sup>°</sup>С до приблизно 270 (290)<sup>°</sup>С і тиску, який нижче, ніж тиск на стадії 1. Краще, коли тиск на стадії 2 становить, принаймні, приблизно 0,5x10<sup>6</sup>Па нижче ніж тиск на стадії 1, причому звичайно тиск становить 0,1-45x10<sup>6</sup>Па, краще 0,5-15x10<sup>6</sup>Па, найкраще приблизно 2-6x10<sup>6</sup>Па (значення в дужках: без каталізатора).

При цьому температуру і тиск на стадії 2 вибирають таким чином, щоб одержати першу газову фазу і першу рідку або першу тверду фазу або суміш із першої рідкої і першої твердої фази, і першу фазу відокремити з першої рідкої або першої твердої фази або із суміші першої рідкої і першої твердої фази.

Першу газоподібну фазу, яка в основному містить аміак і водяну пару, безперервно видаляють за допомогою дистильційних пристроїв, наприклад, дистильційної колонки. Органічні складові дистилляту, що видаляються при такій дистильції, у переважній масі містять амінітрил, який не перетворився, на стадії 1 та/або 2 і повністю або частково можуть бути повернуті назад.

Час обробки суміші на стадії 2 не має ніяких обмежень, проте звичайно становить приблизно від 10 хвилин до 5 годин, краще приблизно від 30 хвилин до 3 годин.

Лінія продукту між першою і другою стадією містить, у даному випадку, наповнювач, уданому випадку, кільця Рашіга або змішувальні елементи Зульцера, які сприяють контрольованому зменшенню тиску суміші в газовій фазі. Переважно це відноситься до однофазного способу.

На другій стадії реактор переважно також містить запропонований каталізатор, краще у вигляді гранульованих продуктів. Було виявлено, що цей реактор у порівнянні з реактором без каталізатора, особливо під підвищеним тиском та/або при великому надлишку води в реакційній суміші сприяє покращенню властивостей продукту. Температуру і тиск необхідно вибрати таким чином, щоб в'язкість реакційної суміші залишалася досить низькою, щоб уникнути забруднення поверхні каталізатора. Згідно з винаходом наприкінці другої стадії також використовують сітку або фільтр, які гарантують чистоту реакційної суміші і відокремленню з неї каталізатора.

На стадії 3 використовують першу рідку або першу тверду фазу або суміш із першої рідкої і першої твердої фази з газоподібною або рідкою фазою, яка містить воду, переважно воду або водяну пару. Процес проводять безперервно. Кількість води, що додається, (у вигляді рідини) становить приблизно 50-1500мл, краще приблизно 100-500мл, відносно 1 кг першої рідкої або першої твердої фази або суміші з першої рідкої і першої твердої фази. Додавання води компенсує її втрату на стадії 2, і сприяє гідролізу груп амідів кислот у реакційній суміші. Звідси впливає інша перевага запропонованого винаходу, а саме, що суміш вихідних продуктів, які використовують на стадії 1, можуть бути перетворені винятково з невеликим надлишком води.

Переважно газоподібною або рідку фазу, що містить воду, перед проведенням стадії 3 нагрівають у теплообмінному апараті і потім змішують із першою рідкою або першою твердою фазою або сумішшю з першої твердої і першої рідкої фази. Причому в реакторі можливе використання, у даному випадку, змішувальних елементів, які сприяють перемішуванню компонентів.

Стадію 3 можна проводити при температурі 150-370<sup>°</sup>С і тиску 0,1-30x10<sup>6</sup>Па, при використанні запропонованого каталізатора застосовують умови, що діють на стадії 1. Температура становить переважно 180-300<sup>°</sup>С, краще 220-280<sup>°</sup>С. Тиск становить 1-10x10<sup>6</sup>Па, краще 2x10<sup>6</sup>-7x10<sup>6</sup>Па. Причому тиск і температуру вибирають таким чином, щоб реакційна суміш була однофазовою рідкою або однофазовою твердою.

За іншим варіантом здійснення запропонованого винаходу тиск і температуру вибирають таким чином, щоб одержати одну рідку або одну тверду фазу або суміш із рідкої і твердої фази, а також газоподібною фазу. При здійсненні цього варіанта рідка і тверда фаза або суміш із рідкої і твердої фази відповідають суміші продукту, у той час як газоподібною фазу відокремлюють. Причому в рамках цієї стадії газоподібною фазу зразу ж відокремлюють із рідкої або твердої фази або із суміші твердої і рідкої фази, або реакційна суміш, утворена протягом цієї фази, може бути двофазовою рідкою газоподібною, твердою газоподібною або рідкою і твердою газоподібною.

У випадку заздалегідь обраної температурі тиск переважно регулюють таким чином, щоб він був менший, ніж балансовий тиск пари аміаку, проте був більший, ніж балансовий тиск пари інших компонентів у реакційній

суміші при запропонованій температурі. Цей спосіб сприяє відокремленню аміаку і прискорює гідроліз груп амідів кислот.

Апаратура/реактори, які використовують на цій стадії ідентичні апаратурі/реакторам, які використовують на стадії 1, як описано вище.

Час обробки на цій стадії також не має ніяких обмежень, проте з економічних міркувань становить приблизно від 10 хвилин до 10 годин, краще приблизно від 60 хвилин до 3 годин, а ще краще приблизно від 60 хвилин до 6 годин.

Суміш продукту, отриману на стадії 3 можна переробляти далі, як описано нижче.

За кращим варіантом здійснення винаходу суміш продукту, отриману на стадії 3 на четвертій стадії піддають додатковій конденсації при температурі приблизно 200-350°C, краще приблизно 220-300°C, найкраще 240-270°C. Стадію 4 проводять під тиском, який нижче тиску на стадії 3 і становить 5-1000x10<sup>3</sup>Па, найкраще 10-300x10<sup>3</sup>Па. У рамках цієї стадії температуру і тиск вибирають таким чином, щоб одержати другу газову фазу і другу рідку або тверду фазу або суміш із другої рідкої і другої твердої фази, які містять поліамід.

Додаткову конденсацію на стадії 4 переважно проводять таким чином, щоб відносна в'язкість (вимірюють при температурі 25°C і концентрації 1 г полімеру на 100мл 96%-ої сірчаної кислоти) поліаміду становить приблизно 1,6-3,5.

За кращим варіантом здійснення можливе видалення з рідкої фази, у даному випадку, води за допомогою інертного газу, наприклад, азоту.

Час обробки на стадії 4 залежить від кращої відносної в'язкості, температури, тиску і кількості води, що додається, на стадії 3.

Стадію 3 проводять в одній фазі, таким чином у лінії продукту між стадією 3 і стадією 4 використовують наповнювач, що містить, наприклад, кільця Рашіга або змішувальні елементи Зульцера, які уможливають контрольоване зменшення тиску реакційної суміші в газовій фазі.

Стадію 4 також проводять із використанням запропонованого каталізатора. Було знайдено, що використання каталізатора на стадії 4 особливо покращує молекулярну структуру, якщо відносна в'язкість продукту зі стадії 3 або - у випадку тристадійного способу - стадії 2 менше, ніж 1,6, та/або молярний вміст нітрільних груп і амідів кислот у полімері більше 1%, щодо молярного числа використовуваного амініотрилу.

В іншому варіанті здійснення згідно з винаходом можлива відсутність стадії 3, і одержання поліаміду проводять на стадіях (1), (2) і (4).

Переважно цей варіант здійснюють наступним способом: Стадію 1 проводять як описано вище.

Отриману суміш обробляють на стадії 2, як описано вище, або при температурі приблизно 220-300°C або тиску приблизно 1-7x10<sup>6</sup>Па, причому тиск на стадії 2, принаймні, 0,5x10<sup>6</sup>Па нижче, ніж тиск на стадії 1. Одночасно отриману першу газову фазу видаляють із першої рідкої фази.

Першу рідку фазу, отриману на стадії 2, обробляють на стадії 4, як описано на стадії 1, або при температурі приблизно 220-300°C і тиску 10-300x10<sup>3</sup>Па, причому отриману при цьому другу газову фазу, що містить воду і аміак, видаляють із другої рідкої фази. Протягом цієї стадії відносну в'язкість (вимірюють, як описано вище) отриманого поліаміду регулюють приблизно 1,6 до 3,5 через вибір температури і часу обробки.

Потім отриману таким чином другу рідку фазу видаляють за звичайними методиками і, у разі потреби, переробляють.

За кращим варіантом здійснення запропонованого винаходу можливе повернення, принаймні, однієї газової фази, отриманої на даній стадії в, принаймні, одну з попередніх стадій.

Переважно температуру і тиск на стадії 1 або на стадії 3, або як на стадії 1, так і на стадії 3 вибирають таким чином, щоб одержати рідку або тверду фазу або суміш із рідкої і твердої фази і газоподібної фази, і газоподібну фазу видалити.

Зображення на Фіг.1 демонструє пристрій для проведення запропонованого способу.

Значення скорочень: V : зразок ACN : нітрил амінокапронової кислоти

1: стадія 1

2: стадія 2

3: стадія 3

4: стадія 4

A: вихід

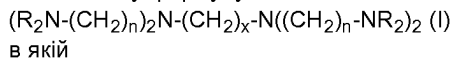
Крім того, у рамках запропонованого способу також можливе проведення подовження ланцюга або розгалуження або їх комбінації. Для цього на окремих стадіях додають субстанції, відомі фахівцю в даній області, для розгалуження або подовження ланцюга полімерів. Переважно ці субстанції використовують на стадії 3 або 4.

У якості використовуваних речовин називають:

Трифункціональні аміни або карбонові кислоти в якості розгалужувача або зшиваючого агента. Придатні, принаймні, трифункціональні аміни або карбонові кислоти описані, наприклад, у європейській заявці на патент ЕРА-0345 648.Трифункціональні аміни мають, принаймні, три аміногрупи, які здатні до перетворення з групами карбонових кислот. Ці аміногрупи переважно не мають групи карбонових кислот. Трифункціональні карбонові кислоти мають, принаймні, три групи карбонових кислот, здатних до перетворення з амінами, які можуть мати, наприклад, форму їх похідних, наприклад, складних ефірів. Карбонові кислоти переважно не мають аміногрупи, здатні до реакції з групами карбонових кислот. Придатними карбоновими кислотами є, наприклад, тримезинова кислота, тримеризовані жирні кислоти, які можуть бути отримані, наприклад, з масляної кислоти і мають 50-60 атомів вуглецю, нафталінполікарбонові кислоти, наприклад, нафталін-1,3,5,7-тетракарбонова кислота. Кращими

карбовоними кислотами є визначені органічні сполуки і не полімерні сполуки.

Амінами з, принаймні, 3 аміногрупами є, наприклад, нітрлотриалкіламін, переважно нітрлотриетиламін, діалкілентриаміни, переважно діетилентриаміни, триалкілентетрааміни і тетраалкілпентаміни, причому алкілени переважно є етиленами. Також у якості амінів можливе використання дендримерів. Дендримери переважно мають загальну формулу I



в якій

R є воднем або  $-(CH_2)_n-NR^{1,2}$ , де

R<sup>1</sup> є воднем або  $-(CH_2)_n-NR^{2,2}$ , де

R<sup>2</sup> є воднем або  $-(CH_2)_n-NR^{3,2}$ , де

R<sup>3</sup> є воднем або  $-(CH_2)_n-NR_2$ ,

n дорівнює цілому числу від 2 до 6,

x дорівнює цілому числу від 2 до 14.

n переважно дорівнює цілому числу 3 або 4, краще 3, і x дорівнює цілому числу від 2 до 6, переважно від 2 до 4, краще 2. Радикал R також може мати незалежні вищевказані значення. Переважно радикал R є атомом водню або  $-(CH_2)_n-NH_2$ .

Придатними карбовоними кислотами є кислоти з 3-10 групами карбовоних кислот, переважно з 3 або 4 групами карбовоних кислот. Кращими карбовоними кислотами є кислоти з ароматичними та/або гетероциклічними ядрами, наприклад, бензил, нафтил, антрацен, біфеніл, трифеніл або гетероцикл, наприклад, піридин, біпіридин, пірол, індол, фуран, тіофен, пурін, хінолін, фенантрен, порфірин, фталоціанін, нафталоціанін. Кращими є фталоціанін 3,5,3',5'-біфенілтетракарбової кислоти, нафталоціанін, 3,5,5',5'-біфенілтетракарбовою кислотою, 1,3,5,7-нафталінтетракарбовою кислотою, 2,4,6-піридинтрикарбовою кислотою, 3,5,3',5'-біпіридилтетракарбовою кислотою, 3,5,3',5'-бензофенонтетракарбовою кислотою, 1,3,6,8-акридинтетракарбовою кислотою, краще 1,3,5-бензолтрикарбовою кислотою (тримезиновою кислотою) і 1,2,4,5-бензолтетракарбовою кислотою. Такі сполуки одержують технічним способом або способом, описаним у німецькій заявці на патент DE A-43 12 182. Використання орто-заміщених ароматичних сполук запобігає утворенню імідів методом добору відповідних температур перетворення.

Дані речовини є трифункціональними, переважно, тетрафункціональними. При цьому число функціональних груп становить 3-16, краще 4-10, ще краще 4-8. У запропонованому способі використовують або трифункціональні аміни або, принаймні, трифункціональні карбовоні кислоти, проте не суміш із відповідних амінів або карбовоних кислот. Однак трифункціональні карбовоні кислоти можуть містити невелику кількість, принаймні, трифункціональних амінів і, бути рециркульовані.

Вміст цих речовин у поліаміді становить 1-50 μмоль/г, краще 1-35 μмоль/г, ще краще 1-20 μмоль/г. В еквіваленті вміст субстанцій у поліаміді становить 3-150, краще 5-100, найкраще 10-70 μмоль/г. При цьому еквіваленти стосуються числа функціональних аміногруп або груп карбовоних кислот.

Дифункціональні карбовоні кислоти або дифункціональні аміни використовують у якості агента для подовження ланцюга. Вони мають 2 групи карбовоних кислот, які можуть бути перетворені з аміногрупами, або 2 аміногрупи, які можуть бути перетворені з карбовоними кислотами. Дифункціональні карбовоні кислоти або аміни крім груп карбовоних кислот або амінів не містять інших функціональних груп, які можуть бути перетворені з аміногрупами або групами карбовоних кислот. Переважно вони не містять інших функціональних груп. Придатними дифункціональними амінами є, наприклад, аміни, які з дифункціональними карбовоними кислотами утворюють солі. Вони можуть бути лінійні аліфатичні, наприклад, алкілендіамін з 1-14 атомами вуглецю, переважно алкілендіамін з 2-6 атомами вуглецю, наприклад, гексилендіамін. Крім цього, вони можуть бути циклоаліфатичними, наприклад, ізофорондіамін, диціцізан, ларомін. Також використовують розгалужені, аліфатичні діаміни, наприклад, Vestamin TMD (триметилгексаметилендіамін, виробник Huls AG). Всі аміни можуть бути заміщені у вуглецевому скелеті алкілом з 1-12 атомами вуглецю, переважно алкілом з 1-14 атомами вуглецю.

Дифункціональними карбовоними кислотами є, наприклад, кислоти, які із дифункціональними діамінами утворюють солі. Також використовують лінійні аліфатичні дикарбовоні кислоти, які переважно є дикарбовоними кислотами з 4-20 атомами вуглецю, наприклад, адипіноювою кислотою, азелаїноювою кислотою, себаціноювою кислотою, суберіноювою кислотою. Крім цього, вони можуть бути ароматичними, наприклад, ізофталева кислота, терефталева кислота, нафталіндикарбовою кислотою, а також димеризовані жирні кислоти.

Дифункціональні мономерні ланки (с) використовують у кількості 1-55, краще 1-30, найкраще 1-15 μм/г, щодо поліаміду.

Згідно з винаходом суміш продукту, отриману на стадії 3 або другу рідку або другу тверду фазу або суміш із другої рідкої і другої твердої фази (із стадії 4), які містять поліамід, переважно полімерний розплав видаляють із реакційної посудини за звичайними методиками. Потім отриманий поліамід переробляють за відомими методиками, наприклад, за допомогою насоса, що описаний у німецькій заявці на патент DE A 43 21 683 (с.3, №54 - С.4, №3).

За кращим варіантом здійснення можливе скорочення вмісту циклічного димера в запропонованому одержуваному поліаміді-6, тим що, спочатку поліамід екстрагують з рідким розчином капролактаму, а потім з водою та/або піддають екстрагуванню в газовій фазі (описано, наприклад, у європейській заявці на патент EP A-0 284 968). Низькомолекулярні складові, отримані при цій додатковій обробці, наприклад, капролактаму, і його лінійні, а також циклічні олігомери, можуть бути повернуті на першу та/або другу та/або третю стадію.

У вихідну і реакційну суміш на всіх стадіях можна додати ланцюговий регулятор, наприклад, ароматичні і аліфатичні карбонові і дикарбонові кислоти, і каталізатори, наприклад, сполуки фосфору, що містять кисень, у кількості 0,01-5% мас., переважно 0,2-3% мас., щодо кількості мономерів і амініотрилів, використовуваних при одержанні поліаміду. Придатним ланцюговим регулятором є, наприклад, пропіонова кислота, оцтова кислота, бензойна кислота, терефталева кислота, а також триацетондіамін.

У реакційну суміш можуть бути додані добавки і наповнювачі, наприклад, пігменти, барвники і стабілізатори, як правило, перед гранулюванням, переважно на другій, третій і четвертій стадії. Найкраще наповнювачі і добавки використовувати у тому випадку, якщо реакційну або полімерну суміш за іншим способом не перетворюють у присутності нерухомого шару каталізатора. У якості добавок композиції можуть містити 0-40% мас., переважно 1-30% мас., щодо загальної ваги композиції, один або декілька каучуків, модифікованих еластифікатором.

Можливе використання, наприклад, звичайних еластифікаторів, які є придатними для поліамідів, та/або простого поліариленового ефіру.

Каучуки, які підвищують в'язкість поліамідів, мають загалом дві відмінні риси: вони містять еластомери, які мають температуру склування нижче  $-10^{\circ}\text{C}$ , переважно нижче  $-30^{\circ}\text{C}$ , і, принаймні, одну функціональну групу, яка взаємодіє з поліамідом. Придатними функціональними групами є, наприклад, групи карбонової кислоти, ангідриду карбонової кислоти, складного ефіру карбонової кислоти, амідів карбонової кислоти, імідів карбонової кислоти, зміню, гідроксилу, епоксиду, уретану і оксазоліну.

У якості каучуків, які підвищують в'язкість суміші називають, наприклад, такі: Каучуки з етилен/пропілену або етилен/пропілен/дієну, які прищеплюють вищезгаданими функціональними групами. Придатними агентами для реакції щеплення є, наприклад, ангідрид малеїнової кислоти, ітаконова кислота, акрилова кислота, гліцидилакрилат і гліцидилметакрилат.

Можливе щеплення цих мономерів на полімер у розплаві або в розчині, у даному випадку, у присутності радикального ініціатора, наприклад, гідропероксиду кумолу.

Співполімери А-олефінів, описані як полімери А, у тому числі, переважно етиленові співполімери, можуть бути використані як полімери А, так і як каучуки і бути присутніми у композиції.

Групами придатних еластомерів називають щеплені каучуки, що містять ядро і оболонку. При цьому мова йде про щеплені каучуки, які одержують в емульсії, і які містять, принаймні, одну тверду і одну м'яку складову. Під твердою складовою звичайно розуміють полімеризат з температурою склування, принаймні,  $25^{\circ}\text{C}$ , під м'якою складовою розуміють полімеризат з температурою склування максимально  $0^{\circ}\text{C}$ . Ці продукти мають структуру з одного ядра і, принаймні, однієї оболонки, причому цю структуру одержують шляхом чергування подачі мономерів. М'якими складовими звичайно є бутадієн, ізопрен, алкілакрилати, алкілметакрилати і силікساني і, у даному випадку, інші співмономери. Придатні силіксанові ядра можуть бути отримані з циклічного, олігомерного октаметилтетрасилоксану або тетравінілтетраметилтетрасилоксану. Вони можуть бути перетворені, наприклад, з Г-меркаптопропіл-метилдиметоксисиланом шляхом катіонної полімеризації, переважно в присутності сульфонових кислот, до одержання м'яких силіксанових ядер. Також силіксани можуть бути структуровані шляхом, наприклад, полімеризації в присутності силанів з групами, здатними до гідролізу, наприклад, галогеном або алкоксигрупами, наприклад, тетраетоксисиланом, метилтриметоксисиланом або фенілтриметоксисиланом. При цьому придатними співмономерами є, наприклад, стирол, акрилонітрил і структуровані мономери з більш ніж одним подвійним зв'язком, здатним до полімеризації, наприклад, діалілфталат, дивінілбензол, бутандіолдіакрилат або триаліл(ізо)ціанурат. Твердими складовими загалом є стирол, А-метилстирол і їх співполімеризати, причому тут у якості співмономерів використовують акрилонітрил, метакрилонітрил і метилметакрилат.

Переважно щеплені каучуки, що містять ядро і оболонку, містять одне м'яке ядро і одну тверду оболонку або одне тверде ядро, одну першу м'яку оболонку і, принаймні, одну другу тверду оболонку. Синтез функціональних груп, наприклад, груп карбонілу, карбонової кислоти, ангідриду карбонової кислоти, амідів карбонової кислоти, імідів карбонової кислоти, складного ефіру карбонової кислоти, зміню-, гідроксилу, епоксиду, оксазоліну, уретану, сечовини, лактаму або галогенбензилу, проводять шляхом додавання придатних функціональних мономерів при полімеризації останньої оболонки. Придатними функціональними мономерами є, наприклад, малеїнова кислота, ангідрид малеїнової кислоти, складні моно або діефіри малеїнової кислоти, трет-бутил(мет)акрилат, акрилова кислота, гліцидил(мет)акрилат і вінілоксазолін. Вміст мономерів із функціональними групами становить 0,1-25% мас., переважно 0,25-15% мас., щодо загальної ваги щепленого каучуку. Їїягове співвідношення м'яких складових до твердих складових становить 1:9-9:1, переважно 3:7-8:2.

Каучуки, які підвищують в'язкість поліамідів відомі і описані, наприклад, у європейській заявці на патент EP A-0 208 187.

Іншою групою придатних еластифікаторів є термопластичні поліефірні еластомери. Під поліефірними еластомерами мають на увазі сегментований простий або складний співполіефір, який містить сегменти з довгими ланцюгами, які є похідними полі(алкілен)ефіргліколей і сегментів з короткими ланцюгами, які є похідними низькомолекулярних діолів і дикарбонових кислот. Продукти такого роду є відомими і описані, наприклад, у патенті США US 3,651,014. Також ці продукти є комерційно доступними під найменуваннями: Hytrel®(Du Pont), Arnitel®(Akzo) і Pelprene®(Toyobo Co.Ltd.).

Також можливе використання сумішей різних каучуків. Іншими добавками є, наприклад, допоміжні засоби обробки, стабілізатори і інгібітори окислення, агенти проти теплового розкладання і розкладання при ультрафіолетовому світлі, внутрішнє мастило і мастило для відокремлення виробу від форми, вогнезахисні засоби, барвники і пігменти, і пластифікатори. Звичайно їх вміст становить до 40, переважно до 15% мас., щодо

загальної ваги композиції.

Пігменти і барвники звичайно використовують у кількості до 4, краще 0,5-3,5, найкраще 0,5-3% мас.

Пігменти для фарбування термопластів є відомими, див. R.Gachter und H.Muller, Taschenbuch der Kunststoffadditive, Carl Hanser Verlag, 1983, Seiten 494-510. Кращими пігментами є білі пігменти, наприклад, оксид цинку, сульфід цинку, свинцеві білила ( $2\text{PbCO}_3\text{Pb(OH)}_2$ ), літопон, сурм'яні білила і діоксид титану. Для вибілювання запропонованих формувальних мас з обох звичайних кристалічних модифікаторів (рутилу і анатазу) переважно використовують рутил.

Чорними барвними пігментами, які можуть бути використані згідно з винаходом, є чорний залізо-кислий пігмент ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), шпінель чорна ( $\text{Cu(Cr,Fe)}_2\text{O}_4$ ), чорний марганцевий пігмент (суміш із діоксиду марганцю, діоксиду кремнію і оксиду заліза), чорний кобальтовий пігмент і чорний сурм'яний пігмент, а також найкраще сажа, яку переважно використовують у вигляді грубої сажі і газової сажі (див. G.Benzing, Pigmente für Anstrichmittel, Expert-Verlag (1988), S.78ff).

Згідно з винаходом для регулювання визначеного тону фарбування можливе використання неорганічних кольорових пігментів, наприклад, окису хрому зеленого, або органічних кольорових пігментів, наприклад, азопігментів і фталоціанінів. Пігменти такого роду звичайно є комерційно доступними.

Іншою перевагою є використання названих пігментів і барвників у суміші, наприклад, сажі з фталоціанінами міді, тому що це полегшує колірне диспергування в термопластах.

Інгібіторами окиснення і стабілізаторами тепла, які згідно з винаходом можуть бути додані в термопластичну масу, є, наприклад, галогеніди металів групи I Періодичної системи елементів, наприклад, галогеніди натрію, калію, літію, у даному випадку, у сполученні з мідь-(I)-галогенідами, наприклад, хлоридами, бромідами або йодідами. Галогеніди, переважно міді, також можуть додатково містити насичені електронами р-ліганди. Комплексами міді такого роду є, наприклад, комплекси галогеніду міді з, наприклад, трифенілфосфіном. Також можливе використання фториду і хлориду цинку. Крім того, використовують феноли, гідрокінони, їх замісники, вторинні ароматичні аміни, у даному випадку, із кислотами, що містять фосфор або їх солі, і суміш цих сполук, переважно в концентрації до 1% мас., щодо всієї суміші.

Стабілізаторами ультрафіолетового світла є різні заміщені резорцини, саліцилати, бензотриазоли і бензофенони, які звичайно використовують у кількості до 2% мас.

Внутрішнім мастилом і мастилом для відокремлення виробу від форми, які додають, як правило, у кількості до 1% мас., щодо термопластичної маси, є стеаринова кислота, стеариновий спирт, складний алкіловий ефір стеаринової кислоти і аміді складного алкілового ефіру стеаринової кислоти, а також складний ефір пентаеритриту з жирними кислотами з довгими ланцюгами. Також можливе використання солей кальцію, цинку або алюмінію стеаринової кислоти, а також діалкілкетонів, наприклад, дистеарилкетонів.

Крім цього, запропонований винахід стосується поліаміду, який одержують згідно з одним із запропонованих способів.

Наступні приклади більш докладно коментують даний винахід.

Приклади

Підготовка проб і аналіз.

Так називану відносну в'язкість визначають як величину для синтезу молекулярної ваги і ступеня полімеризації в 1%-ому розчині екстрагованого матеріалу і у 1,1%-ому розчині неекстрагованого полімеру в 96%-ій сірчаній кислоті при температурі  $25^\circ\text{C}$  за допомогою віскозиметра Уббелюде. Перед аналізом неекстрагований полімер сушать у вакуумі протягом 20 годин.

Визначення вмісту аміногруп і кінцевих карбоксильних груп відбувається на екстрагованому полікапролактамі у вигляді кислотного титрування. Аміногрупи титрують у фенолі/метанолі 70/30 (% мас.) у якості розчинника з перхлорною кислотою. Кінцеві карбоксильні групи титрують у бензиловому спирті в якості розчинника з розчином ідкого калі.

Для екстрагування 100% мас. капролактаму з 400% мас. солоної води перемішують або екстрагують при температурі  $100^\circ\text{C}$  протягом 32 годин у присутності флегми і після видалення води без додаткової конденсації сушать у вакуумі при температурі  $100^\circ\text{C}$  протягом 20 годин.

Каталізатори,

Каталізатор 1: бета-цеоліт-порошок

У якості каталізатора використовують бета-цеоліт від Uetikon (Zeokat-Beta) з наступною композицією:  $\text{SiO}_2=91\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3=7,8\%$ ,  $\text{Na}_2\text{O}=0,5\%$ ,  $\text{K}_2\text{O}=0,7\%$ , питома поверхня =  $700\text{m}^2/\text{г}$ , розмір пор в А = 7,6х6,7; 5,5х5,5, розмір частинок = 0,2-0,5 $\mu\text{м}$ . Каталізатор 2: бета-цеоліт-штранги 220г бета-цеоліту з приклада 1 згущають із 5% Walcol® і 230г води в змішувачі протягом 45 хвилин. Потім масу переробляють під тиском пресування 70бар у 2-х міліметрові штранги. Штранги сушать при температурі  $110^\circ\text{C}$  і кальцинують при температурі  $500^\circ\text{C}$  протягом 16 годин.

195г цих штрангів обробляють 3 літрами 20%-ого розчину  $\text{NH}_4\text{Cl}$  протягом 2 годин при температурі  $80^\circ\text{C}$  і потім промивають 10 літрами води. Потім проводять другу обробку 3 літрами 20%-ого розчину  $\text{NH}_4\text{Cl}$  протягом 2 годин при температурі  $80^\circ\text{C}$  і потім продукт промивають до звільнення хлору. Продукт сушать при температурі  $110^\circ\text{C}$  і кальцинують протягом 5 годин при температурі  $500^\circ\text{C}$ , Каталізатор 3: шаруватий силікат тип K10®

K10® є монтморилоніт, оброблений кислотою від Sud-Chemie. Він має питому поверхню  $180-220\text{m}^2/\text{г}$  і еквівалент іонообміну  $40-50\text{mVal}/100\text{g}$ . Каталізатори 4 і 5:  $\text{TiO}_2$ -штранги з 100% або 84% анату

Одержання проводять, як описано в Ertl, Knozinger, Weitkamp: "Handbook of heterogeneous catalysis", VCH Weinheim, 1997; Seite 98ff. Діоксид титану змішують з водою, силіказолем і гліцеринном, обробляють у екструдері і кальцинують при температурі  $550^\circ\text{C}$ .

Каталізатор 6: діоксид титан-оксид вольфраму

Комерційне доступний діоксид титану VKR 611 (Sachtleben) ретельно перемішують з оксидом вольфраму і потім одержують каталізатор у формі штрангів згідно з прикладом 2 або 4.

Каталізатор має наступні властивості: 20% мас.  $WO_3$ , 80% мас.  $TiO_2$ , питома поверхня =  $73m^2/g$ , загальна кислотність ( $pK_s=6,8$ ) = 0,56ммоль/г, загальна кислотність ( $pK_s=-3$ ) = 0,035ммоль/г.

Проведення дослідів.

Всі експерименти проводять у багатостадійній мініплантній апаратурі з нітрилом амінокапронової кислоти (ACN) і води в якості реагентів із зразка V, який представлений на малюнку 1. На першій стадії (1) ємність (об'єм 1 літр, довжина 1000мм) наповняють кільцями Рашіга (діаметр 3мм, довжина 3мм, контрольний приклад) або гранулятом із діоксиду титану (каталізатор 4). Гранулят містить 100% діоксиду титану модифікації анатазу, і довжина штрангів 2-14мм, товщина штрангів приблизно 4 мм, специфічна питома поверхня приблизно  $50m^2/g$ . На другій стадії (2) використовують 2-х літровий сепаратор. На третій стадії (3) гідравлічну трубу (об'єм 1 літр, довжина 1000мм) наповняють кільцями Рашіга (діаметр 6мм, довжина 6мм, контрольний приклад) або вищеописаним гранулятом із діоксиду титану. На четвертій стадії (4) знову використовують сепаратор (об'єм 2 літри), і отриману з нього полімерну масу за допомогою шестеренчастого насоса витягають у вигляді штрангів (A).

Демонстрування прикладів у таблиці.

Параметри способу і властивості продукту представлені в наступній таблиці. У якості "пропускної здатності" позначають потік маси реакційної суміші через першу стадію способу.

Таблиця											
Параметри способу:											
Приклади	АКН/ $H_2O$ (моль)	Стадія 1			Стадія 2			Стадія 3			
		Каталізатор 2	Тиск (бар)	Температура ( $^{\circ}C$ )	Стан (%)	Тиск (бар)	Температура ( $^{\circ}C$ )	Каталізатор 2	Вода (доп) 1 (%)	Тиск (бар)	Температура ( $^{\circ}C$ )
1.1	1/2	$TiO_2$	55	220	25	30	250	без	10	50	250
V1.1	1/2	без	90	270	50	30	240	без	17	34	240
2.1	1/4	$TiO_2$	55	240	25	30	250	без	10	50	250
V2.1	1/4	без	90	275	50	25	270	без	17	34	250
3.1	1/4	$TiO_2$	50	230	10	30	246	без	10	55	250
3.2	1/6	$TiO_2$	55	240	25	30	246	без	10	34	251
3.3	1/6	$TiO_2$	55	240	25	30	246	без	10	34	251

Реакційні суміші або розплави із третьої стадії додатково конденсують на четвертій стадії при температурі  $250^{\circ}C$ .

<sup>1</sup>Вода (доп) = додавання води на третій стадії, щодо вхідного потоку реакційної суміші на першій стадії.

<sup>2</sup>"без" означає заповнення кільцями Рашіга.

Приклади	АКН/ $H_2O$ (моль)	Стадія 1			Стадія 2			Стадія 3			
		Каталізатор 2	Тиск (бар)	Температура ( $^{\circ}C$ )	Стан (%)	Тиск (бар)	Температура ( $^{\circ}C$ )	Каталізатор 2	Вода (доп) 1 (%)	Тиск (бар)	Температура ( $^{\circ}C$ )
4.1 і 4.2	1/6	$TiO_2$	55	240	25	30	247	$TiO_2$	10	37	243
4.3	1/6	$TiO_2$	55	240	25	30	250	без	10	50	250
5.1	1/4	$TiO_2$	60	240	25	40	250	$TiO_2$	0	38	240
5.2	1/4	$TiO_2$	60	240	25	40	250	$TiO_2$	10	38	240
6.1	1/4	$TiO_2$	60	250	25	30	250	$TiO_2$	10	41	242
6.2	1/4	$TiO_2$	60	250	10	15	260	без	30	55	257
6.3	1/4	$TiO_2$	55	240	25	30	250	без	10	50	250

Контрольні результати. Приклад 1:

Дублювання пропускної здатності при однаковій молекулярній вазі кінцевих продуктів шляхом використання каталізатора на стадії 1.

Чистота використовуваного амінокапронітрилу: 99%

Приклад	Каталізатор	Пропускна здатність (г/ч)	Відносна в'язкість продукту
1.1	$TiO_2$	600	1,48
V1.1	без каталізатора	600	1,30
V1.2	без каталізатора	300	1,49

Приклад 2:

Покращення відносної в'язкості продукту при одночасному підвищенні пропускної здатності приблизно 50% шляхом використання каталізатора на стадії 1,

Чистота використовуваного амінокапронітрилу: 99%.

Приклад	Каталізатор	Пропускна здатність (г/ч)	Відносна в'язкість продукту
2.1	TiO <sub>2</sub>	600	1,68
V2.1	без каталізатора	600	1,51
V2.2	без каталізатора	400	1,52

Приклад 3:

Залежність відносної в'язкості від чистоти використовуваного амінокапронітрилу і параметри способу. Каталізатор використовують на стадії 1.

Приклад	Каталізатор	Чистота АКН (%)	Пропускна здатність (г/ч)	Відносна в'язкість продукту
3.1	TiO <sub>2</sub>	99,0	300	1,81
3.2	TiO <sub>2</sub>	99,0	600	1,86
3.3	TiO <sub>2</sub>	99,5	600	2,03

Приклад 4:

Покращення властивостей продукту, тобто підвищення молекулярної ваги і числа кінцевих карбоксильних груп (ЧКГ) кінцевого продукту шляхом додавання каталізатора на стадіях 1 і 2.

Чистота використовуваного амінокапронітрилу: 99%

Молярне співвідношення АКН/вода = 1/6.

Приклад	Каталізатор (стадія 1)	Каталізатор (стадія 2)	Пропускна здатність (г/ч)	Відносна в'язкість продукту	ЧКГ
4.1	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	200	1,81	81
4.2	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	600	1,77	91
4.3	TiO <sub>2</sub>	без каталізатора	600	1,65	59

Приклад 5:

Покращення властивостей продукту, тобто підвищення молекулярної ваги і числа кінцевих карбоксильних груп (ЧКГ) кінцевого продукту шляхом безперервного додавання води на третій стадії, у якій каталізатор використовують у вигляді гранульованих продуктів.

Чистота використовуваного амінокапронітрилу: 99%.

Каталізатор використовують на стадіях 1 і 2.

Приклад 5	Каталізатор (стадія 1)	Каталізатор (стадія 2)	Додавання води на стадії 3 (%)	Пропускна здатність (г/ч)	Відносна в'язкість продукту	ЧКГ
5.1	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	10	600	1,66	77
5.2	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	0	600	1,58	59

Приклад 6:

Покращення властивостей продукту, тобто підвищення молекулярної ваги і числа карбоксильних груп (ЧКГ) кінцевого продукту шляхом додавання каталізатора на стадіях 1 і 2.

Чистота використовуваного амінокапронітрилу: 99%.

Молярне співвідношення АКН/вода = 1/4.

Приклад 6	Каталізатор (стадія 1)	Каталізатор (стадія 2)	Пропускна здатність (г/ч)	Відносна в'язкість продукту	ЧКГ
6.1	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	600	1,73	94
6.2	TiO <sub>2</sub>	без каталізатора	600	1,68	71
6.3	TiO <sub>2</sub>	без каталізатора	600	1,64	67

Параметри способу:

Приклади	АКН/ H <sub>2</sub> O моль	Стадія 1			Стадія 2			Стадія 3			
		Каталізатор 2	Тиск (бар)	Температура (°C)	Стан (%)	Тиск (бар)	Температура (°C)	Каталізатор 2	Вода (доп) 1(%)	Тиск (бар)	Температура (°C)
V7.1	1/6	без	87	261	25	32	246	без	10	34	251
V7.2	1/6	без	90	252	26	30	248	без	10	34	252
V7.3	1/6	без	89	270	25	31	246	без	10	32	250
7	1/6	TiO <sub>2</sub>	55	240	25	30	246	без	10	34	251

Реакційні суміші або розплави з третьої стадії додатково конденсують на четвертій стадії при температурі 250°C.

<sup>1</sup> Вода (доп) = додавання води на третій стадії, відносно вхідного потоку реакційної суміші на першій стадії способу.

Контрольні результати

Приклад 7:

Підвищення кінцевої в'язкості, збільшення виходу простір-час або пропускної здатності і скорочення

реакційного тис у

температури шляхом додавання каталізатора на стадії 1. Чистота використовуваного амінокапрононгрилу 99,5/о.

Приклад	Каталізатор	Пропускна здатність (r/ч)	Температура (стадія 1) (°C)	Тиск (стадія 1) (бар)	Відносна в'язкість продукту
7	TiO <sub>2</sub>	600	240	55	2,03
V7.1	без	155	261	87	1,56
V7.2	без	300	252	90	1,30
V7.3	без	460	270	89	1,25

### Формула винаходу

1. Безперервний спосіб одержання поліаміду шляхом взаємодії, принаймні, одного амінітрилу з водою, який включає наступні стадії:

(1) взаємодія, принаймні, одного амінітрилу з водою при температурі 90-400°C і тиску 0,1-35x10<sup>6</sup> Па в гідравлічній трубці, яка містить кислотний каталізатор Бренстеда, вибраний з β-цеоліту, шаруватого силікату або діоксиду титану з 70-100% мас. анатазу і 0-30% мас. рутилу, у якому до 40% мас. діоксиду титану можуть бути замінені оксидом вольфраму, з одержанням реакційної суміші,

(2) наступна взаємодія отриманої суміші при температурі 150-400°C і тиску, який нижче, ніж тиск на стадії 1, проведення якої можливе в присутності кислотного каталізатора Бренстеда, вибраного з β-цеоліту, шаруватого силікату або діоксиду титану з 70-100% мас. анатазу і 0-30% мас. рутилу, у якому до 40% мас. діоксиду титану можуть бути замінені оксидом вольфраму, причому температуру і тиск вибирають таким чином, щоб одержати першу газову фазу і першу рідку або першу тверду фазу або суміш із першої твердої і першої рідкої фази, і відокремити першу газову фазу з першої рідкої або першої твердої фази або із суміші першої рідкої і першої твердої фази, і

(3) змішування першої рідкої або першої твердої фази або суміші з першої рідкої і першої твердої фази з газоподібною або рідкою фазою, що містить воду, при температурі 150-370°C і тиску 0,1-30x10<sup>6</sup> Па, у даному випадку, в гідравлічній трубці, яка містить кислотний каталізатор Бренстеда, вибраний з β-цеоліту, шаруватого силікату або діоксиду титану з 70-100% мас. анатазу і 0-30% мас. рутилу, у якому до 40% мас. діоксиду титану можуть бути замінені оксидом вольфраму з одержанням продуктової суміші.

2. Спосіб згідно з п. 1, який включає додатково наступну стадію:

(4) додаткова конденсація суміші продукту при температурі 200-350°C і тиску, який нижче, ніж тиск на стадії 3, причому температуру і тиск вибирають таким чином, щоб одержати другу газову фазу, що містить воду і аміак, і другу рідку або другу тверду фазу або суміш із другої рідкої і другої твердої фази, які, при необхідності, містять поліамід.

3. Безперервний спосіб одержання поліаміду шляхом взаємодії, принаймні, одного амінітрилу з водою, який включає наступні стадії:

(1) взаємодія, принаймні, одного амінітрилу з водою при температурі 90-400°C і тиску 0,1-35x10<sup>6</sup> Па в гідравлічній трубці, яка містить кислотний каталізатор Бренстеда, вибраний з β-цеоліту, шаруватого силікату або діоксиду титану з 70-100% мас. анатазу і 0-30% мас. рутилу, у якому до 40% мас. діоксиду титану можуть бути замінені оксидом вольфраму з одержанням реакційної суміші,

(2) наступна взаємодія отриманої суміші при температурі 150-400°C і тиску, який нижче, ніж тиск на стадії 1, яка може бути проведена в присутності кислотного каталізатора Бренстеда, вибраного з β-цеоліту, шаруватого силікату або діоксиду титану з 70-100% мас. анатазу і 0-30% мас. рутилу, у якому до 40% мас. діоксиду титану можуть бути замінені оксидом вольфраму, причому температуру і тиск вибирають таким чином, щоб одержати першу газову фазу і першу рідку або першу тверду фазу або суміш із першої твердої і першої рідкої фази, і відокремити першу газову фазу з першої рідкої або першої твердої фази або із суміші першої рідкої і першої твердої фази, і

(3) додаткова конденсація першої рідкої або першої твердої фази або суміші з першої рідкої і першої твердої фази при температурі 200-350°C і тиску, який нижче, ніж тиск на стадії 2, причому температуру і тиск вибирають таким чином, щоб одержати другу газову фазу, що містить воду і аміак, і другу рідку або другу тверду фазу або суміш із другої рідкої і другої твердої фази, які, залежно від обставин, містять поліамід.

4. Спосіб згідно з одним із пп. 1-3, при якому на стадії 1 або на стадії 3, або, як на стадії 1, так і на стадії 3 температуру і тиск вибирають таким чином, щоб одержати одну рідку або одну тверду фазу або суміш з однієї рідкої і однієї твердої фази і газоподібну фазу, і газоподібну фазу відокремити.

5. Спосіб згідно з одним із пп. 1-4, при якому взаємодію на стадії 1 проводять при молярному співвідношенні амінітрилу до води 1:1-1:30.

6. Спосіб згідно з одним із пп. 1-5, при якому на стадії 3 газоподібну або рідку фазу, що містить воду, використовують у кількості 50-1500 мл води на 1 кг першої рідкої або першої твердої фази або суміші з першої рідкої або першої твердої фази.

7. Спосіб згідно з одним із пп. 1-6, при якому, принаймні, одну з газових фаз, отриману на діючій стадії, повертають у, принаймні, одну попередню фазу.

8. Спосіб згідно з одним із пп. 1-7, при якому як амінітрил використовують  $\omega$ -аміноалкілнітрил з алкіленовим залишком (-CH<sub>2</sub>-) з 4-12 атомами вуглецю або аміноалкіларилнітрил з 8-13 атомами вуглецю.

9. Спосіб згідно з одним із пп. 1-8, при якому використовують наступну суміш:

50-99,99% мас. 6-амінокапронітрилу,

0,01-50% мас., принаймні, однієї дикарбонової кислоти, яку вибирають з аліфатичних  $\alpha, \omega$ -дикарбонових кислот з 4-10 атомами вуглецю, ароматичних дикарбонових кислот з 8-12 атомами вуглецю і циклоалкандикарбонових кислот з 5-8 атомами вуглецю,

0-50% мас.  $\alpha, \omega$ -діаміну з 4-10 атомами вуглецю,

0-50% мас.  $\alpha, \omega$ -динітрилу з 2-12 атомами вуглецю, а також

0-50% мас.  $\alpha, \omega$ -амінокислоти з 5-12 атомами вуглецю або відповідного лактаму,

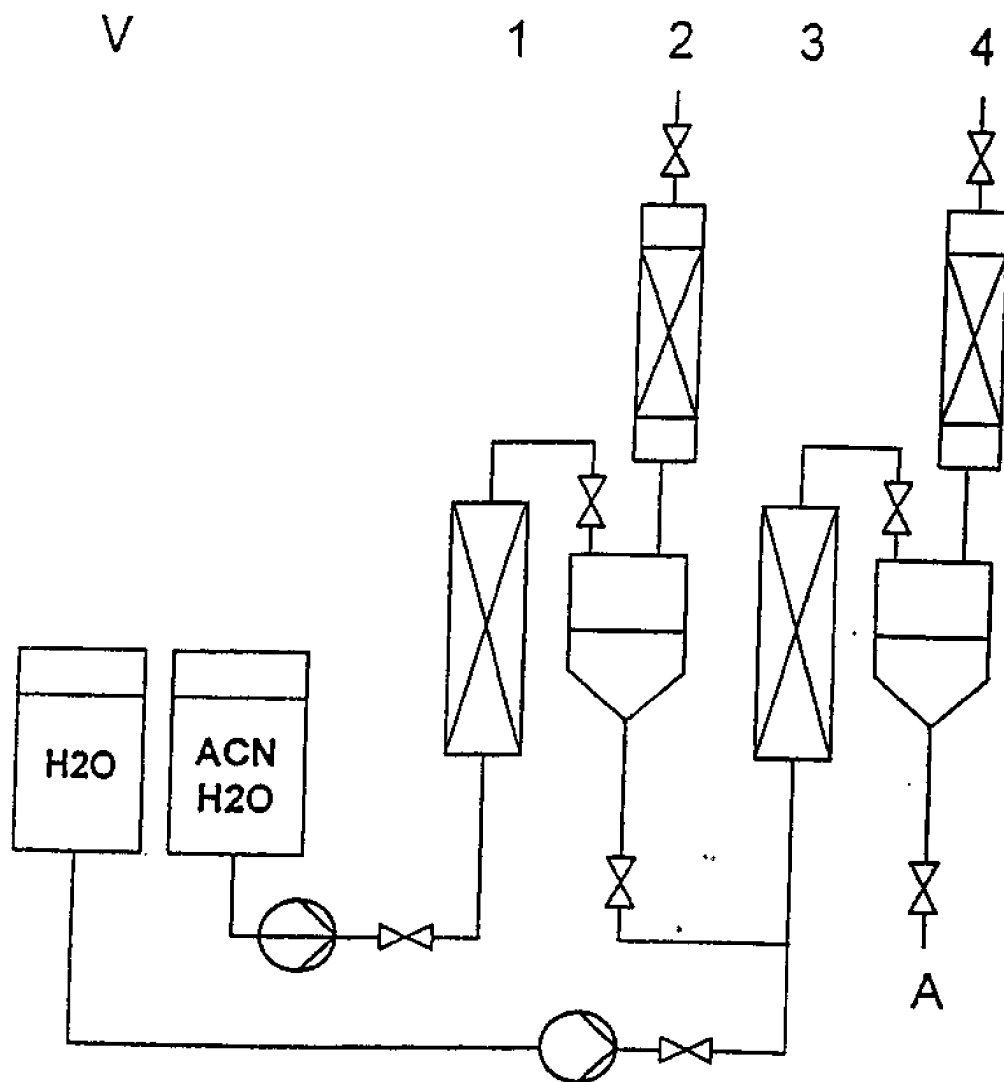
0-10% мас. принаймні, однієї неорганічної кислоти або її солі, причому сума окремих % мас. становить 100%.

U A

5 7 1 2 8

C 2

U A 5 7 1 2 8 C 2



Фиг. 1

Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2003, N 6, 15.06.2003. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.