



(19) **UA** (11) **74 846** (13) **C2**
(51)МПК

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 2003042935, 03.10.2001

(24) Дата начала действия патента: 15.02.2006

(30) Приоритет: 04.10.2000 FR 00/12678

(46) Дата публикации: 15.02.2006C08G 69/28
20060101AFI20060124BHUA C08G
69/04 20060101ALI20060124BHUA
B01J 19/00
20060101CLI20060124BHUA

(86) Заявка PCT:
PCT/FR01/03045, 20011003

(72) Изобретатель:

Тьерри Жан-Франсуа, FR,
Эльф Матье, FR

(73) Патентовладелец:

РОДИАНИЛЬ, FR

(54) СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИАМИДОВ

(57) Реферат:

Изобретение касается непрерывного способа производства полиамидов. Способ содержит операцию непрерывного смешивания потоков, богатых на аминные конечные группы, и потоков, богатых на кислотные конечные группы, и операцию поликонденсации смеси. Изобретение относится к начальной фазе такого процесса, во время которой использован водный раствор,

который содержит смесь мономеров в сущности стехиометрических пропорциях.

Официальный бюлетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2006, N 2, 15.02.2006. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.



(19) **UA** (11) **74 846** (13) **C2**
(51) Int. Cl.

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
PROPERTY

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

(21), (22) Application: 2003042935, 03.10.2001

(24) Effective date for property rights: 15.02.2006

(30) Priority: 04.10.2000 FR 00/12678

(46) Publication date: 15.02.2006C08G 69/28
20060101AFI20060124BHUA C08G
69/04 20060101ALI20060124BHUA
B01J 19/00
20060101CLI20060124BHUA

(86) PCT application:
PCT/FR01/03045, 20011003

(72) Inventor:

Thierry Jean-Francois, FR,
Elf Mathieu, FR

(73) Proprietor:

RHODIANYL, FR

(54) **A method for making polyamides**

(57) Abstract:

The invention concerns a continuous method for making polyamides. The polyamides are of the type derived from diacids and diamines. The method comprises a process which consists in continuously mixing a compound rich in amine terminal groups and a compound rich in acid terminal groups and a step which consists in the polycondensation of said mixture. The invention also concerns the starting phase of said method,

during which an aqueous solution is used comprising a mixture of monomers in substantially stoichiometric proportions.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2006, N 2, 15.02.2006. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.



(19) **UA** (11) **74 846** (13) **C2**
(51)МПК

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВИНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
2003042935, 03.10.2001

(24) Дата набуття чинності: 15.02.2006

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької
конвенції : 04.10.2000 FR 00/12678

(46) Публікація відомостей про видачу патенту
(деклараційного патенту): 15.02.2006C08G 69/28
20060101AFI20060124BHUA C08G
69/04 20060101ALI20060124BHUA
B01J 19/00
20060101CLI20060124BHUA

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки
відповідно до договору РСТ:
РСТ/FR01/03045, 20011003

(72) Винахідник(и):
Тьєррі Жан-Франсуа , FR,
Ельф Матьйо , FR

(73) Власник(и):
РОДІАНІЛЬ, FR

(54) СПОСІБ ВИРОБНИЦТВА ПОЛІАМІДІВ

(57) Реферат:

Винахід належить до безперервного способу
виробництва поліамідів. Спосіб містить операцію
безперервного змішування потоків, багатих на
амінні кінцеві групи, та потоків, багатих на

кислотні кінцеві групи, та операцію
поліконденсації суміші. Винахід належить до
початкової фази такого процесу, під час якої
використаний водний розчин, що містить суміш
мономерів у по суті стехіометричних пропорціях.

U A 7 4 8 4 6 C 2

Опис винаходу

Даний винахід стосується способу безперервного виробництва поліамідів. Поліамідами є поліаміди типу, одержаного із дикислот та діамінів. Більш конкретно винахід стосується початкової фази процесу виробництва поліамідів.

Поліаміди є головними комерційними полімерами. Термопластичні поліаміди одержують або шляхом реакції між двома різними мономерами, або поліконденсацією одного мономера. Винахід стосується поліамідів, одержаних із двох різних мономерів, найбільш важливим поліамідом із яких є полі(гексаметилен адипамід). Очевидно, ці поліаміди можна одержати із суміші дикислот та діамінів. Так, у випадку полі(гексаметилен адипаміду) головними мономерами є гексаметилендіамін та адипінова кислота. Однак, ці мономери можуть містити до 25мол.% мономерів інших діамінів або дикислот або навіть мономерів аміно кислоти або лактаму.

Цю категорію поліамідів, які походять від двох різних мономерів, звичайно виробляють, використовуючи як початковий матеріал сіль аміно кислоти, одержаної шляхом змішування дикислоти з діаміном у стехіометричних кількостях та у розчиннику, такому як вода.

Так, у виробництві полі(гексаметилен адипаміду) адипінову кислоту змішують з гексаметилендіаміном у воді, одержуючи гексаметилендіамін адипат, який більше відомий як найлонова сіль або "N сіль".

Розчин N солі не обов'язково концентрують шляхом випарювання води.

Поліамід одержують шляхом нагрівання такого розчину найлонової солі при високій температурі та тиску, щоб випарити воду, у той же час уникаючи утворення твердої фази, щоб уникнути загущення суміші до твердого стану.

Ця операція споживає велику кількість енергії, а також не дає можливості повністю контролювати стехіометрію, оскільки амін може випаритись або винестись водою. Такий винос або випаровування потребує контролю процесу, щоб відновити стехіометрію, і може бути незручним, оскільки винесений діамін може забруднювати стічні води, які виносяться із виробничого підприємства.

Крім того, необхідність нагрівання до високої температури під високим тиском може спричинити утворення сполук розкладу, які несприятливо впливають на діючі кількості поліаміду, що виробляється, особливо стосовно механічних характеристик та його кольору.

Для того, щоб уникнути використання великих кількостей води, були запропоновані деякі способи виготовлення поліаміду без води та без розчинника. Слід зазначити документи [WO 96/16107, WO 99/61511 та WO 00/77075].

Способи, описані у цих документах, містять такі стадії:

- безперервне змішування двох потоків поліамідних прекурсорів: один потік, багатий на кислотні кінцеві групи, і один потік, багатий на амініні кінцеві групи,
- конденсацію, використовуючи суміш двох потоків, причому змішування та конденсацію проводять на одному і тому ж обладнанні або на різних видах обладнання,
- відновлення потоку продукту, одержаного при операції конденсації, причому, принаймні швидкість одного із потоків поєднана з результатом аналізу вмісту кислотних та амініних кінцевих груп у суміші, середовищі конденсації або відновленого потоку так, щоб підтримувати ці вмісти і/або їх співвідношення між двома номінальними значеннями.

Зокрема, [документ WO 99/61511] описує спосіб, в якому розплав адипінової кислоти (AdOH) змішують з гексаметилендіаміном (ГМД) у рідинній формі або у вигляді висококонцентрованого розчину. Суміш вводять у рециклізувальний реактор, забезпечений нагрівальними засобами. Потоки мономерів поєднують з аналізом кількості кислотних кінцевих груп і амініних кінцевих груп у одержаній сполучі. Один із описаних методів аналізу є інфрачервона спектроскопія у ближній N (інфрачервоній) області спектра (NIR). Початкова фаза процесу, тобто операції, які передують встановленню перманентного режиму, не описані.

[Документ WO 00/77075], зазначений вище, описує змішування двох потоків невіднованих сумішей M2 та M3, кожен з яких відповідно містить більше або менше дикислоти, ніж діаміну, у співвідношеннях дикислота/діамін від 1,005 до 1,2 та від 0,8 до 0,995, відповідно. Один із описаних методів аналізу є також інфрачервона спектроскопія у ближній IЧ області спектра (NIR). Суміші M2 та M3 можна одержати, відповідно, шляхом змішування суміші дикислота/діамін, зі складом у межах 81:19 за масою, і діаміну: цей діамін введений, відповідно, у дефіциті і у надлишку відповідно до кількості дикислоти у сумішах M2 та M3. Початкова фаза процесу не описана.

Діючі кількості способів, описаних вище, особливо стосовно якості поліаміду та ефективності виробництва, прив'язані до їх регулювання шляхом вимірювання одержаного продукту і узгодження потоків прекурсорів з цим регулюванням. До тих пір, поки відновлений продукт не відповідає специфікації, використаний матеріал розглядають як втрачений. Це має великий вплив на життєздатність способу. Таким чином, початкова фаза є дуже важливою, оскільки забезпечення задовільного регулювання і перманентного режиму забезпечує вихідний продукт, який узгоджується зі специфікацією. Крім того, чим далі продукт, одержаний від початкової фази, віддалений від точки функціонування, тим довше і/або важче здійснити регулювання. Це, зокрема, справедливо у контексті регулювання за допомогою NIR спектроскопії, яка є чутливою, потребуючи попереднього калібрування за допомогою фізичних, хімічних та фізико-хімічних методів аналізу. Регулювання з використанням цього методу, який, крім того, має інші переваги, для одержання точки функціонування, яка віддалена від початкової точки, може бути довгим.

Не можна не помітити, що попередній рівень техніки не містить ніяких вказівок відносно початкових

процедур для способів безперервного виробництва поліаміду, використовуючи суміш двох потоків прекурсорів, одного багатого на дикуислоту, а другого багатого на діаміні.

Об'єктом даного винаходу є пропозиція способу виробництва поліаміду, який має у своєму складі початкову фазу, який є, зокрема, кращим у багатьох аспектах. Він дає можливість продукувати відходи на виробництві, уникаючи явища осадження, кристалізації, розкладу або небажаної гетерогенності; він дає можливість здійснити швидке та задовільне регулювання; він дає можливість уникнути великих втрат матеріалу; продукт, який потім полишає початкову фазу, є поліамідом, одержаним способом, який відноситься до звичайних способів, який починається з водного розчину стехіометричних кількостей солі дикуислота/діаміні.

З цієї метою винахід пропонує спосіб безперервного виробництва поліаміду, використовуючи дикуислоту та діаміні, який має у своєму складі стадії, описані вище, у перманентному режимі, і початкова фаза якого має у своєму складі такі стадії:

Стадія 1:

- заповнення конденсаційного обладнання водним розчином, який містить дикуислатні іони та діамонійні іони, у пропорціях, таких, що їх молярні співвідношення становлять від 0,99 до 1,01, краще від 0,995 до 1,005.

- встановлення режиму роботи на конденсаційному обладнанні за умов температури і тиску так, що відбувається конденсація, яка починається між іонами дикуислата та іонами діамонію, спочатку включеними у водний розчин,

Стадія 2: відновлення потоку продукту конденсації.

Стадія 3: постачання потоку прекурсора і активування аналізу та їх поєднання.

Поліамід являє собою тип, одержаний із мономерів типу дикуислової кислоти і із мономерів типу діаміну.

Вираз "прекурсор, багатий на кислотні кінцеві групи", можна розуміти як значення:

- мономери типу чистої дикуислоти (тобто, вільні від мономерів діамінного типу), у твердій формі або у вигляді розплаву, або у вигляді концентрованого розчину (не обов'язково у іонізованій формі),

- суміші мономерів типу дикуислоти та мономерів типу діаміну у нестехіометричній пропорції, які містять більше мономерів дикуислотного типу, ніж мономерів діамінного типу, у формі розплаву і/або у вигляді концентрованого розчину (не обов'язково у іонізованій формі),

- продукти амідації, одержані із сумішей мономерів дикуислотного типу та мономерів діамінного типу, з кількістю кислотних кінцевих груп, яка є більшою, ніж кількість амінних кінцевих груп, переважно зі ступенем полімеризації, що становить менше, ніж 20.

Вираз "прекурсор, багатий на аміні кінцеві групи", можна розуміти як значення:

- мономери чистого діамінного типу (тобто, вільні від мономерів дикуислотного типу), у твердій формі або у вигляді розплаву, або у формі концентрованого розчину (не обов'язково у іонізованій формі),

- суміші мономерів дикуислотного типу і мономерів діамінного типу, у нестехіометричній пропорції, яка містить більше мономерів діамінного типу, ніж мономерів дикуислотного типу, у вигляді розплаву і/або у формі концентрованого розчину (не обов'язково у іонізованій формі),

- продукти амідації, одержані із сумішей мономерів дикуислотного типу і мономерів діамінного типу, з кількістю амінних кінцевих груп, яка є більшою, ніж кількість кислотних кінцевих груп, переважно зі ступенем полімеризації меншим, ніж 20.

У перманентному (безперервному) режимі спосіб містить принаймні одну операцію змішування потоку прекурсора, який багатий на дикуислотні кінцеві групи, і потоку прекурсора, який багатий на діамінні кінцеві групи. Операцію змішування можна здійснювати на обладнанні, спеціально спроектованому для цих цілей, наприклад, у зоні статичного міксеру. Її можна здійснювати на обладнанні, на якому здійснюються також інші операції, наприклад, операція конденсації. Це може бути, наприклад, реактор для збівтування або рециклізувальний реактор, в якому два потоки вводяться одночасно. Обладнання, на якому здійснюється змішування, позначають як змішувальне обладнання.

Суміш піддають операції конденсації, тобто операції, під час якої мономери або олігомери реагують, утворюючи макромолекулярні ланцюги, або поліамідні олігомери. Під час цієї операції ступінь поліконденсації збільшується. Операцію конденсації звичайно здійснюють при температурах вищих, ніж 180 °C, і при тиску більшому, ніж 5 бар, краще при температурах вищих, ніж 220 °C, і при тиску від 5 до 20 бар. Визначення тиску у даному винаході є абсолютний тиск, у протилежності до відносного тиску. Продукт конденсації переважно має ступінь поліконденсації більший, ніж 10, краще більше, ніж 20. Продукт, одержаний при цій операції, може бути визначений як преполімер, якщо ступінь його поліконденсації не перевищує 100. Тип або типи обладнання, на яких здійснюється змішування і конденсація, є тими ж самими, то згадане обладнання визначають як змішувальне обладнання або конденсаційне обладнання залежно від операції, яку розглядають.

Потік продукту, одержаного від операції конденсації, є відновленим. У перманентному режимі швидкість потоку матеріалу, одержаного від цього потоку, по суті дорівнює, у сенсі кількості матеріалу, сумі швидкостей потоку потоків прекурсорів. Вимірюють кількості кислотних та амінних кінцевих груп у продукті, що складає цей потік, і принаймні одна із швидкостей потоку потоків прекурсорів прив'язана до цього вимірювання, так, що ці кількості залишаються між двома номінальними значеннями, і/або є такими, що співвідношення між кількістю кислотних кінцевих груп і кількістю амінних кінцевих груп перебувають між двома номінальними значеннями, переважно близько до 1. Можна також провести аналіз на суміші потоків, або на продукті під час поліконденсації. Як орієнтир, краща межа варіацій цього молярного співвідношення порівняно з бажаним значенням становить плюс або мінус 0,0005.

Одним із найкращих методів аналізу для здійснення способу є інфрачервона спекторметрія у ближній ІЧ

області спектра. Ця методика визначення властивостей полімеру описана, [наприклад, у патентах США 5 532 487 та WO 96/16107]. Так, [в патенті 5 532 487] метод спектрометричного аналізу за допомогою інфрачервоної спектрометрії у ближній ІЧ області спектра використаний для визначення концентрацій кислотних та аміних кінцевих функціональних груп у поліаміді у твердій формі, наприклад, на пасмах, або на безводних сумішах дикислота/діамін.

Подібним чином [патент WO 96/16107] описує використання методу аналізу інфрачервоною спектрометрією у ближній ІЧ області спектра для визначення концентрації кислотних і/або аміних кінцевих функціональних груп у розплаві поліаміду, який полишає реактор. Однак, у цих двох прикладах аналізований поліамід є по суті безводним.

У одному конкретному втіленні винаходу це визначення концентрації кислотних і/або аміних кінцевих функціональних груп здійснюють шляхом аналізу реакційної маси, яка містить воду, що є результатом реакції амідації, наприклад, у відгалуженій петлі головного потоку, у не обов'язковому відгалуженні головного потоку у рециклізованій петлі реактора.

Залежно від ступеню поліконденсації відновленого продукту цей продукт може бути введений у обладнання для повторного нагрівання і/або обладнання для кінцевої обробки, щоб далі збільшити згадану ступінь поліконденсації. Операція повторного нагрівання призначена для того, щоб повернути продукт до атмосферного тиску. За нею звичайно слідує відокремлення води, утвореної під час конденсації. Відокремлення можна здійснити на обладнанні, яке відкрите для газів, наприклад, сепараторі циклонного типу. Послідовні стадії повторного нагрівання та кінцевої обробки мають у своєму складі швидке випаровування конденсованої води, що міститься у поліаміді, який полишає реактор для полімеризації, утвореної, наприклад, шляхом депресінга потоку поліаміду. Потім поліамід підтримують впродовж визначеного періоду часу при температурі полімеризації при атмосферному тиску або під зменшеним тиском, щоб одержати задану ступінь поліконденсації.

Далі, обладнання може містити засоби для переміщення потоків матеріалів, або для уміщення їх за згаданих умов температури та тиску, такі, як насоси, клапани, теплообмінники, прилади для вимірювання тиску та регульовальні прилади, оснащення для аналізів та інше.

На першій початковій стадії процесу обладнання для конденсації і не обов'язково змішувальне обладнання заповнюють водним розчином, який містить іони дикарбоксилату та іони діамонію у молярній пропорції від 0,99 до 1,01, краще від 0,995 до 1,005. Це співвідношення дуже близьке до стехіометрії, і розчин не розглядають як прекурсор, багатий на кислотні або аміні кінцеві групи. Він може бути, наприклад, водним розчином гексаметилендіамоній адипату при ваговій концентрації від 40% до 65%. Це перше заповнення здійснюють так, щоб заповнити обладнання принаймні частково. Клапани для зупинення відновлення продуктів перед обладнанням для конденсації можуть бути закриті під час цього першого заповнення. Заповнення може складатися з декількох фаз, наприклад, фази попереднього заповнення водою, за якою слідує фаза заповнення розчином, який містить іони, або сіллю у твердій формі, або кислотними чи аміними мономерами, щоб одержати розчин. Стехіометрію іонів дикарбоксилату та діамонію можна контролювати, наприклад, шляхом вимірювання значення рН за допомогою інфрачервоної спектрометрії.

Після заповнення обладнання для конденсації розчином робочу температуру та тиск встановлюють так, що відбувається конденсація, яка починається між іонами, спочатку введеними у розчин.

У втіленні, для якого кислотним мономером є адипінова кислота, а аміним мономером є гексаметилендіамін, розчин, який містить гексаметилендіамоніюну сіль, нагрівають переважно до температури, що перевищує 180°C, і тиск піднімають до значення вище, ніж 5бар. Цю операцію проводять переважно у реакторі під тиском. Обладнання може містити пристрої, спеціально призначені для проведення цієї фази, такі як пристрої для видалення води і/або для роботи під тиском. Такі умови, залежно від типів обладнання, відомі тим спеціалістам, хто має з цим справу.

Під час другої стадії потік продукту, одержаний при конденсації, відновлюється із розчину. Згідно з однією кращою формою винаходу відновлений продукт має вміст кислотних та аміних кінцевих груп, дуже близький до такого, призначеного для перманентного режиму.

Слід зазначити, що фази заповнення розчином і конденсації із розчину можна проводити на безперервних потоках. Потоки розчину або продукту конденсації, які все ще не відповідають бажаному рівню конденсації, можуть бути видалені, збережені або знову введені у обладнання. Ці потоки не відповідають потокам, відновленим із продукту конденсації.

Під час третьої стадії здійснюють операції, що дають можливість процесу функціонувати у перманентному режимі. Так, обладнання заповнене, не обов'язково через змішувальне обладнання, потоком прекурсору, і система для аналізування та поєднання принаймні однієї із швидкостей потоку цих потоків активоване. Заповнення потоком прекурсору та активування аналізу та поєднання може бути послідовним або одночасним. Аналіз здійснюють переважно за допомогою інфрачервоної спектрометрії. Згідно з одним кращим способом принаймні частина потоку продукту конденсації відновлюється із розчину і використовується для калібрування інфрачервоного спектрометра у бажаних межах вмісту кінцевих груп і/або співвідношення вмісту, причому заповнення двома потоками, аналіз та стикування поєднання активують після цієї операції. З цією метою може бути застосований метод дозованого додавання: відомі кількості дикислоти і/або діаміну додають до продукту і спектрометр калібрують на одержаний відгук.

Заповнення потоком прекурсору можна розуміти як заповнення прекурсором, приготованим заздалегідь на іншому обладнанні. Це можна також розуміти як активування системи аналізу потоку та поєднання параметрів приготування потоку з цим аналізом. Таким чином, заповнення потоком може змінюватись поступово від потоку продукту, який не розглядають як прекурсор у перманентному режимі, до потоку продукту, який складає

прекурсор.

У перебігу часу відновлений продукт поступово змінюється від продукту, одержаного шляхом поліконденсації головним чином із водного розчину, до продукту, одержаного шляхом поліконденсації головним чином із суміші двох потоків прекурсорів. Цей спосіб дає можливість швидко досягти регулювання процесу у перманентному режимі, без будь-яких втрат продукту; продукт, відновлений на початку процесу, відноситься до поліаміду, одержаного із сольового розчину, у по суті стехіометричних пропорціях.

Слід зазначити, що другу та третю стадію можна здійснювати послідовно або одночасно.

Як зазначено вище, у ході другої стадії відбувається поступова зміна від конденсації, яка починається у водному розчині солі до конденсації, яка починається у суміші прекурсорів. Умови конденсації можуть суттєво коливатися під час цієї стадії. Згідно з одним кращим втіленням, умови температури конденсації та тиску для стадії 1 та для перманентного режиму ідентичні.

Спосіб за винаходом можна використовувати для виробництва полі(гексаметилен адипаміду), починаючи з адипінової кислоти як дикислотного мономеру та гексаметилендіаміну як діамінного мономеру.

Спосіб за винаходом також дає можливість виробляти інші поліаміди, починаючи з дикислотних мономерів, вибраних із групи, яка має у своєму складі, наприклад, глутарову кислоту, коркову кислоту, себацінову кислоту, додекандіонову кислоту, ізофталеву кислоту, терефталеву кислоту, азелаїнову кислоту, пімелову кислоту або нафталіндикарбонову кислоту.

Діамінні мономери, які можна згадати, крім гексаметилендіаміну, включають гептаметилендіамін, тетраметилендіамін, октаметилендіамін, нонаметилендіамін, декаметилендіамін, 2-метилпентаметилендіамін, ундекаметилендіамін, додекаметилендіамін, ксилілендіамін та ізофорондіамін.

Винахід переважно застосовують для виробництва поліаміду із дикислотних та діамінних мономерів, принаймні 80 мол.% яких є, відповідно, адипінова кислота і гексаметилендіамін.

Можна також готувати поліаміди із дикислотних та діамінних мономерів, що містять малі пропорції (менше, ніж 20 мол.%) аміно кислоти або лактаму. Таким чином, можна зазначити виробництво співполіаміду ПА 6,6/6, починаючи з мономерів адипінова кислота/гексаметилендіамін, які містять задану кількість капролактаму.

Відповідно до першого втілення винаходу прекурсор, багатий на кислотні кінцеві групи, є розплавом дикислоти та діаміну з молярним співвідношенням дикислота/діамін, що становить від 0,8 до 0,995, краще від 0,8 до 0,99; прекурсор, багатий на аміні кінцеві групи, є розплав дикислоти та діаміну з молярним співвідношенням дикислота/діамін, що становить від 1,005 до 1,2, краще від 1,01 до 1,2. Обладнання для полімеризації переважно включає збовтувальний полімеризаційний реактор.

Спочатку описане функціонування способу у перманентному режимі.

Молярне співвідношення прекурсора дикислота/діамін, багатого на дикислотні кінцеві групи, становить переважно від 0,95 до 0,99. Молярне співвідношення прекурсору дикислота/діамін, багатого на аміні кінцеві групи, становить переважно від 1,01 до 1,05. Обладнання може містити пристрій для повторного нагрівання та пристрій для кінцевої обробки у напрямі потоку полімеризаційного реактора.

Краще, коли суміші, що складають прекурсор, є безводними. Вираз "безводна суміш" слід розуміти як суміші, які можуть містити до 10% за вагою води. Термін "безводний" використовується у даному описі як протилежність звичайним способам, які використовують водний розчин солі найлону у перманентному режимі.

Суміші, які складають два потоки прекурсорів, можна приготувати у реакторах при температурі переважно від 100°C до 260°C під тиском, що трохи перевищує атмосферний, краще при температурі від 220°C до 260°C під тиском, що становить від 5 до 20 бар. Реакторами, в яких виготовляють прекурсор, а також полімеризаційним реактором можуть бути, наприклад, реактори з механічним збовтуванням або реактори з поверхневим рециркулюванням. У останньому випадку заповнення прекурсором і/або видалення продукту і/або нагрівання може бути здійснене переважно у рециркуляційній петлі. Нагрівання реакторів можна здійснити, використовуючи пристрій з кожухом і/або внутрішній змішувач. Крім того, реактори можуть бути відкриті для газів.

Згідно з однією конкретною формою винаходу, прекурсор готують шляхом змішування у рідинному стані дикислоти з діаміном у присутності малої кількості води, при нагріванні при помірній температурі прекурсору, багатого на дикислотні чи діамінні кінцеві групи.

Згідно з іншою конкретною формою винаходу, прекурсор нагрівають при вищій температурі з видаленням води, щоб одержати продукти конденсації, олігомери чи преполімери, які містять кислотні кінцеві групи для першого прекурсору та аміні кінцеві групи для другого прекурсору. Для виробництва полігексаметилен адипаміду температура переважно становить від 180°C до 250°C при тиску, що становить від 5 до 20 бар. Ступінь поліконденсації прекурсорів становить переважно менше, ніж 20. Потім прекурсор змішують разом і вводять у полімеризаційний реактор, в якому ступінь полімеризації збільшується.

Згідно з однією кращою характеристикою, конденсацію, здійснену у полімеризаційному реакторі, проводять при аутогенному тиску або при тиску, який регулюють, щоб уникнути будь-яких втрат діаміну або принаймні зменшити втрати до мінімуму. Згідно з іншою характеристикою, обладнання може містити засоби для відновлення будь-якого діаміну, який звільнюється у той же час, що і вода, і засоби для введення діаміну, відновленого у полімеризаційному обладнанні.

Згідно з новою характеристикою винаходу, полімеризацію, здійснену у полімеризаційному реакторі, проводять при аутогенному тиску або при тиску, який регулюють, щоб уникнути будь-яких втрат діаміну або принаймні зменшити втрати до мінімуму.

Спосіб може бути використаний для виробництва полі(гексаметилен адипаміда), починаючи з адипінової кислоти як дикислотного мономеру та гексаметилендіаміну як діамінного мономеру.

У одному кращому втіленні полі(гексаметилен адипіновий)(поліамід 6,6) виготовляють, і прекурсор готують

із суміші адипінова кислота (AdOH)/гексаметилендіамін (ГМД) зі складом у області евтектичної суміші, тобто 19% за вагою ГМД та 81% за вагою AdOH. Ця евтектична суміш має точку плавлення у області 100°C.

Евтектичну суміш вводять у два реактори, в які введений гексаметилендіамін, щоб одержати, відповідно, першу суміш, яка багата на диоксиду (співвідношення диоксиду/діамін становить від 1,01 до 1,2), і другу суміш, яка багата на діамін (співвідношення диоксиду/діамін становить від 0,8 до 0,99). Спосіб приготування евтектичної суміші може бути аналогічним тому, що описаний [у патенті США 4 131 712] для приготування сумішей, багатих на кислоту.

Евтектичну суміш переважно готують у обладнанні у напрямі, протилежному основному потоку обладнання, призначеного для приготування прекурсорів. Це може бути, наприклад, обладнання, оснащене збовтувальними та нагрівальними засобами, які можуть бути розміщені під тиском. Таке обладнання для приготування евтектичної суміші може бути використане, щоб заповнити два види обладнання (звичайно реактори) для приготування прекурсорів.

Співвідношення диоксиду/діамін прекурсорів контролюють переважно за допомогою хімічного або потенціометричного методів аналізу. У одному конкретному кращому втіленні ці співвідношення диоксиду/діамін визначають за допомогою інфрачервоного спектрометричного аналізу у ближній ІЧ області спектра.

Евтектичну суміш можна приготувати шляхом змішування адипінової кислоти у твердій формі або у формі розплаву, та гексаметилендіаміну, у чистій формі або у формі концентрованого розчину, причому змішування здійснюють при температурах вищих, ніж 100°C, під тиском, який принаймні трохи вищий, ніж атмосферний тиск.

Температура приготування прекурсорів переважно становить вище, ніж 100 °C, щоб здійснити реакцію амідації і, таким чином, одержати частково конденсований продукт, який містить кислотні або амініні кінцеві групи залежно від прекурсорів.

Потоки прекурсорів збирають і вводять у збовтувальний полімеризаційний реактор. Можна включити статичні міксери у заповнювальну трубу полімеризаційного реактора і/або премісного реактора.

Швидкість потоку кожного потоку прекурсорів визначають так, щоб одержати співвідношення між амініними та кислотними функціональними групами, які є по можливості близькими до заданого значення. Швидкість потоку потоків контролюють і регулюють шляхом стикування їх з результатами аналізів співвідношення між кислотними та амініними функціональними групами, присутніми або у реакційній масі, утвореній при змішуванні двох потоків, наприклад, у премісному реакторі, або після статичних міксерів, або у реакційній масі, присутній у полімеризаційному реакторі або на виході із згаданого полімеризаційного реактора.

Регулювання швидкостей потоку входження у різні реактори може бути здійснене за допомогою насосів або розгерметизувальних клапанів.

Щоб досягти ефективного регулювання, аналіз кислотних та амініних функціональних груп проводять безперервно за допомогою інфрачервоного спектрометричного аналізу у ближній ІЧ області спектра. Стикування може також поєднуватись з вимірюванням стехіометричного співвідношення у двох потоках прекурсорів.

Тепер описані початкові стадії, що передують функціонуванню у перманентному режимі, для першого втілення винаходу, описаного вище.

Полімеризаційний реактор та не обов'язково змішувальний пристрій, обладнання для приготування прекурсорів та обладнання для приготування евтектичної суміші заповнюють водним розчином, який містить іони бікарбонату та іони діамонію. Це є переважно розчин гексаметилендіамонію з концентрацією від 40% до 65% за вагою. Під час заповнення соляного розчину клапан для продукту відновлення у напрямі, протилежному основному потоку полімеризаційного реактора, переважно закритий.

Під час другої стадії соляний розчин у полімеризаційному реакторі нагрітий до температури, що перевищує 100°C, під тиском переважно від 1 до 10бар.

Полімеризаційний реактор заповнений сумішшю прекурсорів. У першому варіанті прекурсори вже приготовані у відповідних пропорціях перманентного режиму. У другому варіанті прекурсори ще не приготовані на початку обладнання; обладнання для приготування цих прекурсорів містить соляний розчин. У другому варіанті пропорції кислотних мономерів та амінів, відповідно, для прекурсорів у перманентному режимі поступово збагачуються шляхом заповнення диоксидів або евтектичної суміші і/або діаміну в обладнання для приготування прекурсорів.

Потім суміш прекурсорів поступово змінюється від суміші, одержаної від соляних розчинів, до суміші, одержаної від прекурсорів, багатих на кислотні та амініні кінцеві групи, відповідно.

Продукт конденсації, одержаний із полімеризаційного реактора, відновлюється і активується аналіз та стикувальна система.

Для другого варіанту температура переважно становить від 100 до 180°C, з тиском від 1 до 10бар, так що соляний розчин є рідким. У цьому обладнанні може відбуватися початок конденсації.

Якщо здійснюють другий варіант, то обладнання для приготування прекурсорів містить соляний розчин на початку процесу, причому співвідношення диоксиду/діамін по суті дорівнює 1. Ці співвідношення модифікують шляхом заповнення у обладнання різних кількостей (різні швидкості потоків) сполук, багатих на діамін, та сполук, багатих на диоксиду, у кожний із видів обладнання для приготування. Як описано вище, сполукою, багатою на диоксиду, яка є кращою для приготування прекурсорів, є евтектична суміш.

Евтектичну суміш можна приготувати у обладнанні у напрямі, протилежному основному потоку обладнання для приготування прекурсорів. Обладнання є, наприклад, танк, оснащений змішувальними та нагрівальними засобами. Згідно з однією кращою характеристикою, обладнання для приготування евтектичної суміші спочатку заповнюють водним соляним розчином. Суміш нагрівають до температури від 100 до 150 °C. Обладнання заповнюють диоксидом, наприклад, у твердій формі, і не обов'язково діаміном, з швидкостями заповнення, відповідними до стехіометрії евтектичної суміші, і одержаний продукт видаляють. Час перебування у обладнанні

переважно вибирають так, що дикислота, якщо вона перебуває у твердій формі, має час для розплавлення і/або розчинення. Температура у обладнанні вища, ніж точка плавлення суміші. Слід зазначити, що суміш може містити воду, або додану безперервно, у кількості переважно меншій, ніж 10% за вагою, або одержану із початкового заповнення сольового розчину. Воду, одержану із початкового заповнення сольового розчину, видаляють або за допомогою випаровування, перед заповненням у дикислоту, або шляхом виснаження під час видалення приготованої суміші, на початку процесу.

Згідно з другим втіленням винаходу прекурсор, багатий на кислотні кінцеві групи, є розплавом дикарбонової кислоти; прекурсор, багатий на амінні кінцеві групи, є розплавом діаміну або діаміном у концентрованому розчині. Конденсаційне обладнання переважно містить два реактори - реактор, який не відкритий для газів, і реактор, відкритий для газів. Обладнання містить змішувальні пристрої, наприклад, зону статичних міксерів.

У перманентному режимі два потоки змішані разом так, що кількості дикислот та діамінів є еквівалентними. Обладнання може містити пристрої для забезпечення не контактування дикислоти з киснем. У контексті виробництва поліаміду 6,6 дикислотою є адипінова кислота, яку переважно вводять при температурі близько до 170°C, а діаміном є гексаметилендіамін, якого вводять переважно при температурі близько до 70 °C, не обов'язково у вигляді концентрованого розчину у воді (переважно менше, ніж 10% води).

Температура конденсації у реакторі, який не є відкритим для газів, становить переважно від 220°C до 300°C при тиску від 5 до 20бар. Час перебування потоку матеріалу у реакторі (потік, який складає суміш, що входить у реактор) становить переважно від 1 хвилини до 30 хвилин.

Згідно з однією кращою характеристикою, конденсація у реакторі є такою, що тільки 10% вільних мономерів залишається у потоці, який полишає цей реактор.

Потік, одержаний із реактора, який не є відкритим для газів, може потім бути введений у реактор, який є відкритим для газів. Час перебування матеріалу у цьому реакторі становить переважно від 1 хвилини до 60 хвилин. Відкритість цього реактора для газів дає можливість воді, одержаній із реакції конденсації, випаровуватись. Ступінь полімеризації також підвищується у цьому реакторі.

Потік продукту конденсації відновлюється. Згідно з однією кращою формою винаходу, частину продуктового потоку повторно вводять у реактор, не відкритий для газів, при температурах і тиску, зазначених вище, у присутності суміші прекурсорів. Це повторне використання продукту є переважно таким, що повторно використаний потік у від 10 до 20 разів більший, ніж потік суміші, введений у реактор, який не є відкритим для газів. Під час цієї операції відбувається конденсація із солі. Відновлювальний клапан відкритий. Ступінь поліконденсації під час відкривання цього клапану переважно становить більше, ніж 10 або краще більше, ніж 20.

Повторне використання може уможливити одержання достатньо високого ступеню поліконденсації, щоб забезпечити збовтування та нагрівання матеріалу.

Потік, одержаний із реактора, який є відкритим для газів, аналізували, щоб визначити кількості кислотних та амінних кінцевих груп. Для цього використовували переважно NIR спектрометрію. Потоки прекурсорів, розплав дикислоти або діаміну, поєднані з аналізом кількостей кінцевих груп і/або їх співвідношення. Співвідношення між кислотними кінцевими групами та амінними кінцевими групами становить переважно близько до 1, переважно з точністю більше, ніж 0,5. Аналіз може бути також здійснений на рецикльованому потоці.

Потік відновленого продукту може бути переважно введений у пристрій для повторного нагрівання, а потім у пристрій для чистової обробки, що дає можливість далі підвищити ступінь полімеризації.

Слід зазначити, що реактор, який відкритий для газів, може бути забезпечений засобами для відновлення діамінних мономерів, які можуть зв'язуватись разом із водою. Ці мономері можуть бути повторно введені у обладнання.

Тепер описані початкові стадії, що передують перманентному режиму, описаному вище.

Конденсаційне обладнання, і не обов'язково змішувальне обладнання, спочатку заповнюють водним розчином солі дикислота/діамін, переважно водним розчином гексаметилендіамонію від 40% до 65% за вагою. Ця операція складає першу стадію. Під час другої стадії розчин, введений у конденсаційне обладнання, наприклад, реактор, який не є відкритим для газів, нагрівають до температури, що перевищує 180°C, при тиску вище за 5бар, краще до температури, що перевищує 220°C, і при тиску від 5 до 20бар. Не обов'язково встановлюють повторне використання розчину. Соляний розчин, уміщений у змішувальне обладнання, переважно нагрітий до температури 180°C.

Змішувальне обладнання заповнене потоком прекурсорів при таких швидкостях потоку, що пропорції введених мономерів є по суті стехіометричними. Аналіз та стикувальну систему активують. Потік суміші заповнюють у конденсаційне обладнання, наприклад, реактор, який не є відкритим для газів, і потік продукту конденсації відновлюють. Матеріал, одержаний із змішування прекурсорів, таким чином заміщує у обладнанні матеріал, одержаний із розчину N солі. Вода поступово видаляється або в реакторі, який є відкритим для газів, або шляхом виснаження відновленим продуктом.

Таким чином, перманентний режим поступово досягнутий.

Інші переваги або подробиці винаходу будуть виявлені більш чітко у світлі прикладів, поданих нижче, чисто як вказівки, і з деталізованим описом, поданим з посиланням до фігур, які представляють синоптичну схему частин способу згідно з винаходом.

Приклад 1: Приклад функціонування способу та його запуску

Спосіб у перманентному режимі є першим, описаним у цьому прикладі.

Згідно зі схемою, представленою на Фіг.1, концентрований водний розчин гексаметилендіаміну з концентрацією за масою води, що дорівнює 10%, що подається від джерела 151, і порошок адипінової кислоти,

що подається від джерела 152, заповнили безперервно у перший збовтувальний реактор 101 через труби 110 та 111, відповідно, щоб одержати суміш, вагове співвідношення якої становить 81% дикислотного мономеру та 19% діамінного мономеру. Ця суміш М1 може містити малу кількість води, наприклад, приблизно 7% за вагою відносно суміші мономер дикислоти/мономер діаміну. Суміш підтримують при температурі приблизно 126°C.

Суміш М1 заповнюють шляхом витягування із реактора 101 через труби 102 та 103, відповідно, у два збовтувальні реактори 104 та 105.

Однак, у втіленні, яке не показано, суміш М1 із реактора 101 може бути заповнена у танк для зберігання, а потім її заповнюють у реактори 104 та 105, щоб забезпечити більш гнучке здійснення способу.

У ілюстрованому прикладі реактор 104 підтримують при температурі 228°C під тиском 15бар, потік суміші М1, заповнений через трубу 102, становить 41кг/год. У цей реактор 104 заповнюють розчин гексаметилендіаміну (ГМД), що містить 10% води, через трубу 112 при швидкості потоку, яку контролюють, щоб одержати у реакторі 104 суміш М2, що містить співвідношення кислотних функціональних груп відносно амінних функціональних груп, яке дорівнює 1,03.

Співвідношення кислота/амін вимірюють безперервно у реакторі 104 або, як проілюстровано, на випускному отворі цього реактора за допомогою методу інфрачервоного спектрального аналізу у ближній ІЧ області спектра, описаного нижче. Результат цього аналізу обробляє стикувальна система, яка контролює швидкості потоків суміші М1 та розчину ГМД, заповнених у реактор 104.

На Фіг.1 штрихові лінії представляють, з одного боку, стикування потоків з вимірюваннями інфрачервоною спектроскопією у ближній ІЧ області спектра і, з другого боку, аналізами складу потоків за допомогою інфрачервоної спектроскопії у ближній ІЧ області спектра.

Час перебування суміші у реакторі 104 становить приблизно 48 хвилин. Реактор 104 містить вихідний отвір 106, призначений для видалення води, що міститься і/або утворюється в реакторі. Швидкість видалення цієї води у вигляді пари становить 7,6кг/год.

Суміш М2, видалена із реактора 104, являє собою суміш преамідована адипінова кислота/ГМД, багату на кислотні функціональні групи.

Друга преамідована суміш М3 адипінова кислота/ГМД утворюється у реакторі 105 таким же чином, що і суміш М2 у реакторі 104. Однак, швидкість потоку потоків суміші М1 та розчину гексаметилендіаміну, заповнених через трубу 113, визначені і контролюються так, щоб одержати в реакторі 105 суміш зі співвідношенням кислотних функціональних груп відносно амінних функціональних груп, що дорівнює 0,98.

У ілюстрованому прикладі умови температури та тиску ідентичні умовам у реакторі 104.

Що стосується виробництва суміші М2, то швидкості потоку потоків суміші М1 та ГМД стикуються з результатом безперервного вимірювання співвідношення кислотних функціональних груп/амінних функціональних груп у суміші М3 за допомогою методу аналізу інфрачервоною спектроскопією у ближній ІЧ області спектра, описаного нижче.

Дві суміші, М2 та М3, одержані із реакторів 104 та 105, відповідно, введені у поліконденсаційний реактор 107, який підтримується при температурі 248°C під тиском 17,5бар абсолютних.

Два потоки сумішей М2 та М3 заповнені у преміксер 108, який складається у прикладі із складення статичних міксерів, вмонтованих у трубу. Можуть бути використані інші змішувальні засоби, такі як збовтувальний танк.

Швидкості потоку потоків сумішей М2 та М3 контролюють так, щоб одержати в реакторі 107 суміш з заданим співвідношенням кислотних функціональних груп/амінних функціональних груп залежно від характеристик поліаміду, який має бути вироблений.

Так, у ілюстрованому прикладі ці швидкості потоку визначені так, щоб одержати суміш у реакторі 107, яка має різницю між концентраціями кислотних та амінних функціональних груп (ККГ-АКГ) на вихідному отворі реактора 107 у межах 50мг екв./кг.

Цю різницю концентрацій, або співвідношення кислотних функціональних груп/амінних функціональних груп, вимірюють безперервно за допомогою методу аналізу інфрачервоною спектроскопією у ближній ІЧ області спектра, причому швидкості потоку потоків сумішей М2 та М3, заповнених у преміксер 108, стиковані з вимірюваннями так, щоб підтримати значення різниці між двома номінальними значеннями.

Час перебування суміші або преполімеру в реакторі 107 становить в межах 30 хвилин.

Реактори 104, 105 та 107 оснащені розгерметизувальним клапаном 106, 109, щоб забезпечити видалення частини води, яка утворюється при реакції амідації. Потік пари, яка видаляється через розгерметизувальний клапан 109, дорівнює в середньому 4,5кг/год. Аналіз та контроль складу потоку 114, який видаляється із реактора 107, забезпечує хід реакції амідації і таким чином ступінь поліконденсації полімеру, що видаляється із реактора 107, який має контролюватись.

Середня швидкість видалення преполімеру із реактора 107 через трубу 114 становить 102кг/год. Відновлений таким чином преполімер має числову середню молярну масу у межах 3800 і містить приблизно 5% води. Її індекс в'язкості, виміряний у розбавленій мурашиній кислоті у відповідності з умовами та рекомендаціями міжнародного стандарту ISO 307-1984, становить 33,5мл/г.

Ілюстрований спосіб дає можливість безперервно виробляти преполімер 153 на вихідному отворі реактора 107 з концентрацією амінних кінцевих груп (АКГ), що дорівнює в середньому 238,2мг екв./кг, і концентрацією кислотних кінцевих груп (ККГ), що дорівнює в середньому 289,5мг екв./кг, тобто, різниця між концентраціями кислотних функціональних груп і амінних функціональних груп становить 51,3мг екв./кг, при номінальному і бажаному значенні 50мг екв./кг.

Одержаний таким чином преполімер перетворюють у поліамід бажаної молекулярної маси, який є сумісним з звичайними використаннями при додаванні його до потоку, призначеного для виготовлення поліаміду,

одержаного способом виробництва поліаміду 6,6, починаючи з солі гексаметилендіамін адіпата.

Безперервний і звичайний способи виробництва ПА 6,6, описані, [наприклад, у книзі "Polymerization processes" ("Способи полімерізації") видавництва Schödknecht (Wiley Interscience, 1977) сторінки 424-467 (глава 12 "Приготування найлону 6,6 та споріднених поліамідів " авторів Donald B. Jacobs та Joseph Zimmerman)], містять у завершальній стадії виготовлення полімера пристрій для повторного нагрівання, сепаратор пара/преполімер та пристрій для кінцевої обробки. Потік преполімеру, одержаний за способом винаходу, додають до звичайного потоку поліаміду у напрямі, протилежному основному потоку пристрою для повторного нагрівання.

Додавання цього потоку поліаміду, який полишає процес відповідно до винаходу, не порушує якість чи властивості поліаміду, одержаного після стадії кінцевої обробки. Ці властивості ідентичні властивостям поліаміду, виготовленого без цього додаткового потоку.

Таким чином, спосіб виготовлення за винаходом дає можливість виготовляти сумісний поліамід, який має бути використаний як початковий матеріал у звичайних використаннях, таких як виготовлення паєм, волокон або плівок, або виготовлення формованих деталей.

Тепер детально описаний аналіз спектральних ліній методом інфрачервоної спектроскопії у ближній ІЧ області спектра.

Метод вимірювання за допомогою спектрометричного аналізу у ближній інфрачервоній ІЧ області спектра полягає у здійсненні безперервного вимірювання шляхом трансмісії на реакційну суміш: світлова хвиля емітує за допомогою лампи спектрометра, яку переносить одиничне пасмо оптичного волокна до проби, що емітує, яка перебуває у прямому контакті з реакційною сумішшю. Світлова інформація частково абсорбується продуктом, який проходить, і потім захоплюється одержаною пробю, яка є строго виправленою з емітуючою пробю, яка переноситься через друге одиничне пасмо оптичного волокна і потім збирається детектором спектрометра. Комп'ютерна програма охоплення спектра складає повний трансмісійний спектр, щоб перетворити його у спектр абсорбції. Таким чином, відбувається охоплення спектра у межах хвильових чисел від 4600 до 9000 cm^{-1} з роздільною здатністю 16 cm^{-1} : кожен спектр є результатом в середньому 32 сканів, утворених при середній швидкості 128 сканів за хвилину.

Спектральну інформацію, зібрану безперервним аналізом, розшифровують у концентрацію кислотних та аміних кінцевих груп на кг сухого продукту (ККГ та АКГ, відповідно), а також у різницю ККГ-АКГ, використовуючи моделі, одержані при калібруванні зі зразками, аналізованими методами потенціометричного аналізу, описаного, [наприклад, у "Encyclopedia of industrial Chemistry" ("Енциклопедія промислового хімічного аналізу"), 1973, том 17, стор.293].

Складення приладу для вимірювання методом інфрачервоної спектроскопії у ближній ІЧ області спектра розраховане так, щоб він міг протистояти внутрішньому тиску 150бар і температурі 300°C. Складення зібране із секцій із нержавіючої сталі марки APX4, які поставляє компанія Ateliers Mecaniques Peagois (AMER), Peage de Ptoisubn, Франція.

Корпус секції нагрівають електричним струмом, причому нагрівання контролюють шляхом вимірювання температури у металі і в полімері. Сигнал про різницю температури дає можливість виявити дефект у нагрівальному пристрої.

Труба для циркуляції аналізованого продукту є циліндричною і має діаметр 1см. Цей потік відсікають перпендикулярно датчиком, прямо загвинченим у корпус секції.

Використані датчики являють собою перехресні датчики типу FCP-080, які поставляє фірма Axiom Analytical Incorporated, Irvine, Каліфорнія. Ці датчики загвинчені в утримувачі датчика так, щоб утворити конічне ущільнення метал-метал, причому сапфір приблизно 8мм утоплений урівень з кінцем утримувача датчика. Проміжок між емітуючим датчиком і приймаючим датчиком, таким чином, утворений за допомогою симетричного регулювання шляхом загвинчування утримувачів двох датчиків лице у лице: він встановлений на 4мм і залишається постійним впродовж калібрування і в попередніх фазах у безперервному використанні. Датчики приєднані до спектрометра через оптичне волокно, яке вимірює аж до 50 метрів. Сам спектрометр приєднаний до комп'ютера у операційній кімнаті, який дає повідомлення у реальному часі про результати аналізу спектральних ліній.

Вимірювання, здійснені на сумішах M2 та M3 на вихідному отворі реакторів 104 та 105, показали стандартну похибку передбачення, яка становить 10,1мг екв./кг для АКГ, 13,0мг екв./кг для ККГ та 12,7мг екв./кг для різниці АКГ-ККГ з коефіцієнтами кореляції, що становлять більше, ніж 0,99.

Ступінь точності, досягнута при цьому статистичному аналізі інфрачервоного спектра у ближній ІЧ області спектра, дає можливість регулювати співвідношення між кислотними кінцевими групами та аміними кінцевими групами у сумішах M2 та M3 шляхом стикування швидкостей потоку рідин, заповнених у реактори 104 та 105, відповідно.

Вимірювання, здійснені на вихідному отворі реактора 107, показали стандартну похибку передбачення, що становить 4,6мг екв./кг для АКГ, 5,1мг екв./кг для ККГ та 4,7мг екв./кг для різниці ККГ-АКГ з коефіцієнтами кореляції, що становлять 0,990 для АКГ 0,991 для ККГ та 0,995 для різниці ККГ-АКГ.

Ступінь точності, досягнута за допомогою цього статистичного аналізу інфрачервоного спектра у ближній ІЧ області спектра, також дає можливість регулювання співвідношення між кислотними кінцевими групами та аміними кінцевими групами шляхом стикування потоків сумішей M2 та M3, заповнених у преміксер або реактор 107.

Подібним чином цей метод аналізу за допомогою інфрачервоної спектрометрії у ближній ІЧ області спектра також дає можливість визначити склад суміші M1 та стикувати швидкості мономерів, заповнених у реактор 101.

Уміщення датчиків у процес може бути різним залежно від облаштування реакторів або присутності одиниць для зберігання або реакторів.

Кількість аналітичних точок у процесі може коливатися від однієї до декількох. Так, можливо мати тільки одне спостереження складу преполімеру, який полишає реактор 107, і стикувати це вимірювання з швидкостями потоків сумішей М2 та М3 і/або швидкостями заповнення розчину ГМД та суміші М1 у реактори 104 та 105, однак без відхилення від контексту винаходу. Однак, для кращого моніторингу процесу краще контролювати склад кожної із сумішей від М1 до М4 і стикувати швидкості заповнення реагентів у кожний реактор, призначений для виробництва цих сумішей.

Один приклад системи контролю та стикування швидкостей заповнення потоків сумішей у різні реактори ілюструють за допомогою пунктирних ліній на Фіг.1.

Як зазначено вище, спосіб за винаходом застосовують переважно для виробництва поліаміду ПА 6,6, але його можна також використовувати для виробництва інших поліамідів, одержаних із дикислотних та діамінних мономерів, і особливо для виробництва співполіамідів, наприклад, співполіамідів ПА 6,6/6.

Тепер описані початкові операції та перехідне становище продуктів та параметрів процесу перед досягненням перманентного режиму, описаного вище.

При запуску використовують N сіль при концентрації 62%. Її готують із джерела води 254, адипінової кислоти 252 та гексаметилендіаміну 251.

У ілюстрованому прикладі, детальний опис якого поданий з посиланням на Фіг.2, яка представляє синоптичну діаграму частини способу за винаходом, розчин N солі при концентрації 62% виготовляють на дільниці виробництва 224. Цю дільницю безперервно заповнюють через принаймні два буферні танки типу 215 та 216, які почергово випорожняють шляхом респірації між максимальним рівнем та мінімальним рівнем. Ці зроблені інертними за допомогою азоту танки оснащені засобами для збовтування при зовнішньому рециклінгу так, щоб гомогенізувати вміст в них і контролювати pH і концентрацію в ньому перед заповненням поліконденсаційної секції.

Стадія 1: заповнення обладнання

Після звичайних випробувань водою, що передують початку роботи поліконденсаційного обладнання, водяне заповнення замінюють заповненням розчином 62% N солі, введеним безперервно при температурі 109 °C при швидкості потоку 280л/год.($\approx$ 300кг/год.), у реактор 201 і потім у складення каскаду збовтувальних реакторів 204, 205 та 208. Клапани на виході різних реакторів закриті на першій стадії, щоб дати можливість їм заповнюватись, а потім їх відкривають. Обладнання містить засоби для регулювання рівнів. Потік вихідного розчину знову вводять у обладнання. Реактори функціонують при температурі заповнення 62%-ної N солі при фактично атмосферному автогенному тиску, що становить 1,05бар, щоб запобігти введення кисню.

Стадія 2: встановлення режиму роботи у обладнанні у майбутньому становищі реактора 201 у перманентному режимі.

Після стабілізації рівнів під час попередньої дії швидкість безперервного заповнення 62%-ної N солі зменшують до 110л/год. ($\sim$ 120кг/год) так, щоб забезпечити концентрацію 62% N солі до [пропуск] 75% за допомогою теплообмінних поверхонь, вмонтованих у кожен із збовтувальних реакторів. Для того, щоб зробити це, номінальні температури у реакторах 201, 204, 205 та 207 встановлені на рівні 115°C. Відповідний аутогенний тиск потім регулюють до 1, 05бар.

Стадія 3: встановлення робочого режиму N реакторах 204, 205 та 207 у майбутньому становищі реакторів 204 та 205 у перманентному режимі.

Після стабілізації рівнів та температур під час попередньої дії номінальні температури регулюють до 180°C у реакторах 204, 205 та 207. Потім аутогенний тиск регулюють до 5бар. Концентрація N солі у реакторі 207 становить 88%. Ця дія негайно переходить у наступну дію, як тільки температура у реакторі 207 досягне значення 180°C.

Стадія 4: встановлення робочого режиму в реакторі 207 у кінцевій стадії реакторів 204 та 205 у перманентному режимі.

Як тільки у реакторі 207 буде досягнута номінальна температура 180 °C, цю температуру регулюють до значення 227°C. Потім аутогенний тиск регулюють до значення 15бар.

Стадія 5: встановлення робочого режиму N реакторах 204, 205 та 207 на їх кінцевій стадії (заповнені розчином N солі)

Номінальну температуру регулюють до 228, 226 та 248°C, відповідно, для реакторів 204, 205 та 207. Потім аутогенний тиск регулюють до 15бар у реакторах 204 та 205 і 17,5бар у реакторі 207. Середньо-числова молекулярна маса, виміряна у сухому екстракті потоку, який полишає реактор 207, становить приблизно 4000г/моль. Цей потік безперервно заповнює у напрямі, протилежному основному потоку, процес поліконденсації, який полягає у комбінуванні серій пристроїв для повторного нагрівання, сепараторів пара/преполімер та пристроїв для кінцевої обробки. Полімер, одержаний на вихідному отворі пристрою для кінцевої обробки, має індекс в'язкості, виміряний у розбавленій мурашиній кислоті у відповідності до умов і рекомендацій міжнародного стандарту ISO 307-1984, який становить 135мл/г.

Продукт, який полишає каскад збовтувальних реакторів, є пре полімером, який дає, після зростання маси, полімер, у якого індекс в'язкості є зручним для застосувань при більшості перетворень або прямо після виходу із пристрою для кінцевої обробки, або після гранулювання, за яким слідує переплавлення.

Цю стадію переважно використовують для калібрування точок, призначених для вимірювання стехіометрії за допомогою інфрачервоної спектроскопії у ближній ІЧ області спектра, так, як це описано у прикладі 2.

Стадія 6: кінцева стадія відповідно до перманентного режиму

Коли всі точки вимірювання інфрачервоного спектра у ближній ІЧ області прокалібровані і коли спектрометр таким чином прокалібрований, точним і реальним способом, даючи можливість проводити процес амідації, заповнення 62% N солі у реактор замінюють безперервним заповненням суміші M1, описаної вище, при швидкості 90кг/год.

Регулювання стехіометрії, використовуючи результати вимірювання спектральних ліній методом інфрачервоної спектрометрії у ближній ІЧ області спектра, активують на складенні каскаду реакторів: стикування між регулюванням стехіометрії вихідного потоку і регулюванням рівня у кожному реакторі 201, 204, 205 та 207 дає можливість регулювати швидкості потоку двох заповнюючих потоків кожного із реакторів, які мають бути відрегульовані, причому один із цих потоків систематично багатий на аминні функціональні групи, а другий багатий на кислотні функціональні групи.

Ця форма запуску прямого процесу амідації, використовуючи водний розчин мономеру, дає можливість досягти перманентного режиму, описаного на початку цього прикладу 1, шляхом калібрування точок для вимірювання стехіометрії за допомогою інфрачервоної спектрометрії у ближній ІЧ області спектра і шляхом мінімізації, у фазах калібрування та стандартизації, ризику утворення не специфікованого полімеру.

Приклад 2: Приклад процедури калібрування інфрачервоного спектрометра, призначеного для здійснення способу.

Прилади та процедури, що стосуються аналізу методом інфрачервоної спектроскопії у ближній ІЧ області спектра та калібрування спектрометра, описані у цьому прикладі.

Перша відгалужена петля

Хоча вимірювання можна здійснювати на головній трубі для циркуляції продукту, вимірювання проведені на відгалуженій петлі.

Друга відгалужена петля

Використана друга, закрита, відгалужена петля, приєднана до першої петлі. Ця петля дає можливість стандартизувати та калібрувати інфрачервоний спектрометр.

Процедура калібрування

Продукт, одержаний конденсацією, використовуючи N сіль, характеристики якого відомі, відновлюють у другій відгалуженій петлі. За допомогою другої відгалуженої петлі, приєднаної до спектрометра, спектрометр калібрують у бажаних межах, використовуючи згадані вимірювання, здійснені на зразках, відібраних від петлі, після різних дозованих добавок відомих кількостей адипінової кислоти і/або гексаметилендіаміну (метод дозованого додавання) у петлі.

Приклад 3

Інше втілення способу за винаходом.

Спочатку описане обладнання та функціонування у перманентному режимі.

Згідно зі схемою, наведеною на Фіг.3, у зону, що складається із комбінації серій статичних міксерів 403, безперервно заповнюється через труби 401 та 402 відповідно потік розплаву гексаметилендіаміну, одержаного із джерела 451, та потік розплаву деоксигенованої адипінової кислоти при температурі 250°C під тиском приблизно 15 бар, одержаного із джерела 452. Одержану суміш позначили M5. Стехіометрію реакційної суміші вимірювали безперервно за допомогою інфрачервоної спектрометрії у ближній ІЧ-області спектра у потоці 407, який полишає зону змішування 403: швидкості потоку потоків 401 та 402 потім регулювали так, щоб відрегулювати номінальне значення молярного співвідношення в точках 408 вимірювання інфрачервоного спектра у ближній ІЧ області спектра.

Суміш M5 ввели у рециркулявальну петлю збовтувального реактора 405: ця петля оснащена теплообмінником 406 і забезпечує через насос 410 швидкість рециркуляльного потоку, яка у 20 разів більша, ніж швидкість заповнення суміші M5. Реактор 405 діє при температурі 255 °C під тиском, відрегульованим на 15бар. Він оснащений зовнішнім пристроєм для часткового відновлення втрат леткого діаміну, перенесеного паром, не представленим на Фіг.3. Рівень заповнення такий, що встановлена тривалість перебування становить приблизно 20 хвилин.

Фракція потоку, який полишає реактор 405, видаляється через трубу 411. Точки безперервного вимірювання інфрачервоного спектра у ближній ІЧ області локалізовані на цій трубі 411, даючи можливість регулювати стехіометрію і хімічний прогрес продукту. Якщо необхідно, встановлюють нові точки для вимірювання номінального значення інфрачервоного спектра у ближній ІЧ області 408, локалізовані на трубі 407.

Одержаний таким чином преполімер 453 перетворюють у поліамід бажаної молярної маси, який є сумісним зі звичайними використаннями, шляхом додавання до потоку, що виробляє поліамід, одержаного способом виготовлення поліаміду 6,6, використовуючи сіль гексаметилендіамін адипат.

Безперервний та звичайний способи виробництва ПА 6,6 описані, [наприклад, у книзі "Polymerization processes" ("Способи полімеризації") видавництво Schüdcknecht (Wiley Interscience, 1977), стор.424-467 (глава 12 "Приготування найлону 6,6 та споріднених поліамідів" авторів Donald B. Jacobs та Joseph Zimmerman)], містять у стадії кінцевої обробки полімеру пристрій для повторного нагрівання, сепаратор пара/полімер та пристрій для кінцевої обробки. Потік преполімеру, одержаний способом винаходу, додають до звичайного потоку поліаміду у напрямі, протилежному напрямку пристрою для повторного нагрівання.

Альтернатива може також полягати у проходженні реакційної суміші через пристрій для повторного нагрівання, пристрій для кінцевої обробки, який класифікують як такий, що має полімер низької в'язкості, із якого преполімер полишає з індексом в'язкості, вимірним у розбавленій мурашиній кислоті відповідно до умов та рекомендацій міжнародного стандарту ISO 307-1977 у межах 60мл/г, так, щоб його можна було гранулювати.

Операція висушування, що супроводжує пост-конденсацію у твердій формі, потім дає можливість досягти бажаного рівня в'язкості полімеру.

Метод вимірювання за допомогою спектрометричного аналізу у ближній інфрачервоній області спектра здійснений таким чином, який повністю подібний до описаного у прикладі 1. Це вимірювання спектральних ліній проведене на всіх важливих точках обладнання і більш конкретно у точках 408 та 409, представлених на Фіг.3.

Тепер описані операції запуску та перехідні стани продуктів і параметри процесу перед досягненням перманентного режиму, описаного вище.

Запуск використовує N соль з концентрацією 62%. Вона виготовлена із джерела води 554, адипінової кислоти 552 та гексаметилендіаміну 551.

У ілюстрованому прикладі, детальний опис якого поданий у посиланні на Фіг.4, яка представляє синоптичну діаграму однієї частини способу винаходу, розчин N солі з концентрацією 62% виготовлений у дільниці виробництва 521. Ця дільниця безперервно заповнюється через принаймні два буферних танка типу 515 та 516, які спорожнюються по черговому шляхом респірації між максимальним рівнем та мінімальним рівнем. Ці інертизовані азотом танки оснащені формою збовтування при зовнішньому рециркулюванні, щоб гомогенізувати вміст та регулювати pH і концентрацію у ньому перед заповненням у поліконденсаційну секцію.

Стадія 1: заповнення обладнання.

Після звичайних водних випробувань, що передують запуску поліконденсаційного обладнання, водне заповнення замінюють заповненням розчином 62% N солі, введеним при температурі 109 °C у один із двох збовтувальних реакторів 513 та 514. Ці два реактори оснащені рециркулювальною петлею, яка складається із насоса, теплообмінника та точкою вимірювання інфрачервоного спектра у ближній ІЧ області. Приєднані до буферних танків 515 та 516, вони працюють поперемінно так, щоб безперервно заповнювати збовтувальний реактор 515 через його рециркулювальну петлю 504.

Стадія 2: встановлення робочого режиму в реакторах 513 та 514 за умов перманентного режиму.

Після стабілізації рівнів під час попередньої стадії номінальні температури у реакторах 513, 514 та 505 встановлені на рівні 180°C. Відповідний аутогенний тиск потім відрегулюють до 6бар абсолютних.

Концентрація N солі, яка полишає реактор 505, становить 90%.

Стадія 3: встановлення робочого режиму у реакторі 505 за умов перманентного режиму (заповнення розчином N солі).

Як тільки у реакторі 505 досягнута номінальна температура 180°C, ця температура відрегульована в ньому до 260°C і рівні відрегульовані так, щоб одержати встановлений час перебування, що становить приблизно 40 хвилин. Потім аутогенний тиск відрегульований до 15бар. Числова середня молярна маса, виміряна на сухому екстракті, становить приблизно 3800г/моль. Цей потік безперервно заповнює у напрямі основного потоку процес поліконденсації, який складається із комбінації серій пристроїв для повторного нагрівання, сепаратора пара/преполімер та пристрою для кінцевої обробки. Полімер, одержаний на завершальному вихідному отворі, має індекс в'язкості, виміряний у розбавленій мурашиній кислоті відповідно до умов та рекомендацій міжнародного стандарту ISO 307-1984, який становить 130мл/г.

Продукт, що полишає каскад збовтувальних реакторів, є преполімером, який дає, після збільшення маси, полімер з індексом в'язкості, яка є зручною для більшості застосувань по перетворенню, або прямо до завершального вихідного отвору, або після гранулювання, за яким слідує повторне плавлення.

Ця стадія може бути переважно застосована для калібрування точок для вимірювання стехіометрії за допомогою інфрачервоної спектрометрії у ближній ІЧ області спектра за описом, поданим у прикладі 2.

Стадія 4: кінцеве положення відповідно до перманентного режиму (заповнення розплавами мономерів).

Коли всі точки для вимірювань інфрачервоною спектрометрією прокалібровані, і спектрометр, таким чином, прокалібрований точним і дійсним чином, щоб забезпечити проведення процесу у перманентному режимі, заповнення 62%-ної N солі у реактор типу 513 або 514 замінюють безперервним заповненням суміші M5, як описано раніше, у змішувальну зону 503. Час перебування відрегульований до приблизно 20 хвилин.

Регулювання стехіометрії із вимірювань спектральних ліній за допомогою інфрачервоної спектрометрії у ближній ІЧ області спектра активують: стикування між регулюванням стехіометрії потоку, що полишає реактор 505, та регулюванням його рівня дає можливість регулювати швидкості потоку двох заповнювальних потоків 501 та 502.

Ця форма запуску процесу прямої амідації, використовуючи водний розчин мономеру, дає можливість досягти перманентного режиму, описаного на початку цього прикладу 3, шляхом забезпечення калібрування точок для вимірювання стехіометрії за допомогою інфрачервоної спектрометрії у ближній ІЧ області спектра і шляхом зведення до мінімуму, у фазі калібрування, ризиків утворення неспецифічного полімеру.

Для вимірювання за допомогою інфрачервоної спектрометрії у ближній ІЧ області спектра та калібрування використані первинний та вторинний відгалужений пристрій, описаний у прикладі 2.

Ця процедура калібрування може бути розумно використана у будь-якій із точок вимірювання 508, 509, 517, 518, 519 або 520, зазначених на Фіг.4, для регулювання стехіометрії за допомогою спектральних ліній, або навіть вмісту води, незалежно від ступеню прогресу поліконденсації, від мономерів і N солі аж до преполімеру, який полишає кінцевий реактор і, далі за потоком, до полімеру, який полишає пристрій для кінцевої обробки.

Формула винаходу

1. Спосіб безперервного виробництва поліаміду із дикарбонових кислот та діамінів, який включає такі дії:

- безперервне змішування двох вихідних потоків поліаміду: один потік, багатий на кислотні кінцеві групи, і другий потік, багатий на аміні кінцеві групи,

- конденсація суміші двох потоків, причому змішування і конденсацію здійснюють у одному і тому ж обладнанні або у різних обладнаннях,

- відновлення потоку продукту, одержаного від операції конденсації, причому витрата одного із вихідних потоків пов'язана з результатом аналізу вмісту кислотних та аміних кінцевих груп у суміші, середовищі конденсації або відновленого потоку так, щоб підтримувати ці вмісти і/або їх співвідношення між двома номінальними значеннями, який відрізняється тим, що перед змішуванням двох потоків початкова фаза додатково включає:

Стадія 1:

- заповнення конденсаційного обладнання водним розчином, який містить іони дикарбоксилату та іони діамонію у таких пропорціях, що їх молярне співвідношення становить від 0,99 до 1,01, краще від 0,995 до 1,005,

- встановлення робочого режиму у конденсаційному обладнанні за умови таких температури та тиску, при яких відбувається конденсація між іонами дикарбоксилату та іонами діамонію, спочатку включеними у водний розчин,

Стадія 2: відновлення потоку продукту конденсації,

Стадія 3: подача вихідних потоків та проведення аналізу і їх з'єднання.

2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що потік відновленого продукту подають у пристрій для повторного нагрівання і/або пристрій для кінцевої обробки для одержання поліаміду з бажаним ступенем поліконденсації.

3. Спосіб за будь-яким із пп. 1 та 2, який відрізняється тим, що конденсацію з використанням водного розчину здійснюють при температурі, що перевищує 180°C, при тиску, що перевищує 5 бар, причому відновлений продукт має ступінь поліконденсації більший, ніж 10, краще більший, ніж 20, і тим, що температура та тиск є такими ж, що і при безперервному режимі.

4. Спосіб за будь-яким із пп. 1 та 2, який відрізняється тим, що аналіз здійснюють за допомогою інфрачервоної спектроскопії у ближній інфрачервоній області спектра.

5. Спосіб за п. 4, який відрізняється тим, що принаймні частина потоку продукту конденсації з розчину відновлюють і використовують для калібрування інфрачервоного спектрометра у бажаних межах вмісту кінцевих груп і/або співвідношення цих вмістів, які подають двома потоками, аналіз та з'єднання проводять після цієї операції.

6. Спосіб за п. 4, який відрізняється тим, що калібрування здійснюють методом дозованого додавання у частину потоку, відновленого для цієї цілі.

7. Спосіб за одним із попередніх пунктів, який відрізняється тим, що дикислотні мономери вибрані із групи, яка містить адипінову кислоту, глутарову кислоту, коркову кислоту, себацінову кислоту, додекандіонову кислоту, ізофталеву кислоту, терефталеву кислоту, азелаїнову кислоту та пімелову кислоту.

8. Спосіб за одним із попередніх пунктів, який відрізняється тим, що діамінні мономери вибрані із групи, яка містить гексаметилендіамін, гептаметилендіамін, октаметилендіамін, нонаметилендіамін, декаметилендіамін, 5-метилпентаметилендіамін, ундекаметилендіамін, додекаметилендіамін та ксилілендіамін.

9. Спосіб за одним із попередніх пунктів, який відрізняється тим, що дикислотний мономер містить принаймні 80 мол.% адипінової кислоти.

10. Спосіб за одним із попередніх пунктів, який відрізняється тим, що діамінний мономер містить принаймні 80 мол.% гексаметилендіаміну.

11. Спосіб за одним із попередніх пунктів, який відрізняється тим, що:

- потік, багатий на кислотні кінцеві групи, являє собою суміш M2 дикислоти та діаміну з молярним співвідношенням дикислота/діамін, що становить від 1,005 до 1,2, краще від 1,01 до 1,2,

- потік, багатий на аміні кінцеві групи, являє собою суміш M3 дикислоти та діаміну з молярним співвідношенням дикислота/діамін, що становить від 0,8 до 0,995, краще від 0,8 до 0,99,

- два потоки подають у формі розплаву у змішувальний полімеризаційний реактор, в якому здійснюють конденсацію,

- продукт конденсації є преполімером, який подають на стадію повторного нагрівання і/або кінцевої обробки, для одержання бажаного ступеня полімеризації.

12. Спосіб за п. 11, який відрізняється тим, що два потоки змішують разом перед поданням у конденсаційне обладнання.

13. Спосіб за будь-яким із пунктів 11 та 12, який відрізняється тим, що полімеризаційний реактор діє під аутогенним тиском або під регульованим тиском.

14. Спосіб за одним із пунктів 11-13, який відрізняється тим, що вихідні потоки M2 та M3 одержують у безперервному режимі шляхом змішування розчину діамінного мономера з сумішшю M1, багатою на дикислотний мономер.

15. Спосіб за п. 14, який відрізняється тим, що витрата вихідних потоків розчину мономера діаміну і суміші M1, яка збагачена мономером двоосновної кислоти, пов'язана з результатом безперервного аналізу кислотних та аміних функціональних груп в сумішах M2 та M3.

16. Спосіб за одним із пп. 11-15, який відрізняється тим, що вихідні потоки виготовлені у безперервному режимі шляхом змішування потоку гексаметилендіаміну з евтектичною сумішшю адипінова кислота/гексаметилендіамін.

17. Спосіб за пп. 15 або 16, який відрізняється тим, що вихідні потоки виготовлені способом, який містить такі стадії:

- заповнення обладнання для виготовлення кожного вихідного потоку водним розчином, що містить дикарбоксилатні іони та діамонійні іони у пропорціях, таких, що їх молярне співвідношення становить від 0,99 до 1,01, краще від 0,995 до 1,005,

- встановлення робочого режиму в обладнанні для виготовлення вихідних потоків за умов температури та тиску безперервного режиму,

- у кожне з обладнань для виготовлення вихідних потоків подають потік суміші M1, багаті на дикислотний мономер, потік гексаметилендіаміну приводять в дію сполученням принаймні одного із потоків, подають продукт, одержаний у змішувальному або конденсаційному обладнанні.

18. Спосіб за одним із пп. 15-17, який відрізняється тим, що евтектичну суміш M1 готують шляхом змішування потоку адипінової кислоти, розплавленої або твердої, і потоку гексаметилендіаміну у чистій формі або у формі концентрованого водного розчину, із співставленням принаймні одного із потоків з результатом аналізу вмісту кислотних та аміних груп у суміші M1, який має у своєму складі такі стадії:

- заповнення обладнання для приготування евтектичної суміші водним розчином, що містить дикарбоксилатні іони та діамонійні іони, у пропорціях таких, що їх молярне співвідношення становить від 0,99 до 1,01, краще від 0,995 до 1,005,

- встановлення робочого режиму за умов температури та тиску безперервного режиму,

- подання потоку адипінової кислоти, потоку гексаметилендіаміну, активація сполучення принаймні одного із потоків, заповнення одержаним продуктом обладнання для приготування вихідних потоків.

19. Спосіб за одним із пп. 1-10, який відрізняється тим, що:

- потік, багатий на кислотні кінцеві групи, є дикарбоною кислотою у розплавленій формі,

- потік, багатий на аміні кінцеві групи, є діаміном у чистій формі або у формі концентрованого водного розчину.

20. Спосіб за п. 18, який відрізняється тим, що дикислотою є адипінова кислота, а діаміном є гексаметилендіамін.

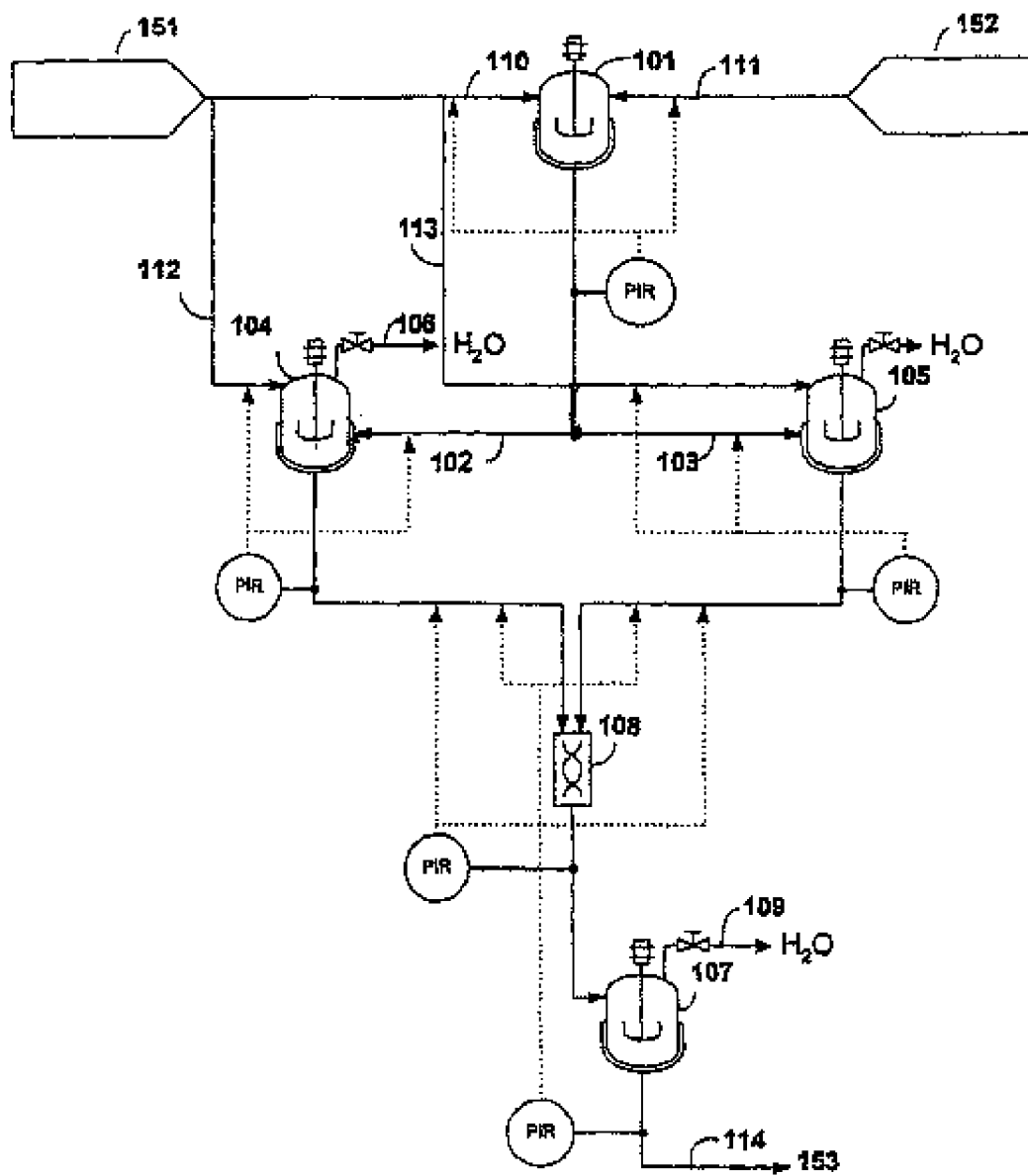


FIG. 1

FIG. 1

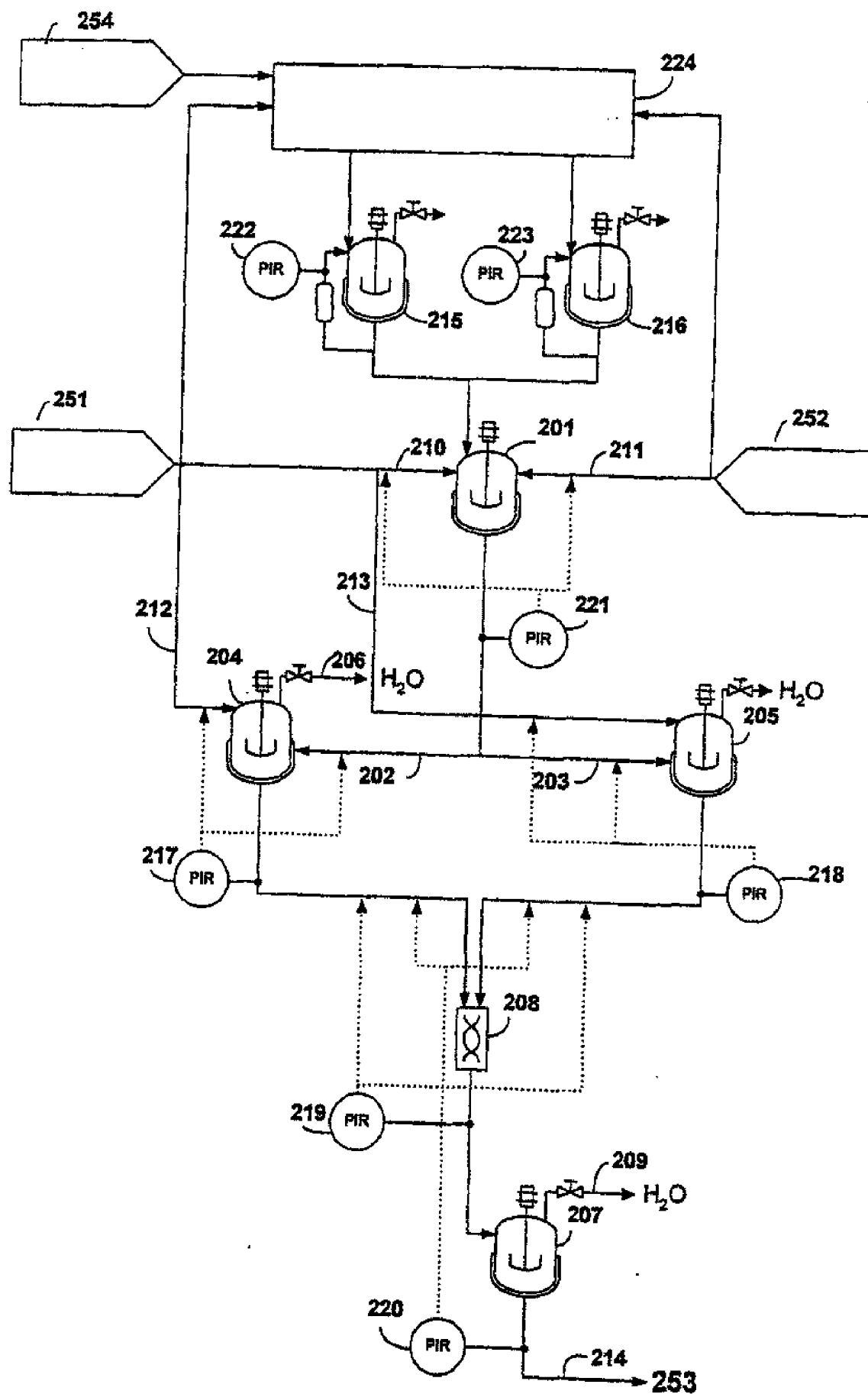
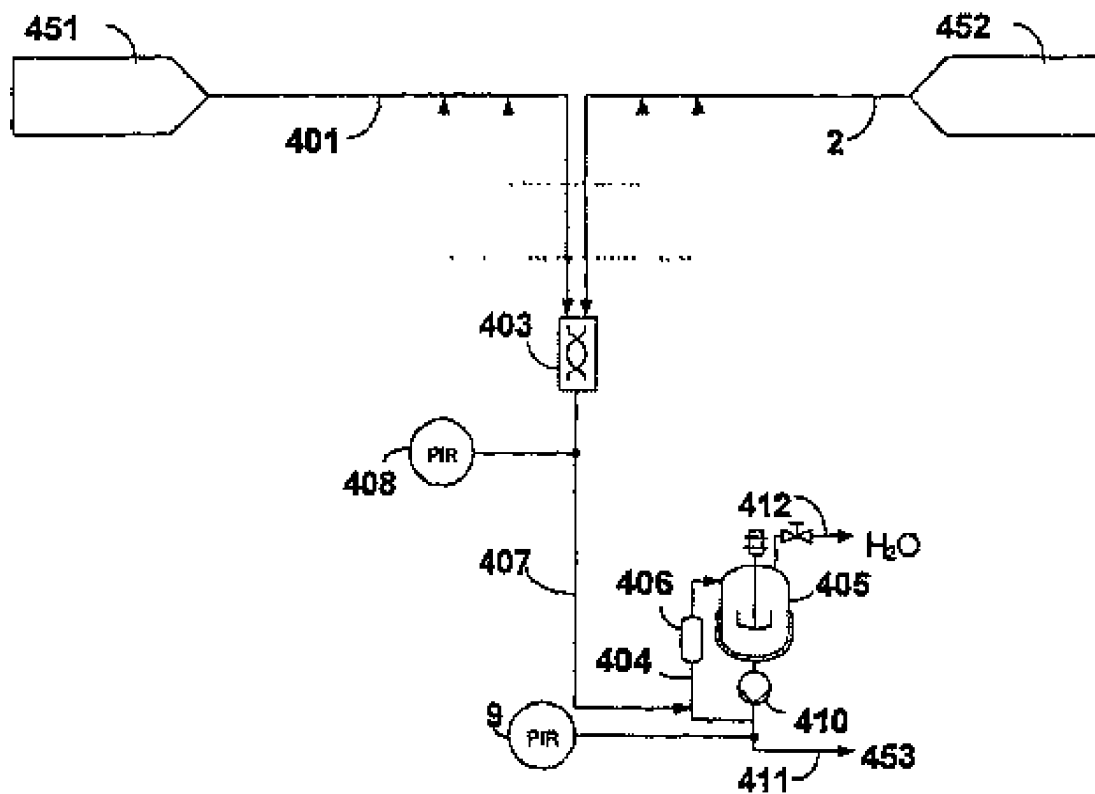


FIG. 2

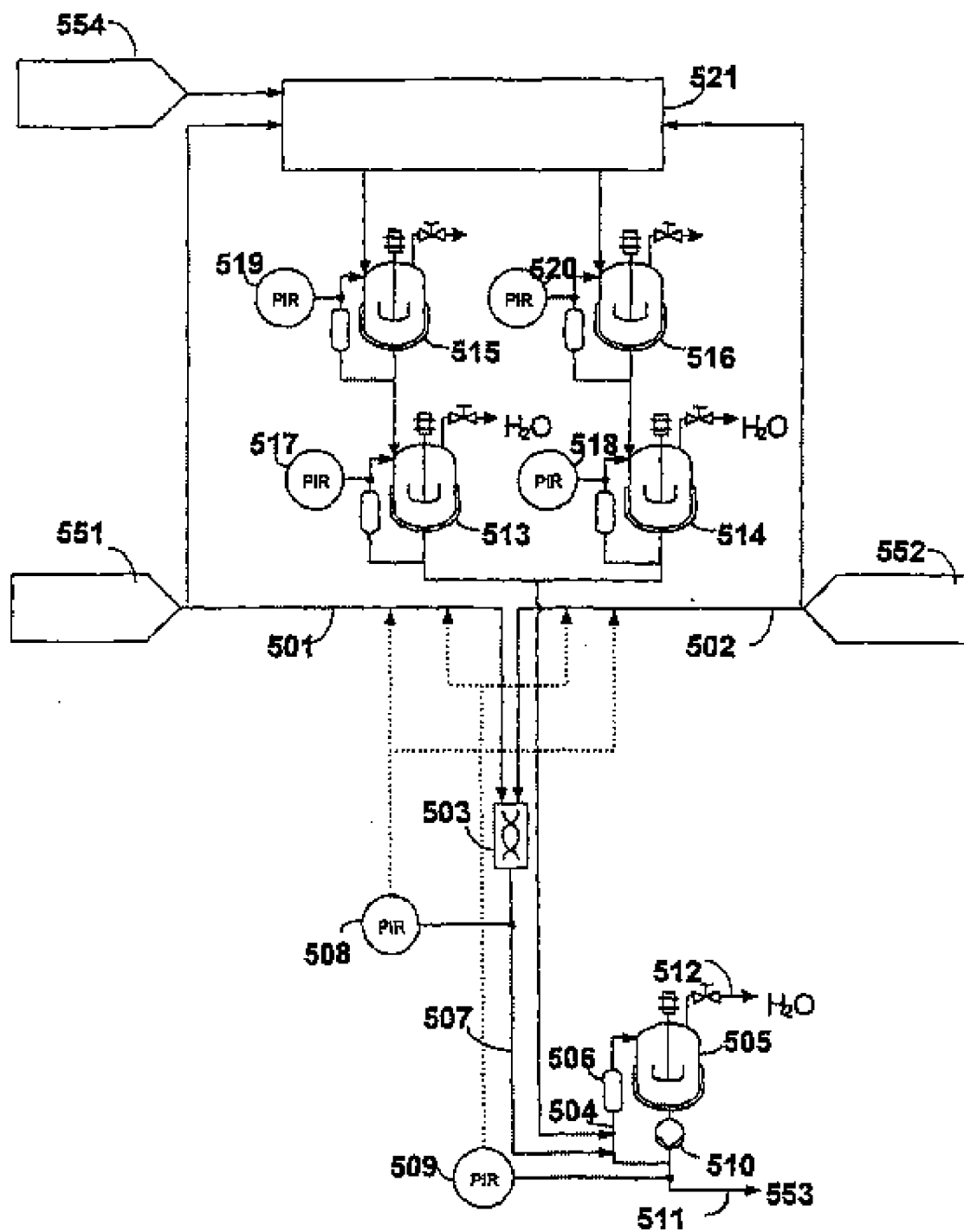


Фиг.3

Фиг.3

U A 7 4 8 4 6 C 2

U A 7 4 8 4 6 C 2



ФІГ.4

ФІГ.4

Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2006, N 2, 15.02.2006. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.