

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202490913** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки  
**2024.07.03**

(51) Int. Cl. **C07D 223/10** (2006.01)

(22) Дата подачи заявки  
**2022.11.10**

---

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭПСИЛОН-КАПРОЛАКТАМА ПУТЕМ  
ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИКАПРОЛАКТАМА (РА6)**

---

(31) **102021000028601**

(72) Изобретатель:

(32) **2021.11.10**

**Бертолла Мадалена, Чеккетто**

(33) **IT**

**Микеле, Дал Моро Анаклето, Модести**

(86) **PCT/IB2022/060831**

**Микеле, Герра Стефано (IT)**

(87) **WO 2023/084441 2023.05.19**

(74) Представитель:

(71) Заявитель:

**Медведев В.Н. (RU)**

**АКВАФИЛ С.П.А. (IT)**

---

(57) Изобретение относится к способу получения  $\epsilon$ -капролактама путем деполимеризации поликапролактама (РА6), который включает а) контакт композиционного материала, содержащего РА6 и по меньшей мере один волокнистый армирующий материал, с растворителем, содержащим по меньшей мере один полиол, при температуре в диапазоне 130-200°C, чтобы получить раствор, содержащий солюбилизированный РА6 и нерастворимую фракцию, содержащую, по меньшей мере, указанный волокнистый армирующий материал; б) отделение указанной нерастворимой фракции от указанного раствора; в) объединение указанного раствора с коагуляционной жидкостью, содержащей воду, с получением частично деполимеризованного коагулированного РА6, диспергированного в жидкой фазе; д) отделение указанного коагулированного РА6 от указанной жидкой фазы; е) дальнейшую деполимеризацию указанного коагулированного РА6, выделенного на указанной стадии d, путем гидролиза с получением  $\epsilon$ -капролактама.

---

**202490913**

**A1**

**A1**

**202490913**

## ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-580436ЕА/042

### СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭПСИЛОН-КАПРОЛАКТАМА ПУТЕМ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИКАПРОЛАКТАМА (РА6)

Настоящее изобретение относится к способу получения  $\epsilon$ -капролактама путем деполимеризации поликапролактама (РА6). В частности, настоящее изобретение относится к деполимеризации поликапролактама, содержащегося в композиционном материале, содержащем по меньшей мере один волокнистый армирующий материал.

Как хорошо известно, поликапролактамы, или полиамид-6 (РА6), представляет собой полукристаллический термопластичный полимер с превосходными термическими, механическими и химическими свойствами резистентности, что позволяет использовать его в различных отраслях применения, таких как текстиль, автомобилестроение, электрические и электронные компоненты, конструкции, покрытия и т. д. В частности, РА6 широко используется в секторе конструкционных полимеров для производства композитных продуктов, т.е. материалов, в которых вышеупомянутый полимер используется в комбинации с одним или несколькими дополнительными волокнистыми армирующими материалами, такими как стекловолокно, углеродные волокна, полимерные волокна и подобные, которые повышают их механические свойства.

Переработка композиционных материалов, содержащих РА6, в настоящее время осуществляется преимущественно механическим способом. То есть, композиционные материалы как промышленного, так и бытового происхождения обрабатываются процессами резки, измельчения, просеивания, промывки, уплотнения и т. д. с целью получения материала, размеру которого подходит для использования в новых производственных циклах в качестве частичной замены первичного полимера.

Однако механическая переработка имеет недостаток в том, что она позволяет производить новую продукцию только более низкого качества (*понижение сортности*), чем продукты, образующие отходы, поскольку механические свойства полимерного материала ухудшаются по мере использования. Кроме того, наличие красящих соединений не позволяет повторное использование полимера во всех его потенциальных областях применения. Еще одной проблемой является накопление добавок и загрязнений в полимерном материале по мере повторения циклов повторного использования полимера с истекшим сроком службы.

В армированных композиционных материалах, волокна выбраны в соответствии с конкретными размерными и механическими характеристиками для достижения желаемого улучшения. В качестве примера может быть указан РА6 без и с наполнителями из стекловолокна, где с помощью этих волокон можно улучшить различные механические свойства, как показано в следующей таблице:

Свойства РА6 как есть и армированного стекловолокном

|  |  |              |                                    |
|--|--|--------------|------------------------------------|
|  |  | РА6 как есть | РА6 армированный<br>стекловолокном |
|--|--|--------------|------------------------------------|

|                   |                   |       |       |
|-------------------|-------------------|-------|-------|
| Стекловолокно     | %                 | 0     | 30    |
| Плотность         | г/см <sup>3</sup> | ~1,1  | ~1,4  |
| Модуль упругости  | МПа               | ~3000 | ~9000 |
| Полезная нагрузка | МПа               | ~80   | ~180  |

Однако улучшение механических свойств, которого можно достичь за счет производства композиционных материалов, в частности со стекловолокном или другими неорганическими волокнами, сопровождается сложной переработкой этих материалов. Фактически, способы переработки этих продуктов по истечении срока службы по существу сводятся к механической переработке, что накладывает серьезные ограничения на повторное использование восстановленного полимера, поскольку механические свойства полимера ухудшаются по мере использования продуктов: это обычно вынуждает использовать переработанный полимер почти исключительно в смеси с первичным полимером.

С другой стороны, растет потребность в переработке материалов, особенно пластмасс, чтобы не выбрасывать загрязняющие и не биоразлагаемые вещества в окружающую среду, и чтобы достичь целей по сокращению выбросов CO<sub>2</sub> от ископаемого топлива. Кроме того, переработка часто становится обязательной в соответствии с действующими правилами, которые запрещают выбрасывать определенные материалы на свалку и требуют, чтобы новые продукты производились с использованием все большего количества переработанных материалов.

Физико-механическая переработка, хотя и широко используется, по-прежнему является путем, ведущим к ухудшению качества материалов, тогда как предпочтительным путем является такой, который ведет к его улучшению. Обновление химическими методами приводит к повторному получению исходного сырья (в случае полимеров, исходных мономеров), с помощью которого затем можно производить новые продукты того же качества, что и продукты, получаемые из первичного сырья нефтяного происхождения, используя те же способы, которые используют для производства последних.

Метод химической переработки, описанный в многочисленных исследованиях и патентах, основан на растворении полимера и содержащих его композитов с помощью растворителя с последующим отделением нерастворимых материалов фильтрацией, удалением оставшихся примесей (например, пигментов и других добавок, добавляемых к полимеру в процессе производства) и последующим восстановлением полимера путем выпаривания растворителя или другими методами, которые возвращают полимер в твердую фазу, обычно в форме гранул.

Можно привести следующие примеры:

- процесс, описанный в публикации Papaspyrides, C. D., J. G. Poulakis, and C. D. Arvanitopoulos, *"Recycling of glass fiber reinforced thermo-plastic composites. I. Ionomer and low density polyethylene based composites."*, Resources, conservation and recycling 14.2 (1995):

91-101), который включает растворение наполненного стекловолокном LDPE в толуоле и затем отделение полимера от волокна;

- процесс регенерации ПВХ путем отделения примесей, предложенный VinylLoop, который включает селективное растворение ПВХ в растворителе.

На сегодняшний день, технология отделения полимера от волокон и других примесей путем растворения полимера, образующего композиционный материал, не дала оптимальных результатов, так как часть добавок все равно остается в полимере, изменяя его внешний вид, в том числе и по цвету, тем самым всегда налагая жесткие ограничения на возможности использования переработанного полимера. В частности, в полимере остаются частицы различных химических композиций, особенно неорганических твердых веществ, что делает восстановленный полимер непригодным для использования в важных отраслях производства, таких как процессы прядения в текстильной промышленности, где в основном используют полиамиды и полиэферы синтетического происхождения.

Вышеупомянутые недостатки механической переработки и переработки посредством растворения полимеров в растворителе, вместе с все более ощущаемой необходимостью защиты окружающей среды путем применения принципов экономики замкнутого цикла, делают весьма желательной возможность химической переработки композиционных материалов, содержащих ПА6, для повторного получения исходного мономера  $\epsilon$ -капролактама, как это уже имеет место, например, для материалов, в которых ПА6 содержится в смеси с относительно небольшими количествами посторонних материалов (например, пряжи Nylon 6 или текстильных субстратов, или фракций отделения полиамида из ковров, плитки, различных видов конструкционного пластика и т. д.).

При химической переработке, лом или отходы, содержащие ПА6, подвергают процессу обработки, в ходе которого полимерные цепи деполимеризуются с получением исходного мономера ( $\epsilon$ -капролактама), который после очистки обладает тем же качеством, что и исходный мономер, и поэтому может использоваться без каких-либо особых ограничений для производства новых, высококачественных продуктов.

Деполимеризация ПА6 уже много лет является известным химическим процессом, который также применяется в промышленности, например, в процессах, известных как Evergreen (Depolymerization of polyamides, US 5668277, 1997) и Polyamide 2000 (POLYAMIDE 2000-WORLD CONGRESS: The Polyamide Chain Resins, Products, Developments, Technologies, Markets, March 14-15-16, 2000, Zurich, Switzerland).

В известном уровне техники было предложено несколько процессов деполимеризации ПА6, таких как термический гидролиз, аммонолиз, сольволиз и процессы термического разложения в условиях пиролиза в сверхкритических жидкостях. Среди этих процессов, деполимеризация путем термического гидролиза в присутствии или в отсутствие катализатора является одной из наиболее многообещающих альтернатив химической переработке из-за ее возможного применения и реализации в промышленном масштабе.

В общем, гидролитическая деполимеризация включает обработку РА6 в расплавленном состоянии водой в виде пара при температуре в диапазоне 200°C - 450°C и давлении 0,2-20,0 бар с образованием мономера  $\epsilon$ -капролактама. Мономер отделяют в паровой фазе от деполимеризационной смеси (например, отгонкой потоком водяного пара), конденсируют и затем очищают от примесей и нежелательных побочных продуктов реакции.

Примеры процессов гидролитической деполимеризации описаны, например, в патентах США 6,087,494 и 5,294,707.

Известные процессы деполимеризации, как гидролитической, так и другого типа, имеют тот практический недостаток, что они не могут напрямую перерабатывать композиты на основе РА6, которые содержат волокнистые армирующие материалы в больших количествах. Фактически, неорганический волокнистый материал имеет тенденцию накапливаться в реакторе деполимеризации, создавая твердые остатки и загрязнения, которые очень трудно удалить, что требует постоянной остановки установки деполимеризации.

Второй проблемой, влияющей на промышленные процессы деполимеризации РА6, является продолжительность реакции деполимеризации, которая зависит, среди других факторов, от молекулярной массы цепей РА6, подвергающегося деполимеризации. Хотя в данной области техники были изучены многочисленные катализаторы для ускорения реакции деполимеризации и/или ее более быстрого протекания, остается необходимость уменьшения продолжительности стадии деполимеризации, поскольку это повысит производительность процесса производства  $\epsilon$ -капролактама.

Способ восстановления полиамида, особенно РА66 и РА6, из технологических отходов или бывших в употреблении продуктов, содержащих его в смеси с посторонними материалами, такими как волокнистые армирующие материалы, такие как стекловолокно, описан в патенте США 5,430,068. Процесс, описанный в этом патенте, включает: (1) растворение полиамида в безводном полиоле или в алифатической карбоновой кислоте с 2-6 атомами углерода при высокой температуре; (2) отделение посторонних материалов от раствора полиамида; (3) комбинирование раствора полиамида с дополнительным количеством того же растворителя при температуре, достаточно более низкой, чем температура раствора полиамида, чтобы быстро охладить раствор и вызвать осаждение полиамида; (4) восстановление осажденного полиамида. В одном варианте осуществления, растворителем, используемым для растворения РА66 или РА6, является гликоль, такой как этиленгликоль (EG) или пропиленгликоль (PG). Целью процесса является восстановление полиамида в по существу неразложившейся форме, то есть вызывающее минимально возможное снижение его молекулярной массы (контролируемое с помощью анализа относительной вязкости), чтобы его можно было повторно использовать в процессах экструзии или формования.

РА6, восстанавливаемый из композиционного материала с помощью вышеупомянутого процесса, т. е. путем растворения при высокой температуре и

последующего осаждения твердого полиамида всегда и исключительно путем контакта с растворителем гликолем, однако, сам по себе не подходит для проведения процесса деполимеризации с получением  $\epsilon$ -капролактама, особенно путем гидролиза, поскольку обработка растворением в EG или PG при высокой температуре также способствует реакции концевых карбоксильных групп цепей РА6 с самим растворителем и последующим образованием сложноэфирных групп с EG или PG. Наличие этих эстерифицированных групп в РА6 приводит к введению в деполимеризационную смесь немалого количества EG или PG, что отрицательно влияет на выход реакции деполимеризации и качество получаемого  $\epsilon$ -капролактама. Действительно, на стадии деполимеризации, из эстерифицированных концевых групп выделяются EG или PG гликоли, которые, в условиях реакции, образуют легкие побочные продукты, которые испаряются вместе с мономером капролактама. Побочные продукты включают сами гликоли и их производные, такие как эфиры короткоцепочечных органических кислот, гидроксикислоты, лактоны, образующиеся при циклизации указанных гидроксикислот, ненасыщенные кетоны и другие. Эти побочные продукты, которые также могут присутствовать в относительно высоких долях, трудно отделить от капролактама как с помощью химической обработки, так и с помощью различных стадий дистилляции, что существенно влияет на затраты на очистку и конечное качество полученного мономера. Если они присутствуют, эти побочные продукты также мешают процессам полимеризации переработанного  $\epsilon$ -капролактама.

Принимая во внимание вышеупомянутый уровень техники, заявитель обратился к проблеме разработки процесса деполимеризации РА6 для получения мономера  $\epsilon$ -капролактама, который преодолевает недостатки известного уровня техники.

В частности, объектом настоящего изобретения является предложение процесса деполимеризации для получения  $\epsilon$ -капролактама, который применим к композиционному материалу, содержащему РА6, смешанный по меньшей мере с одним волокнистым армирующим материалом, также в значительном количестве.

Дополнительной целью настоящего изобретения является предложение способа производства  $\epsilon$ -капролактама, в котором стадия деполимеризации осуществляется за относительно короткое время и с высоким выходом конверсии РА6, что повышает производительность процесса.

Теперь было обнаружено, что вышеупомянутые и другие цели, которые будут лучше объяснены в последующем описании, могут быть достигнуты путем подвергания композиционного материала предварительной обработке для отделения волокнистого материала (и, возможно, других посторонних материалов), которую проводят в условиях, которые позволяют выделить РА6 в частично деполимеризованной форме и, таким образом, более легко и быстро гидролитически деполимеризовать до  $\epsilon$ -капролактама, что приводит к увеличению общей производительности процесса.

Способ по настоящему изобретению также позволяет использовать композиционные материалы на основе РА6 и армирующих волокон, например, из сектора

конструкционных пластмасс, в процессах химической переработки РА6.

Отделение волокнистого материала достигается путем обработки композиционного материала при нагревании (130-200°C) растворителем, содержащим по меньшей мере один полиол, предпочтительно, гликоль, с получением исходной суспензии, содержащей солюбилизированный РА6 и нерастворимую фракцию, содержащую волокнистый материал, который легко отделяется от раствора РА6. Затем раствор РА6 подвергают контакту с коагулирующей жидкостью на водной основе для получения коагулированного РА6 в частично деполимеризованной форме. Неожиданно было обнаружено, что коагуляция РА6, солюбилизированного в полиоле, водой, а не самим полиолом, как описано в патенте США 5,430,068, ингибирует эстерификацию концевых карбоксильных групп полиамида полиолом, тем самым способствуя образованию  $\epsilon$ -капролактама более высокого качества на последующей стадии завершения деполимеризации гидролизом.

Благодаря удалению волокнистого материала и восстановлению частично деполимеризованного РА6, по существу лишенного эстерифицированных концевых групп, способ по настоящему изобретению позволяет эффективно применять гидролитическую деполимеризацию для химической переработки РА6, содержащегося в композиционных материалах, тем самым делая возможным использование этих материалов, до сих пор выбрасываемых на свалку или подвергавшихся механической переработке, в качестве сырья для производства мономера  $\epsilon$ -капролактама.

Кроме того, поскольку частичная деградация восстановленного РА6 выгодна для последующего завершения деполимеризации до  $\epsilon$ -капролактама, стадии растворения РА6, отделения волокнистого материала и коагуляции солюбилизированного РА6 также можно проводить в присутствии кислорода, в частности, воздуха, что, как известно, при высокой температуре приводит к окислению (и, следовательно, химическому изменению) РА6, что упрощает управление процессом на заводе, так как нет необходимости принимать условия абсолютной инертной атмосферы (где концентрация кислорода ограничена, в наихудшем варианте, до нескольких ч/млн), но только для того, чтобы гарантировать необходимые условия покрытия, чтобы избежать воспламеняющихся или взрывоопасных условий растворителя.

Еще одно преимущество настоящего изобретения заключается в том, что восстановленный волокнистый армирующий материал имеет высокое качество, по существу не содержит полимерных остатков и, следовательно, находится в форме, пригодной для повторного использования в том же или другом производственном процессе, что позволяет экономить сырье и энергию, особенно в случае стеклянных или углеродных волокон, процессы производства которых очень затратны.

Таким образом, согласно первому аспекту, настоящее изобретение относится к способу получения  $\epsilon$ -капролактама путем деполимеризации поликапролактама (РА6), включающему:

а) контакт композиционного материала, содержащего РА6 и по меньшей мере один волокнистый армирующий материал, с растворителем, содержащим по меньшей мере

один полиол, при температуре в диапазоне 130°C - 200°C, чтобы получить раствор, содержащий солюбилизованный РА6 и нерастворимую фракцию, содержащую по меньшей мере, указанный волокнистый армирующий материал;

b) отделение указанной нерастворимой фракции от указанного раствора;

c) объединение указанного раствора с коагуляционной жидкостью, содержащей воду, с получением частично деполимеризованного коагулированного РА6, диспергированного в жидкой фазе;

d) отделение указанного коагулированного РА6 от указанной жидкой фазы;

e) дальнейшую деполимеризацию указанного коагулированного РА6, выделенного на указанной стадии d, путем гидролиза с получением  $\epsilon$ -капролактама.

Композиционный материал, используемый для целей настоящего изобретения, содержит РА6 и по меньшей мере один волокнистый армирующий материал.

Волокнистый армирующий материал содержит неорганические или органические волокна, которые нерастворимы в полиоле, используемом на стадии растворения a, такие как стекловолокно, углеродное волокно, полимерное волокно из полимеров, отличных от РА6, и смеси вышеупомянутых волокон. В одном варианте осуществления, волокнистый армирующий материал содержит по меньшей мере стекловолокна.

Композиционный материал также может включать один или несколько дополнительных материалов, отличных от РА6 и армирующих волокон. Примеры дополнительных материалов, которые могут присутствовать в композиционном материале, включают: красители, поглотители УФ-излучения, наполнители, добавки различных типов (например, антипирены, антистатика, антибактериальные агенты, зародыши кристаллизации и т. д.) и другие загрязнения, возникающие в результате использования продукта или его восстановления (например, добавки, которые накапливаются в материале в результате предыдущих циклов механической переработки).

Предпочтительно, РА6 присутствует в композиционном материале в количестве в диапазоне 50% - 95% массовых от общей массы РА6 и волокнистого армирующего материала, более предпочтительно, в диапазоне 55% - 90% массовых, даже более предпочтительно, в диапазоне 60% - 85% массовых.

Предпочтительно, волокнистый армирующий материал присутствует в композиционном материале в количестве в диапазоне 5% - 50% массовых от общей массы РА6 и волокнистого армирующего материала, более предпочтительно, в диапазоне 10% - 45% массовых, еще более предпочтительно, в диапазоне 15% - 40% массовых.

В общем, композиционный материал включает дополнительные материалы в количестве до 15% массовых от общей массы РА6 и волокнистый армирующий материал, предпочтительно, в количестве до 10% массовых, например, в диапазоне 1% - 5%.

Предпочтительно, композитный материал включает бытовые отходы (продукты с истекшим сроком годности) и/или промышленные отходы (отходы процессов производства композитов).

Композиционный материал можно подавать в процесс по настоящему изобретению



в различных формах и размерах. Предпочтительно, композиционный материал подают фрагментами размером приблизительно 1-3 мм, которые можно получить, например, предварительной обработкой путем резки или измельчения композиционного материала.

Растворитель, используемый для растворения РА6, содержащегося в композиционном материале, содержит по меньшей мере один полиол. Примерами полиолов, которые можно использовать для целей настоящего изобретения, являются этиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, пропиленгликоль, бутиленгликоль и глицерин. Полиолы можно использовать по отдельности или в виде смеси двух или нескольких полиолов.

В предпочтительном варианте осуществления, растворитель содержит или состоит по меньшей мере из одного гликоля, предпочтительно, выбранного из: этиленгликоля, пропиленгликоля и их смесей. В особенно предпочтительной форме, растворителем является этиленгликоль.

Предпочтительно, на стадии а), массовое соотношение композиционного материала и растворителя находится в диапазоне 1:1-1:50, предпочтительно, в диапазоне 1:2-1:25.

На стадии а), композиционный материал контактирует с растворителем для растворения РА6 при температуре в диапазоне 130°C - 230°C, предпочтительно, в диапазоне 150°C - 180°C.

Стадию а) можно провести, например, в реакторе, перемешивая смесь растворителя и композиционного материала до полного растворения РА6.

Обычно стадия растворения длится в диапазоне 0,5-6 часов, более предпочтительно, в диапазоне 2-4 часов.

После растворения РА6, в реакторе присутствует двухфазная смесь, состоящая из раствора, содержащего солубилизованный РА6 (жидкая фаза) и нерастворимой фракции (твердая фаза), содержащей волокнистый армирующий материал и любые другие материалы или вещества (например, небольшие количества полимерных добавок), нерастворимых в растворителе в рабочих условиях стадии а).

Нерастворимую фракцию затем отделяют от раствора РА6 (стадия b), например, путем фильтрации или сливания. Предпочтительно, разделение проводят в горячем виде, например, при температуре в диапазоне 130°C - 200°C, более предпочтительно, при той же температуре, при которой проводилось растворение полимера на стадии а).

Вязкость раствора, содержащего солубилизованный РА6, варьируется в зависимости от температуры и концентрации РА6. Обычно раствор РА6 представляет собой прозрачный слегка вязкий раствор при температуре, при которой осуществляется стадия а). Если оставить его охлаждаться до комнатной температуры, он образует очень вязкую пастообразную массу без разделения фаз на твердую и жидкую.

Волокнистый армирующий материал, отделенный от раствора РА6, можно с успехом промывать, например, тем же растворителем, который используется для солубилизации, для удаления любого связанного с ним остаточного полимера.

На стадии коагуляции с), раствор РА6 объединяют с коагуляционной жидкостью, включая воду, с получением коагулированного и частично деполимеризованного РА6. Для этой цели, например, раствор РА6 может быть налит в контейнер, содержащий коагуляционную жидкость. Предпочтительно, коагуляционную жидкость поддерживают при температуре в диапазоне 50°C - 95°C, более предпочтительно, в диапазоне 80°C - 95°C.

Предпочтительно, на стадии коагуляции с), массовое соотношение между раствором, содержащим солюбилизованный РА6, и коагуляционной жидкостью находится в диапазоне 1:1-1:10, предпочтительно, в диапазоне 1:1-1:5.

Предпочтительно, смесь раствора РА6 с коагуляционной жидкостью охлаждают до комнатной температуры с одновременным постепенным образованием коагулированного полимера РА6, который остается диспергированным в жидкой фазе, содержащей растворитель для солюбилизации и воду. Коагулированный полимер может иметь вид, например, частиц неправильной формы размером приблизительно 1-5 мм.

На стадии d), коагулированный РА6 отделяют от жидкой фазы «растворитель/коагуляционная жидкость», например, путем фильтрации. Предпочтительно, коагулированный РА6 промывают водой для удаления присутствующего остаточного растворителя.

Предпочтительно, в одном варианте осуществления, поток воды, используемый для промывки коагулированного РА6 и также содержащий часть растворителя, собирают вместе с потоком жидкой фазы растворителя/коагуляционной жидкости, образующимся при отделении коагулированного РА6.

В одном варианте осуществления, по меньшей мере часть смеси двух вышеупомянутых потоков возвращают непосредственно на стадию с), где ее используют в качестве коагуляционной жидкости.

В следующем варианте осуществления, по меньшей мере часть или всю смесь этих двух потоков подвергают обработке для отделения растворителя от коагуляционной жидкости (например, воды).

Например, смесь двух вышеупомянутых потоков, содержащая растворитель и коагуляционную жидкость, например гликоль и воду, подвергают процессу разделения путем дистилляции. Выпаренная фаза, содержащая коагуляционную жидкость (воду) и небольшие количества растворителя, может быть повторно использована на стадии коагуляции с), в то время как кубовая жидкая фаза дистилляции, по существу содержащая растворитель, может быть повторно использована на стадии а) для обработки другого композитного материала.

Степень частичной деполимеризации коагулированного РА6 можно оценить путем определения значения относительной вязкости (Относительная вязкость - ISO 307 или ASTM 789).

Количество карбоксильных групп, которые эстерифицируются в результате солюбилизации и коагуляционной обработки РА6, может быть определено с помощью ЯМР анализа, как описано в примерах.

С помощью способа по настоящему изобретению можно получить коагулированный и частично деполимеризованный РАб в конце стадии d), который имеет количество концевых карбоксильных групп, эстерифицированных молекулами растворителя, в частности этиленгликоля, предпочтительно, менее 2,0% массовых по отношению к массе сухого коагулированного РАб.

Коагулированный и частично деполимеризованный РАб, полученный, как описано выше, можно подавать на следующую стадию гидролитической деполимеризации (стадию е) для завершения деполимеризации и получения мономера  $\epsilon$ -капролактама.

Стадию гидролитической деполимеризации можно проводить в соответствии со способами, известными специалисту в данной области техники.

В общем, коагулированный и частично деполимеризованный РАб может быть подвергнут реакции с водой в виде потока пара, предпочтительно, в присутствии кислотного катализатора.

РАб предпочтительно подвергают гидролитической деполимеризации с использованием потока перегретого пара при температуре в диапазоне 200°C - 450°C, например, при давлении 0,2 -20 бар.

Для этой цели, РАб подают, предпочтительно в расплавленном состоянии, например, через экструдер/пре-расплавитель, в реактор деполимеризации. Однако РАб также может быть подан в реактор в форме твердых гранул, например, через бункер и/или дозирующий шнек.

Пар, который перегрет для предотвращения его повторной конденсации внутри реактора, предпочтительно распределяется в расплаве, чтобы поддерживать непрерывное однородное распределение и способствовать капиллярному контакту с расплавом, в то же время обеспечивая его непрерывное перемешивание и гомогенизацию.

Кислотный катализатор может быть одним из известных специалисту в данной области техники, выбранным, например, из неорганических кислот (например, ортофосфорной кислоты и борной кислоты), органических кислот (например, п-толуолсульфоновой кислоты) и солей фосфата аммония.

Мономер  $\epsilon$ -капролактама, образующийся при деполимеризации, отделяют в газовой фазе от деполимеризационной смеси, например, потоком водяного пара, и затем конденсируют.

Например, пары, выходящие из реактора, могут быть направлены в систему конденсации путем прямого контакта с водой, что позволяет разделить два потока: первый поток, по существу состоящий только из пара; второй поток, состоящий из водного раствора, содержащего неочищенный  $\epsilon$ -капролактама (однако уже имеющий высокую чистоту) в концентрации 50% или более.

Конденсированный мономер затем подвергают очистке с использованием способов, известных специалисту в данной области техники, например, экстракцией с растворителем или без растворителя (как описано, например, в US 20190382339), гидрогенизацией, обработкой перманганатом калия и дистилляции для разделения легких

и тяжелых подобных продуктов.

Пример возможного варианта осуществления способа по настоящему изобретению описан ниже со ссылкой на следующий чертеж:

- Фигура 1, схематическое изображение процесса производства  $\epsilon$ -капролактама по настоящему изобретению, где: «РА6 с GF» означает композиционный материал, содержащий полиамид и стекловолокно в качестве армирующего материала; «EG» означает этиленгликоль.

На Фигуре 1, композиционный материал 1 подают на стадию дробления 2 для получения фрагментов небольшого размера, например, 1-3 мм. Измельченный композиционный материал 3 затем подвергают стадии растворения 4 в растворителе EG при температуре 130-200°C, на которой образуется двухфазная смесь 5, содержащая РА6, солюбилизированный в EG, и нерастворимую фракцию в суспензии, содержащую стекловолокна. Растворитель EG, используемый для растворения (поток 37), забирают из хранилища 28.

На следующей стадии фильтрации 6, нерастворимую фракцию 7, содержащую стекловолокна, отделяют от солюбилизированного РА6 8, например, горячей фильтрацией при той же температуре, что и на стадии растворения 4. Стекловолокно нерастворимой фракции 7 затем подвергают стадии промывки 9 с использованием потока рециркулированного гликоля 10 из хранилища 11, и затем извлекают из процесса (поток 12). Гликоль, используемый для промывки, рециркулируют (поток 13) частично в установку коагуляции 15 (поток 13а) и частично в хранилище 11 (поток 13b), куда также подают поток 14 подпиточного гликоля.

Поток солюбилизированного РА6 8 подвергают стадии коагуляции 15 осуществляя его контакт с потоком воды 17. Коагуляция дает гранулы РА6 в частично деполимеризованной форме, диспергированные в жидкой фазе воды и EG (поток 16), которые подают на следующую стадию фильтрации 21. Водный поток 17, используемый для коагуляции, поступает из хранилища воды 18, куда также подают поток воды 19 со стадии конденсации 33 после стадии дистилляции 30 смеси вода/EG и подпиточного потока воды 20.

На стадии фильтрации 21, поток 16 дисперсии гранул РА6 разделяют на поток 22 коагулированных гранул РА6 и поток 23, содержащий смесь воды/EG. Коагулированные гранулы РА6 22 затем подвергают стадии промывки и сушки 24 для получения высушенных гранул 25. Для промывки используют поток воды 26а, который затем частично рециркулируют (поток 35) в хранилище 27, куда также подают смесь вода/EG 23 со стадии фильтрации 21.

Поток 29 смеси воды/EG, содержащийся в хранилище 27, подвергают стадии дистилляции 30, на которой получают поток EG 31 и поток пара 32, который после прохождения стадии конденсации 33, образует поток воды 34, содержащей следы EG, отделенный от цикла и основного потока 19, который направляют в хранилище 18 для повторного использования на стадии коагуляции 15.

Поток EG 31, восстановленный при дистилляции, собирают в хранилище 28, куда также подают поток подпиточного EG 36.

Следующие примеры представлены исключительно с целью иллюстрации настоящего изобретения и не должны рассматриваться как ограничение объема защиты, определенного прилагаемой формулой изобретения.

В примерах, относительную вязкость (RV) измеряют способом ISO 307 (1% в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

### ПРИМЕРЫ

Эталонный пример (сравнительный): прямая гидролитическая деполимеризация композиционного материала (РА6 GF30).

В пилотный реактор, оснащенный нагревательной рубашкой и объемом приблизительно 100 литров, загружают 30 кг гранул коммерческого композиционного материала под названием «РА6 GF30», содержащего 70% массовых РА6 и 30% массовых стекловолокна, в совокупности 21 кг РА6 и 9 кг стекловолокна (относительная вязкость (RV) РА6: 2,7; диаметр волокна: 11 мкм; длина волокна: 4,5 мм; стекло: E-Glass (DIN 1259)).

Композиционный материал подвергают гидролитической деполимеризации в присутствии кислотного катализатора с получением мономера капролактама, работая при атмосферном давлении и температуре в диапазоне 250-300°C.

По мере продолжения деполимеризации, которую фактически не удается провести более чем для 20-30% загружаемого материала, наблюдается постепенное накопление стекловолокон внутри реактора, что приводит к невозможности выгрузки остаточной деполимеризационной смеси через донный клапан. Чтобы восстановить установку, приходится демонтировать реактор и разбивать образовавшуюся твердую массу механическим путем, заменив некоторые засорившиеся детали.

Этот тест показывает, что невозможно деполимеризовать композитный материал, содержащий неорганический волокнистый армирующий материал.

### Пример 1: Проверка растворимости РА6 в этиленгликоле

1000 г этиленгликоля (EG) и 50 г гранул РА6 (соотношение РА6:EG 1:20) загружают в аппарат, оборудованный конденсатором с обратным холодильником, термометром для контроля температуры и системой нагрева. РА6 имеет относительную вязкость RV=2,7, что соответствует полимерным цепям со средней молекулярной массой 19500. Смесь постепенно нагревают при непрерывном перемешивании до приблизительно 135°C, при этом наблюдается полное растворение полимера с образованием прозрачного желтого раствора. Раствор РА6 нагревают до 150°C и выдерживают при этой температуре в течение примерно 1 ч, не наблюдая образования осадка. Затем смеси дают остыть до комнатной температуры, при этом она становится однородной, нефильтруемой пастообразной массой (без разделения твердой и жидкой фаз).

Примеры 2 и 3: Тестирование максимальной солубилизации РА6 в этиленгликоле (EG) при температурах ниже точки кипения EG.

Этиленгликоль имеет температуру кипения 195°C. Для работы оборудования при атмосферном давлении, тестируют концентрации, при которых может быть достигнуто полное растворение полимера при ниже 195°C. С этой целью, следуя тому же процессу, что и в Примере 1, проводят тесты на растворение с использованием количеств РА6 и EG, указанных в Таблице 1. В Таблице 1 также показаны температуры, при которых наблюдается полное растворение РА6 (темп. раств.) и максимальная температура (макс. темп.), при которой раствор выдерживают (1 час) после полного растворения РА6.

Таблица 1

| Пример | РА6<br>(RV 2,7) | EG   | Соотнош<br>ение | Темп.<br>раств. | Макс.<br>темп. | Осаждение  |
|--------|-----------------|------|-----------------|-----------------|----------------|------------|
| №      | г               | г    | EG/РА6          | °С              | °С             |            |
| 1      | 50              | 1000 | 20              | 135             | 170-180        | Нет осадка |
| 2      | 200             | 1000 | 5               | 160             | 170-180        | Нет осадка |
| 3      | 250             | 1000 | 4               | 170             | 180            | Нет осадка |

На основании данных, полученных в Примерах 1-3, растворение РА6 в этиленгликоле при температуре ниже температуры кипения растворителя (195°C) и атмосферном давлении демонстрирует по существу линейную тенденцию.

Растворы РА6 из Примеров 2 и 3 также образуют однородную, нефилтруемую пастообразную массу после охлаждения до комнатной температуры.

Пример 4: Растворение композитного материала РА6 GF30 с высоким соотношением растворитель/полимер

Тест на растворение из Примера 1 для композиционного материала РА6 GF30 повторяют в условиях, показанных в Таблице 2.

Таблица 2

| Пример | РА6<br>GF3 | РА6 | GF | EG   | Соотно<br>шение<br>EG/РА6<br>30GF | Соотно<br>шение<br>EG/РА6 | Темп.<br>раств. | Т<br>тах    | Время<br>при Т<br>тах |
|--------|------------|-----|----|------|-----------------------------------|---------------------------|-----------------|-------------|-----------------------|
| №      | г          | г   | г  | г    |                                   |                           | °С              | °С          | минуты                |
| 4      | 50         | 35  | 15 | 1000 | 20                                | 28,5                      | 150             | 170-<br>180 | 120                   |

В конце теста получают суспензию белого твердого вещества в желтоватом растворе. Суспензию фильтруют на фильтре, поддерживаемым при 170°C, и затем проводят операции, описанные ниже:

- Оставшееся на фильтре белое твердое вещество промывают 50 г горячего этиленгликоля (температура 150-170°C), и затем небольшими количествами Н<sub>2</sub>О с получением рыхлого на вид твердого вещества, которое затем сушат при 70°C.
- Прозрачный раствор, полученный фильтрованием при 170°C (фильтрат), в

количестве 1035 г, смешанный с 50 г воды, используемой для промывки твердого вещества (всего 1085 г), выливают в 4000 г H<sub>2</sub>O при температуре 90°C при перемешивании, с получением смеси с коагулированным РА6, суспендированным в жидкой фазе.

Массовое соотношение H<sub>2</sub>O к раствору РА6 в EG составляет 4000:1085=3,7; соотношение H<sub>2</sub>O:РА6 составляет 4000:35=114; соотношение H<sub>2</sub>O:EG составляет 4000:1050=3,8.

Смесь, содержащую коагулированный РА6, фильтруют при комнатной температуре с получением желтоватого твердого вещества, которое затем промывают небольшим количеством воды для удаления остатков гликоля на поверхности. После сушки, твердое вещество подвергают аналитическим определениям, указанным в Таблице 3.

Таблица 3: Пример 4

| Вкус-запах  | Результаты  | Примечания                           |
|---|-------------|--------------------------------------|
| FTIR  | Полимер РА6 |                                      |
| Зола  | Отсутствует |                                      |
| Вязкость RV при 1% в H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1,8         | RV РА6 композита РА6 GF30=2,7        |
| Аминовые группы NH <sub>2</sub> , мэкв/кг           | 13,8        | Исходные NH <sub>2</sub> =35 мэкв/кг |
| Карбоксильные группы COOH, мэкв/кг                  | 34,6        | Исходные COOH=50 мэкв/кг             |

Количество аминовых и карбоксильных групп в полимере определяют потенциометрическим титрованием.

Данные в Таблице 3 показывают, что полимер РА6, полностью отделившийся от стекловолокна, подвергся частичной деполимеризации полимерных цепей (значение RV снизилось с 2,7 до 1,8). Частичная деполимеризация способствует последующему химическому восстановлению мономера ε-капролактама. Действительно, средняя длина цепи полимера, имеющего RV 2,7, соответствует примерно 19500/113=170 единицам, тогда как длина цепи коагулированного полимера, имеющего RV 1,8, соответствует примерно 9200/113=80 (соотношение между средней молекулярной массой и коэффициентом RV составляет Mw=11500 (RV-1), молекулярная масса повторяющейся единицы РА6 составляет 113).

Примеры 5 и 6: растворение РА6 GF30 при пониженном соотношении растворитель/полимер

Процесс из Примера 4 повторяют, увеличивая количество обработанного композиционного материала, используя те же объемы EG и коагуляционной воды.

Композиция смеси и принятые в тестах условия растворения приведены в Таблице 4.

Примеры 5 и 6 различаются временем, в течение которого раствор РА6 выдерживают при максимальной температуре растворения (2 часа для примера 5; 4 часа

для примера б), чтобы проверить возможное влияние этих рабочих условий на степень эстерификации концевых групп РА6 с EG при прочих равных условиях.

Таблица 4

| Пример | РА6<br>30 GF | РА6 | GF | EG   | Соотно<br>шение<br>EG/РА6<br>30GF | Соотно<br>шение<br>EG/РА6 | Темп.<br>раств. | T max       | Время<br>при T<br>max |
|--------|--------------|-----|----|------|-----------------------------------|---------------------------|-----------------|-------------|-----------------------|
| №      | г            | г   | г  | г    |                                   |                           | °С              | °С          | минут<br>ы            |
| 5      | 250          | 175 | 75 | 1000 | 4                                 | 5,7                       | 170             | 170-<br>180 | 120                   |
| 6      | 250          | 175 | 75 | 1000 | 4                                 | 5,7                       | 170             | 170-<br>180 | 240                   |

В конце теста получают суспензию белого твердого вещества в желтоватом растворе. Суспензию фильтруют в фильтре, поддерживаемом при температуре 180°С, и затем проводят операции, описанные ниже:

- Белое твердое вещество, оставшееся на фильтре, промывают 50 г горячего этиленгликоля, и затем небольшими количествами H<sub>2</sub>O с получением рыхлого на вид твердого вещества, которое затем сушат при 70°С;

- Прозрачный раствор, полученный фильтрованием при 180°С (фильтрат), в количестве 1175 г, смешанный с 50 г воды, используемой для промывки твердого вещества (всего 1225 г), выливают в 4000 г H<sub>2</sub>O при температуре 90°С при перемешивании, в результате чего образуется смесь с коагулированным РА6, суспендированным в жидкой фазе.

Массовое отношение H<sub>2</sub>O и раствора РА6 в EG составляет 4000:1225=3,3; соотношение H<sub>2</sub>O:РА6 составляет 4000:155=22,8; соотношение H<sub>2</sub>O:EG составляет 4000:1050=3,8.

Смесь, содержащую коагулированный РА6, фильтруют при комнатной температуре с получением желтоватого твердого вещества, которое затем промывают небольшим количеством воды для полного удаления гликоля, оставшегося на поверхности. После сушки, твердое вещество подвергают аналитическим определениям, указанным в Таблице 4.1 для Примера 5 и 4.2 для Примера 6.

Таблица 4.1: Пример 5

| Вкус-запах  | Результаты  | Примечания                    |
|---|-------------|-------------------------------|
| FTIR  | Полимер РА6 |                               |
| Зола  | Отсутствует |                               |
| Вязкость RV при 1% в H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1,58        | RV РА6 композита РА6 GF30=2,7 |



|   |      |                                      |
|---|------|--------------------------------------|
| Аминовые группы NH <sub>2</sub> , мэкв/кг | 57,5 | Исходные NH <sub>2</sub> =35 мэкв/кг |
| Карбоксильные группы COOH, мэкв/кг        | 47,6 | Исходные COOH=50 мэкв/кг             |

Даже при значительно более высоких концентрациях композиционного материала PA6-30GF в EG, чем в Примере 4, можно отделить полимер PA6 от композиционного материала и восстановить PA6 в частично деполимеризованной форме (RV=1,58). Средняя длина цепи полимера изменяется от значения  $19500/113=170$  единиц исходного полимера, имеющего RV=2,7, до приблизительно  $6670/113=60$  единиц восстановленного полимера, имеющего RV=1,58.

Таблица 4.2: Пример 6

| Вкус-запах  | Результаты  | Примечания                           |
|---|-------------|--------------------------------------|
| FTIR  | Полимер PA6 |                                      |
| Зола  | Отсутствует |                                      |
| Вязкость RV при 1% в H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1,62        | RV PA6 композита PA6 GF30=2,7        |
| Аминовые группы NH <sub>2</sub> , мэкв/кг           | 73,15       | Исходные NH <sub>2</sub> =35 мэкв/кг |
| Карбоксильные группы COOH, мэкв/кг                  | 52,7        | Исходные COOH=50 мэкв/кг             |

Также в Примере 6, опять же при значительно более высоких концентрациях композиционного материала PA6 30GF в EG, чем в Примере 4, можно отделить полимер PA6 от композиционного материала и восстановить PA6 в частично деполимеризованной форме (RV=1,62). Увеличение времени до достижения максимальной температуры растворения не вызывает эстерификации концевых групп. В этом случае, средняя длина цепи полимера изменяется от значения  $19500/113=170$  единиц исходного полимера, имеющего RV=2,7, до приблизительно  $7130/113=63$  единицы восстановленного полимера, имеющего RV=1,62.

Пример 7: растворение «PA6 GF20» (PA6 с другими 20% массовых стекловолокна)

Процесс из примеров 5 и 6 повторяют с использованием композиционного материала «PA6 GF20» (80% массовых PA6, 20% массовых стекловолокна).

Композиция смеси и условия растворения, принятые в тесте, приведены в Таблице 5.

Таблица 5

| Пример | PA6<br>20 GF | PA6 | GF | EG   | Соотношение<br>EG/PA6<br>20GF | Соотношение<br>EG/PA6 | Темп.<br>раств. | T<br>max | Время<br>при T<br>max |
|--------|--------------|-----|----|------|-------------------------------|-----------------------|-----------------|----------|-----------------------|
| №      | г            | г   | г  | г    |                               |                       | °C              | °C       | минуты                |
| 7      | 250          | 200 | 50 | 1000 | 4                             | 5                     | 170             | 170-     | 120                   |

|  |  |  |  |  |  |  |  |     |  |
|--|--|--|--|--|--|--|--|-----|--|
|  |  |  |  |  |  |  |  | 180 |  |
|--|--|--|--|--|--|--|--|-----|--|

В конце теста получают суспензию белого твердого вещества в желтоватом растворе. Суспензию фильтруют и отделенное коагулированное твердое вещество промывают, как описано в Примере 5. После сушки, твердое вещество подвергают аналитическим определениям, указанным в Таблице 6.

Этот пример показывает, что даже при других концентрациях стекловолокна можно отделить полимер РА6 от композиционного материала и восстановить РА6 в частично деполимеризованной форме ( $RV=1,61$ ). Средняя длина цепи полимера изменяется от значения  $19500/113=170$  единиц исходного полимера, имеющего  $RV=2,7$ , до примерно  $7015/113=62$  единиц восстановленного полимера, имеющего  $RV=1,61$ .

Таблица 6: Пример 7

| Вкус-запах                            | Результаты  | Примечания                    |
|---------------------------------------|-------------|-------------------------------|
| FTIR                                  | Полимер РА6 |                               |
| Зола                                  | Отсутствует |                               |
| Вязкость RV при 1% в $H_2SO_4$        | 1,61        | RV РА6 композита РА6 GF30=2,7 |
| Аминовые группы $NH_2$ , мэкв/кг      | 76,7        | Исходные $NH_2=35$ мэкв/кг    |
| Карбоксильные группы $COOH$ , мэкв/кг | 53,2        | Исходные $COOH=50$ мэкв/кг    |

Пример 8: растворение РА6 GF30 с уменьшением соотношения растворитель/полимер

Процесс из Примеров 5 и 6 повторяют с использованием композиционного материала «РА6 GF30» (30% массовых стекловолокон).

Композиция смеси и условия растворения, принятые в тестах, приведены в Таблице 7. В частности, в этом примере, количество используемого гликоля уменьшено по сравнению с композитом РА6 GF30.

Таблица 7

| Пример | РА6<br>30 GF | РА6 | GF | EG  | Соотношение<br>EG/РА6<br>30GF | Соотношение<br>EG/РА6 | Темп.<br>раств. | T max       | Время<br>при T<br>max |
|--------|--------------|-----|----|-----|-------------------------------|-----------------------|-----------------|-------------|-----------------------|
| №      | г            | г   | г  | г   |                               |                       | °C              | °C          | минуты                |
| 8      | 250          | 175 | 75 | 750 | 3                             | 4,3                   | 170             | 170-<br>180 | 80                    |

После растворения, полученный раствор подвергают процессу коагуляции, фильтрации и промывки, описанному в Примере 5. После сушки, твердое вещество подвергают аналитическим определениям, приведенным в Таблице 8.

Этот пример показывает, что даже при меньшем количестве гликоля можно

отделить полимер РА6 от композиционного материала и восстановить РА6 в частично деполимеризованной форме ( $RV=1,95$ ).

Средняя длина цепи полимера изменяется от значения  $19500/113=170$  единиц исходного полимера, имеющего  $RV=2,7$ , до примерно  $10925/113=97$  единиц восстановленного полимера, имеющего  $RV=1,95$ .

Таблица 8: Пример 8

| Вкус-запах                            | Результаты  | Примечания                    |
|---------------------------------------|-------------|-------------------------------|
| FTIR                                  | Полимер РА6 |                               |
| Зола                                  | Отсутствует |                               |
| Вязкость RV при 1% в $H_2SO_4$        | 1,95        | RV РА6 композита РА6 GF30=2,7 |
| Аминовые группы $NH_2$ , мэкв/кг      | 43,8        | Исходные $NH_2=35$ мэкв/кг    |
| Карбоксильные группы $COOH$ , мэкв/кг | 29,1        | Исходные $COOH=50$ мэкв/кг    |

Пример 9: пригодность РА6, выделенного из композиционного материала, для деполимеризации до  $\epsilon$ -капролактама.

Пригодность РА6, восстановленного из композиционного материала, для деполимеризации до мономера  $\epsilon$ -капролактама изучают ЯМР спектроскопией. Для целей настоящего изобретения, РА6 считается подходящим для гидролитической деполимеризации, если соблюдаются условия в Таблице 9.

Таблица 9

| Параметр                    | Максимально допустимый предел процесса деполимеризации |
|-----------------------------|--|
| Содержание РА6              | $\geq 90\%$  |
| Неорганические вещества     | 3% max   |
| Другие полимеры             | 6% max   |
| Прочие неопасные вещества*  | 1% max   |
| Галогенированные соединения | $< 50$ ч/млн   |

\* Добавки, присутствующие в восстановленном полимере (например, термостабилизаторы, антиоксиданты, красители и т. д.)

Подача на гидролитическую деполимеризацию РА6, который не отвечает одному или нескольким требованиям в Таблице 9, может повлиять на активность катализатора или качество полученного  $\epsilon$ -капролактама (например, наличие нежелательных побочных продуктов, образование коррозионно-активных неорганических кислот, и т. д.)

Коагулированные гранулы РА6 из примеров 4 ( $RV=1,8$ ), 5 ( $RV=1,58$ ) и 6 ( $RV=1,62$ ), после разделения, промывания и сушки, анализируют 1D и 2D ЯМР спектроскопией (1H и 13C). С этой целью, 51 мг РА6 из примера 4, 54 мг РА6 из примера 5 и 52 мг из примера 6 каждый растворяют в 600 мл дейтерированного трифторэтанола ( $CF_3CD_2OD$ ) после

нагревания в течение нескольких минут. Из спектров ЯМР трех приготовленных таким образом образцов определяют параметры, показанные в Таблице 10.

Таблица 10

|          | Этиленгликоль | РА6    | РА6 с концами,<br>эстерифицированным<br>и гликолем | Всего |
|----------|---------------|--------|--|-------|
| Пример 4 | 0,6%          | >98,9% | <0,5%  | 100%  |
| Пример 5 | 0,3%          | 98,3%  | 1,4%   | 100%  |
| Пример 6 | 0,1%          | 97,9   | 2,0%   | 100%  |

Данные в Таблице 10 подтверждают пригодность РА6, восстановленного из композиционного материала, для гидролитической деполимеризации; можно видеть, что полезное содержание РА6 значительно превышает предел спецификации, установленный на уровне 90%.

Пример 10: деполимеризация РА6, выделенного из композиционного материала

С целью восстановления полимера РА6, отделенного от стекловолокна для целей тестирования деполимеризации, процесс, описанный в Примере 4, повторяют на образце композиционного материала РА6 30GF, используя 50-литровый реактор, оснащенный конденсатором с обратным холодильником, термометром для контроля температуры и система нагрева с масляной баней. В реактор загружают 20 кг этиленгликоля (EG) и 5 кг гранул РА6 30ФВ, всего 25 кг.

Смесь постепенно нагревают при непрерывном перемешивании примерно до 170-180°C, где наблюдается полное растворение полимера, и затем выдерживают при этой температуре в течение приблизительно 2 ч. Из донного клапана, суспензия, которую все время поддерживают теплой, непосредственно просачивается через пилотный фильтр (типа Nutsche) под небольшим вакуумом, и затем перетекает в 120-литровый мобильный реактор, оснащенный воздушной мешалкой, в котором 80 литров деминерализованной воды комнатной температуры присутствует в качестве коагуляционной жидкости. РА6 сливают из реактора таким образом, чтобы стекловолокно внутри фильтрующей системы оставалось влажным на поверхности с помощью легкого слоя раствора РА6 в гликоле.

Коагулированное твердое вещество в виде гранул неправильной формы желтоватого цвета отфильтровывают, промывают через фильтр водой и, после выгрузки, сушат в печи при 70°C под небольшим вакуумом до содержания влаги менее 0,5% массовых.

Получают приблизительно 3,0 кг РА6 с RV 1,6, что также наблюдается в тестах в Примерах 4, 5 и 6. В частности, в высушенном РА6, зола по существу отсутствует, что подтверждает отсутствие остаточного стекловолокна.

Описанную выше предварительную обработку для отделения стекловолокна повторяют с четырьмя аликвотами РА6 GF30 до тех пор, пока не соберут 12,34 кг высушенного РА6.

Восстановленный таким образом полимер РА6, не содержащий стекловолкна, загружают в пилотный реактор (объемом приблизительно 50 литров), изготовленный из кислотостойкого сплава, аналогичного сплаву Эталонного примера, оборудованный нагревательной рубашкой и системой подачи перегретого пара.

Материал подвергают гидролитической деполимеризации в присутствии кислотного катализатора с получением мономера капролактама, работая при атмосферном давлении и температуре в диапазоне 250-300°C.

Полимер РА6 подают в реактор непосредственно в форме твердых гранул через систему бункера и/или дозирующего шнека. Затем в реактор также подают кислотный катализатор и пар, перегретый выше 300°C. Пары, выходящие из реактора, подают в систему конденсации путем прямого контакта с водой, разделяя первую фракцию, содержащую только пар, и вторую фракцию, содержащую водный раствор неочищенного ε-капролактама (концентрация приблизительно 50% массовых). Раствор неочищенного ε-капролактама затем подвергают обычному процессу очистки с получением конечного продукта, соответствующего коммерческим спецификациям (с точки зрения кислотности, щелочности, летучих оснований, АРНА, оптической плотности и перманганатного индекса).

Во время деполимеризации не наблюдается явление засорения, как описано в сравнительном примере, и скорость процесса деполимеризации выше, чем скорость, наблюдаемая для деполимеризации отходов РА6, в которых полимер сохраняет RV 2,7, например, как восстановленный после разделения ковра.

В Таблице 11 ниже показаны данные деполимеризации, выполненной на коагулированном РА6 из примера 10, по сравнению с эталонным материалом, состоящим из отходов бывших в употреблении ковров, имеющим следующий состав: 90% массовых РА6 (RV=2,7), 10% массовых других материалов (в основном полипропилена, полиэтилентерефталата, клеев и добавок).

Таблица 11

|   |    | РА6 из отходов ковра<br>(90% массовых РА6,<br>RV 2,7) | РА6 коагулированный Пр.<br>10 (98% массовых РА6,<br>RV 1,6) |
|---|----|---|---|
| Количество загружено  | Кг | 12 (эквивалент 10,8 кг<br>РА6)                        | 12,34, (эквивалент 12,2 кг<br>РА6)                          |
| Раствор неочищенного<br>капролактама                        | Кг | 18,5  | 20,8  |
| Концентрация РА6 в<br>растворе неочищенного<br>капролактама | %  | 50,2%   | 55,3%   |
| Всего неочищенного  | Кг | 9,3   | 11,5  |

|   |    |       |       |
|---|----|-------|-------|
| капролактама  |    |       |       |
| Выход восстановления капролактама при деполимеризации |    | 86,1% | 93,2% |
| Остаточный шлам                                       | Кг | 3,3   | 1,6   |

Коагулированный РА6, полученный после отделения стекловолокна, оказался прекрасно деполимеризуемым, как и лучшие отходы РА6, полученные при отделении полиамида от ковров, но с более высокими выходами и концентрациями конечного раствора в тех же условиях экспериментальных тестов.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения  $\epsilon$ -капролактама деполимеризацией поликапролактама (РА6), который включает:

а) контакт композиционного материала, содержащего РА6 и по меньшей мере один волокнистый армирующий материал, с растворителем, содержащим по меньшей мере один полиол, при температуре в диапазоне 130°C- 200°C, чтобы получить раствор, содержащий солубилизованный РА6 и нерастворимую фракцию, содержащую по меньшей мере, указанный волокнистый армирующий материал;

б) отделение указанной нерастворимой фракции от указанного раствора;

с) объединение указанного раствора с коагуляционной жидкостью, содержащей воду, с получением частично деполимеризованного коагулированного РА6, диспергированного в жидкой фазе;

д) отделение указанного коагулированного РА6 от указанной жидкой фазы;

е) дальнейшую деполимеризацию указанного коагулированного РА6, выделенного на указанной стадии д), путем гидролиза с получением  $\epsilon$ -капролактама.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанная коагуляционная жидкость имеет температуру в диапазоне 50°C - 95°C, предпочтительно, в диапазоне 80°C - 95°C.

3. Способ по любому одному из пп.1-2, отличающийся тем, что указанный РА6 присутствует в композиционном материале в количестве в диапазоне 50% - 95% массовых по отношению к общей массе РА6 и волокнистого армирующего материала, более предпочтительно, в диапазоне 55% - 90% массовых, еще более предпочтительно, в диапазоне 60% - 85% массовых.

4. Способ по любому одному из пп.1-3, отличающийся тем, что указанный волокнистый армирующий материал присутствует в композиционном материале в количестве в диапазоне 5%- 50% массовых по отношению к общей массе РА6 и волокнистого армирующего материала, более предпочтительно, в диапазоне 10% - 45% массовых, еще более предпочтительно, в диапазоне 15% - 40% массовых.

5. Способ по любому одному из пп.1-4, отличающийся тем, что указанный растворитель содержит по меньшей мере один гликоль.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что указанный растворитель выбирают из этиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, пропиленгликоля, бутиленгликоля и их смесей.

7. Способ по любому одному из пп.1-6, отличающийся тем, что указанную стадию солубилизации а) проводят при температуре в диапазоне 150-170°C.

8. Способ по любому одному из пп.1-7, отличающийся тем, что на стадии а), массовое соотношение между указанным композиционным материалом и указанным растворителем находится в диапазоне от 1:1 до 1:50, предпочтительно, в диапазоне от 1:2 до 1:25.

9. Способ по любому одному из пп.1-8, отличающийся тем, что массовое соотношение между указанным раствором, содержащим указанный солубилизованный

РАб, и указанной коагуляционной жидкостью находится в диапазоне от 1:1 до 1:10, предпочтительно, в диапазоне от 1:1 до 1:5.

10. Способ по любому одному из пп.1-9, отличающийся тем, что указанную деполимеризацию путем гидролиза проводят в присутствии по меньшей мере одного кислотного катализатора.



ФИГ.1

