



(51) МПК
C07C 233/65 (2006.01)
C07C 231/02 (2006.01)
C07C 231/10 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2009145869/04, 10.12.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 10.12.2009

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 10.12.2009

(45) Опубликовано: 27.07.2011 Бюл. № 21

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: SU 182133 А, 25.05.1966. GB 829251 А, 02.03.1960. Ken-ichi Watanabe " Studies on organic catalytic reactions. II. The hydration of nitriles to amides with nickel catalysts", BULL. CHEM. SOC. JAPAN, 1964 vol.37 №9 с.1325-1329. ВАЛИТОВ Р.Б. и др. Твердофазный синтез феноксиуксусной кислоты в условиях механо-химической активации. Башкирский (см. прод.)

Адрес для переписки:

453110, Республика Башкортостан, г. Стерлитамак, ул. Техническая, 32, ОАО "Каустик", ОНТИ ИР, Д.Х. Переверзевой

(72) Автор(ы):

Ан Ен Док (RU),
 Афанасьев Федор Игнатьевич (RU),
 Фаткуллин Раиль Наильевич (RU),
 Минниханова Эльвира Алексеевна (RU),
 Асфандияров Радик Нурфаезович (RU),
 Ихсанов Валерий Альбертович (RU),
 Викторов Геннадий Алексеевич (RU),
 Япрынцева Ольга Альбертовна (RU),
 Ахмадеева Гузель Имамутдиновна (RU),
 Маннапова Ризид Валиевна (RU),
 Скачков Александр Семенович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Открытое акционерное общество "Каустик"
 (ОАО "Каустик") (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИАМИДА ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

(57) Реферат:

Изобретение относится к новому способу получения диамида терефталевой кислоты, находящей применение в производстве полимеров, который заключается во взаимодействии терефталевой кислоты и мочевины при их стехиометрическом соотношении, причем взаимодействие исходных реагентов осуществляют в твердой фазе при интенсивном перемешивании и одновременном растирании, при температуре 180-240°C и давлении, создаваемом продуктами разложения мочевины, равном 5-15 кг/см², в течение

времени, определяемого с момента начала реакции взаимодействия, а именно с момента достижения заданных значений температуры и давления до момента самопроизвольного падения давления реакции, с последующим выдерживанием реакционной смеси в течение 1-3 часов. Технический результат заключается в возможности осуществления простого одностадийного способа без использования агрессивных реагентов, характеризующегося достижением высокого выхода диамида высокого качества и отсутствием дополнительных отходов.

(56) (продолжение):

Химический журнал, 2008 т.15, № 1, с.11-13. Оганикум. Практикум по органической химии, т. II, пер. с нем. М.-Мир, 1979.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** (11) **2 425 026** (13) **C1**

(51) Int. Cl.
C07C 233/65 (2006.01)
C07C 231/02 (2006.01)
C07C 231/10 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2009145869/04, 10.12.2009**

(24) Effective date for property rights:
10.12.2009

Priority:

(22) Date of filing: **10.12.2009**

(45) Date of publication: **27.07.2011 Bull. 21**

Mail address:

**453110, Respublika Bashkortostan, g. Sterlitamak,
ul. Tekhnicheskaja, 32, OAO "Kaustik", ONTi IR,
D.Kh. Pereverzevoj**

(72) Inventor(s):

**An En Dok (RU),
Afanas'ev Fedor Ignat'evich (RU),
Fatkullin Rail' Nail'evich (RU),
Minnikhanova Ehl'vira Alekseevna (RU),
Asfandijarov Radik Nurfaezovich (RU),
Ikhsanov Valerij Al'bertovich (RU),
Viktorov Gennadij Alekseevich (RU),
Japryntseva Ol'ga Al'bertovna (RU),
Akhmadeeva Guzel' Imamutdinovna (RU),
Mannapova Rizida Valievna (RU),
Skachkov Aleksandr Semenovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Otkrytoe aktsionernoe obshchestvo "Kaustik"
(OAO "Kaustik") (RU)**

(54) **METHOD OF PRODUCING TEREPHTHALIC ACID DIAMIDE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a novel method of producing terephthalic acid diamide, which can be used in synthesis of polymers, involving reaction of terephthalic acid and urea in stoichiometric ratio, wherein reaction of initial reagents is carried out in solid phase with thorough mixing and simultaneous grinding, at temperature 180-240°C and pressure created by urea decomposition products equal to 5-15 kg/cm² for a

time defined from the beginning of the reaction, specifically from the moment given temperature and pressure values are achieved to the moment of spontaneous fall of the reaction pressure, and then holding the reaction mixture for 1-3 hours.

EFFECT: simple, single-step method without use of aggressive reagents, characterised by high output of high-quality diamide and no formation of additional wastes.

1 cl, 7 ex

RU 2 4 2 5 0 2 6 C 1

RU 2 4 2 5 0 2 6 C 1

Изобретение относится к области получения диамидов дикарбоновых кислот, находящихся применение в производстве полимеров, а именно к способу получения диамида терефталевой кислоты.

5 Известен способ получения амидов жирного и жирно-ароматического рядов, заключающийся во взаимодействии кислоты с цианоамидом в растворе ортоксилота при 130-140°C или в отсутствие растворителя при 200°C. Выход амидов 70-80%.
Продукт реакции выделяется двойной перекристаллизацией из хлороформа и метанола. Способ позволяет получать амиды в широком диапазоне кислот, в том
10 числе при взаимодействии с галоидзамещенными кислотами [АС СССР №141150].

Недостатком известного способа является сложность выделения амида, невысокий выход целевого продукта.

15 Известен способ получения амидов карбоновых кислот, заключающийся в нагревании карбоновых кислот с сульфамидом при температуре 110-120°C в среде пиридина. Недостатком способа является использование дефицитного сырья и токсичного растворителя [аналог АС СССР №182133].

Известен способ получения амидов нагреванием карбоновых кислот с сульфаминовой кислотой при 50-100°C в присутствии олеума (2-40% SO₃). Амид
20 карбоновой кислоты выделяют разбавлением реакционной массы водой [АС СССР №182133]. Недостатком известного способа является относительно невысокий выход амида, необходимость в дополнительных стадиях очистки амида от побочных продуктов синтеза.

25 В промышленности амиды синтезируют взаимодействием кислот или чаще их хлорангидридов, эфиров с NH₃ (аммонолиз) либо амином (аминолиз). Еще один промышленный способ - неполный гидролиз нитрилов в присутствии H₂SO₄ или меди [«Амиды карбоновых кислот»: Бюлер К., Пирсон Д., Органические синтезы, пер. с
англ., ч.2, М., 1973, с.384-430; Органикум, пер. с нем., т.2, М., 1979, с.84-99; Общая
30 органическая химия, пер. с англ., т.4, М., 1983, с.388-536; Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v.2, N.Y.-[a.o.], 1978, p.252-59. Н.К. Садовая], или в присутствии никелевых катализаторов [Kenichf Watanabe, Bull. Chem. Soc. Japan 37 (9) 1325-9 (1946); vgl. С.А. Vol.62 (1965) 2735; Патент GB №829251].

35 Наиболее близким к заявляемому изобретению по технической сущности и достигаемому результату является способ получения диамидов дикарбоновых кислот, по которому взаимодействие дикарбоновой кислоты с мочевиной ведут в среде хлорсульфоновой кислоты или олеума с содержанием 10-65 вес.% SO₃ [SU №638253].
При высоком выходе (до 100%) диамида существенным недостатком способа является
40 использование агрессивных реагентов и большое количество отходов в виде низко концентрированных водных растворов кислот.

Задачей заявляемого изобретения является разработка простого одностадийного способа получения диамида терефталевой кислоты.

45 Технический результат при использовании изобретения выражается в возможности достижения высокого выхода диамида при его высоком качестве без использования агрессивных реагентов и в исключении дополнительных отходов.

Вышеуказанный технический результат достигается способом получения диамида терефталевой кислоты взаимодействием терефталевой кислоты и мочевины при их
50 стехиометрическом соотношении, особенность которого заключается в том, что взаимодействие исходных реагентов осуществляют в твердой фазе при интенсивном перемешивании и одновременном растирании при нагревании до температуры 180-240°C и давлении, создаваемом продуктами разложения мочевины, равном 5-15 кг/см²,

в течение времени, определяемого с момента начала реакции взаимодействия, а именно с момента достижения заданных значений температуры и давления до момента самопроизвольного падения давления реакции, с последующим выдерживанием реакционной смеси в течение 1-3 часов.

При нагревании до 150°C и выше мочевины последовательно превращается в NH_4NCO , NH_3 , CO_2 , биурет, циануровую кислоту [И.Л.Кнунянц, Химическая энциклопедия, том 3]. Продукты разложения содержат необходимый для синтеза аммиака, также вещества, способные связывать образующуюся воду с образованием углекислого газа.

Способ подтверждается следующими примерами.

Пример 1 (при мольном соотношении ТФК и мочевины, равном 1:2)

Реактор синтеза диамида терефталевой кислоты представляет собой горизонтальный цилиндрический аппарат емкостью 5 л. Реактор изготовлен из нержавеющей стали, снабжен мешалкой и рубашкой теплообмена. Кроме того, циркуляционный контур теплоносителя включает теплообменник для охлаждения теплоносителя. Мешалка обеспечивает перемешивание исходных реагентов с одновременным их растиранием.

В реактор синтеза диамида ТФК загружают 500 г ТФК и 364 г мочевины. Включают нагрев и мешалку. При температуре 150°C происходит плавление и разложение мочевины с выделением в зону реакции газа, вследствие чего в реакторе происходит увеличение давления. При достижении температуры 180°C давление увеличивается до 5 кг/см². Увеличение давления выше заданного значения предотвращают стравливанием газовой фазы. Процесс продолжают до окончания реакции, о чем судят по самопроизвольному падению давления. Время синтеза при заданных значениях температуры и давления составило 2 ч. По окончании реакции производят выдержку при работающей мешалке в течение 2 часов. После полного охлаждения реактор открывают, и полученный диамид выгружают. Диамид терефталевой кислоты получают в виде порошка. Диамид промывают теплой водой - для отмывки от побочных продуктов. Выход продукта 70%, с чистотой 93%.

Пример 2

В условиях примера 1 температуру в реакторе повышают до 220°C. При этом давление в реакторе, за счет выделяющихся в результате разложения мочевины газов, увеличивается до 10 кг/см². При заданных параметрах давления и температуры, процесс продолжают в течение 1,5 часа. При увеличении давления выше заданного значения производят стравливание газовой фазы. По окончании реакции, о чем судят по падению давления, проводят выдержку при работающей мешалке в течение 3 часов. После полного охлаждения реактор открывают, полученный диамид в виде порошка выгружают. Промывают теплой водой, для отмывки от побочных продуктов. Выход продукта 99%, с чистотой 98%.

Пример 3

В условиях примера 1 температуру в реакторе повышают до 230°C, при этом давление увеличивается до 12 кг/см². Процесс продолжают в течение одного часа. При увеличении давления выше 12 кг/см³ производят стравливание газовой фазы. По окончании реакции, о чем судят по самопроизвольному падению давления, производят выдержку при работающей мешалке в течение 3 часов. После полного охлаждения реактор открывают, полученный диамид в виде порошка выгружают. Промывают теплой водой, для отмывки от побочных продуктов. Выход продукта составляет 90%, с чистотой 95%.

Пример 4.

В условиях примера 1 синтез диамида терефталевой кислоты проводят при температуре 240°C. Давление - 15 кг/см². Процесс продолжают в течение одного часа. При увеличении давления выше 15 кг/см³ производят стравливание газовой фазы. По окончании реакции, о чем судят по падению давления, производят выдержку при работающей мешалке в течение 3 часов. Промывают теплой водой, для отмывки от побочных продуктов. Выход продукта 80%, с чистотой 95%.

Пример 5.

В реактор синтеза диамида ТФК загружается 500 г ТФК и 364 г мочевины. Включают перемешивание и нагрев. При достижении температуры 220°C давление увеличивается до 10 кг/см². При заданных значениях давления и температуры процесс продолжают в течение 1,5 часов. При увеличении давления выше 10 кг/см³ производят стравливание газовой фазы. По окончании реакции, о чем судят по падению давления, производят выдержку при работающей мешалке в течение 3 часов. После полного охлаждения реактор открывают, полученный диамид в виде порошка выгружают. Промывают теплой водой, для отмывки от побочных продуктов. Выход продукта 90%, с чистотой 99%.

Пример 6 (соотношение ТФК:мочевина 1:1)

В реактор синтеза диамида ТФК загружается 500 г ТФК и 182 г мочевины. Включают перемешивание и нагрев. При температуре 150°C происходит плавление и разложение мочевины с выделением в зону реакции газа, вследствие чего происходит увеличение давления. При достижении температуры 230°C давление достигает до 10 кг/см². При зафиксированных значениях давления и температуры процесс продолжают в течение 1,5 часов. При увеличении давления выше 10 кг/см³ производят стравливание газовой фазы вручную через арматуру в систему адсорбции. По окончании реакции, о чем судят по падению давления, производят выдержку при работающей мешалке в течение 2 часов. После полного охлаждения реактор открывают, полученный диамид в виде порошка выгружают. Промывают теплой водой, для отмывки от побочных продуктов. Выход продукта 43%, с чистотой 90%.

Пример 7 (соотношение ТФК: мочевина 1:1,5)

В реактор синтеза диамида ТФК загружается 500 г ТФК и 273 г мочевины. Включают перемешивание и нагрев. При температуре 140-150°C происходит плавление и разложение мочевины с выделением в зону реакции газа, вследствие чего происходит увеличение давления. При достижении температуры 220°C давление достигает до 10 кг/см². При зафиксированных значениях давления и температуры процесс продолжают в течение 2 часов. При увеличении давления выше 10 кг/см³ производят стравливание газовой фазы. По окончании реакции, о чем судят по падению давления, производят выдержку при работающей мешалке в течение 2 часов. После полного охлаждения реактор открывают, и полученный диамид в виде порошка выгружают. Промывают теплой водой, для отмывки от побочных продуктов. Выход продукта 57%, с чистотой 93%.

Формула изобретения

Способ получения диамида терефталевой кислоты взаимодействием стехиометрических количеств кислоты и мочевины, отличающийся тем, что взаимодействие исходных реагентов осуществляют в твердой фазе при интенсивном перемешивании и одновременном растирании при температуре 180-240°C и давлении,

создаваемом продуктами разложения мочевины, равном 5-15 кг/см², в течение
времени, определяемого с момента начала реакции взаимодействия кислоты и
мочевины, а именно с момента достижения заданных значений температуры и
5 давления до момента самопроизвольного падения давления реакции с последующим
выдерживанием реакционной смеси в течение 1-3 ч.

10

15

20

25

30

35

40

45

50