



(51) МПК
C08G 69/32 (2006.01)
C08G 69/28 (2006.01)
C08K 3/16 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010146934/04, 09.04.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 09.04.2009

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 18.04.2008 EP 08007566.6

(43) Дата публикации заявки: 27.05.2012 Бюл. № 15

(45) Опубликовано: 27.07.2013 Бюл. № 21

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: WO 2005054337 A1, 16.06.2005. US 4172938 A, 30.10.1979. RU 2285761 C1, 20.10.2006. US 5292856 A, 08.03.1994.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 18.11.2010

(86) Заявка РСТ:
 EP 2009/054277 (09.04.2009)

(87) Публикация заявки РСТ:
 WO 2009/127586 (22.10.2009)

Адрес для переписки:
 129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр.3,
 ООО "Юридическая фирма Городисский и
 Партнеры", пат.пов. Е.Е. Назиной

(72) Автор(ы):

**ДЕ ВОС Рихард Элена Теодорус Петрус (NL),
 СЮРКВИН Йоаннес Маринус (NL),
 ПЕПЕЛС Марлике Элизабет Йозефине (NL)**

(73) Патентообладатель(и):

ТЕЙДЖИН АРАМИД Б.В. (NL)

**(54) МНОГОТОННАЖНЫЙ ПРОЦЕСС ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИАРАМИДА,
 СОДЕРЖАЩЕГО 5(6)-АМИНО-2-(п-АМИНОФЕНИЛ)БЕНЗИМИДАЗОЛ (DABPI)**

(57) Реферат:

Изобретение относится к способам получения композиции в форме крошки, включающей ароматический полиамид из ароматического диамина и хлорангидрида ароматической дикарбоновой кислоты. Предложен способ получения крошки ароматического полиамида из ароматического диамина и хлорангидрида ароматической дикарбоновой кислоты, где ароматический полиамид включает элементарные звенья 5(6)-амино-2-(п-аминофенил)бензимидазол-терефталамида и имеет значение

относительной вязкости η_{rel} , по меньшей мере, 3, путем добавления мономеров (i)-(iii) в N-метилпирролидон в качестве растворителя, где: (i) является парафенилендиамином (PPD) с концентрацией 0-30 мол.%; (ii) является 5(6)-амино-2-(п-аминофенил)бензимидазолом (DABPI) с концентрацией 20-50 мол.%; (iii) является терефталойлдихлоридом (TDC) с концентрацией 49,05-50,05 мол.%; и необязательно хлорида кальция с получением мольного отношения $CaCl_2$ /ароматический диамин меньше чем 0,5 и отношения

ароматический диамин/хлорангидрид ароматической дикарбоновой кислоты от 0,99 до 1,01; смешения мономеров и необязательного хлорида кальция в гомогенную смесь, имеющую концентрацию мономера от 5 до 12 масс.%, и затем добавления хлорида кальция к гомогенной

смеси с получением мольного отношения CaCl_2 /ароматический диамин 0,6-1,0; и полимеризации смеси. Технический результат - возможность получения полиамида в форме крошки в многотоннажном промышленном процессе. 6 з.п. ф-лы, 1 табл., 4 пр.

RU 2488604 C2

RU 2488604 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08G 69/32 (2006.01)
C08G 69/28 (2006.01)
C08K 3/16 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2010146934/04, 09.04.2009**

(24) Effective date for property rights:
09.04.2009

Priority:

(30) Convention priority:
18.04.2008 EP 08007566.6

(43) Application published: **27.05.2012 Bull. 15**

(45) Date of publication: **27.07.2013 Bull. 21**

(85) Commencement of national phase: **18.11.2010**

(86) PCT application:
EP 2009/054277 (09.04.2009)

(87) PCT publication:
WO 2009/127586 (22.10.2009)

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E. Nazinoj**

(72) Inventor(s):

**DE VOS Rikhard Ehlana Teodorus Petrus (NL),
SJURKVIN Joannes Marinus (NL),
PEPELS Marlike Ehlizabet Jozefine (NL)**

(73) Proprietor(s):

TEJDZHN ARAMID B.V. (NL)

(54) LARGE-TONNAGE PROCESS FOR POLYMERISING POLYARAMIDE CONTAINING 5(6)-AMINO-2-(p-AMINOPHENYL)BENZIMIDAZOLE (DAPBI)

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to methods of producing a composition in form of crumbs, containing an aromatic polyamide from an aromatic diamine and an acyl chloride of an aromatic dicarboxylic acid. Disclosed is a method of producing crumbs of an aromatic polyamide from an aromatic diamine and an acyl chloride of an aromatic dicarboxylic acid, where the aromatic polyamide includes elementary units of 5(6)-amino-2-(p-aminophenyl)benzimidazole-terephthalamide and has relative viscosity η_{rel} of at least 3, by adding monomers (i)-(iii) to N-methylpyrrolidone as a solvent, where: (i) is paraphenylenediamine (PPD) with concentration of 0-30 mol %; (ii) is 5(6)-amino-

2-(p-aminophenyl)benzimidazole (DABPI) with concentration of 20-50 mol %; (iii) is terephthaloyl dichloride (TDC) with concentration of 49.05-50.05 mol %; and optionally calcium chloride to obtain molar ratio $CaCl_2$ /aromatic diamine less than 0.5, and ratio aromatic diamine/acyl chloride of aromatic dicarboxylic acid from 0.99 to 1.01; mixing monomers and optionally calcium chloride into a homogeneous mixture having monomer concentration from 5 to 12 wt %, and then adding calcium chloride to the homogeneous mixture to obtain molar ratio $CaCl_2$ /aromatic diamine of 0.6-1.0; and polymerising the mixture.

EFFECT: obtaining a polyamide in form of crumbs in a large-tonnage industrial process.

7 cl, 1 tbl, 4 ex

Изобретение относится к способу получения композиции в форме крошки, включающей ароматический полиамид из ароматического диамина и хлорангидрида ароматической дикарбоновой кислоты, где ароматический полиамид включает элементарные звенья 5(6)-амино-2-(п-аминофенил)бензимидазол терефталамида и имеет величину относительной вязкости η_{rel} , по меньшей мере, 3, путем сополимеризации 5(6)-амино-2-(п-аминофенил)бензимидазола (DAPBI) и необязательно парафенилендиамина (PPD) и терефталоилдихлорида (TDC) в смеси N-метилпирролидона (NMP) и хлорида кальция.

Способ добавления хлорида кальция к растворителю в смеси для полимеризации или после начала процесса полимеризации раскрыт в патентном документе US 4172938.

В примере 34 этого патентного документа описана полимеризация смеси PPD/DAPBI/TDC. Однако согласно этому патенту весь хлорид кальция добавляли в растворитель NMP перед добавлением мономеров. Кроме того, получали полимер с низким содержанием DAPBI (10 мол. %). Этот процесс не приводил к образованию крошки, а получали только пастообразный продукт. Кроме того, в этом патенте не приводится никакого намека на то, что весь хлорид кальция может быть добавлен после добавления мономеров в раствор, и для того чтобы получить крошку при добавлении части хлорида кальция после начала процесса полимеризации, мольное отношение $CaCl_2$ /ароматический диамин должно составлять 0,6-1,0.

Способ осуществления такой реакции полимеризации, но с получением композиции в форме крошки или подобного крошке материала, был раскрыт в патентном документе WO 2005/054337. Согласно этому способу, представляющий интерес мономер DAPBI, т.е. (5(6)-амино-2-(п-аминофенил)бензимидазол), добавляют в смесь ароматического диамина с целью получения подходящего полимерного раствора сразу после полимеризации, например, с PPD и TDC, который может быть непосредственно сформован в волокна или пленки, в силу чего DAPBI рассматривают в качестве подходящего сомономера для сохранения арамидного полимера в виде раствора. Было обнаружено, что путем выбора определенного мольного отношения PPD, DAPBI и $CaCl_2$ может быть предотвращено образование порошков, пасты, тестообразной массы, и других подобных форм. Поэтому указанный способ имеет отношение к способу получения ароматического полиамида, включающего элементарные звенья 5(6)-амино-2-(п-аминофенил)бензимидазол терефталамида, в виде крошки с величиной относительной вязкости η_{rel} , по меньшей мере, 4.

Этот способ, в котором мономеры добавляют в уже приготовленную растворяющую систему ($CaCl_2$ /NMP), очень хорошо подходит для получения крошки и подобного крошке материалов, когда его применяют в масштабе, указанном в этом патентном документе, то есть в небольшой реакционной колбе объемом 2 л.

К сожалению, было выяснено, что этот способ не удается реализовать в случае масштабирования этого процесса. Таким образом, в условиях промышленного производства в реакторе, имеющем объем более 50 л, например, таком как реактор Draïс объемом 160 л, не происходило образование крошки, и материал получали в виде большого комка, налипшего вокруг мешалки, который не подходил для дальнейшей переработки. Поэтому задачей изобретения является разработка способа, который подходит для многотоннажного производства при получении арамидного полимера, имеющего элементарные звенья DAPBI, с высокой относительной вязкостью и подходящей консистенцией материала. Разумеется, что этот способ может быть также использован для малотоннажного производства арамидного полимера, имеющего элементарные звенья DAPBI. При использовании

для таких малотоннажных реакций полимеризации, способ изобретения может рассматриваться в качестве альтернативы способу, описанному в патентном документе WO 2005/054337, в котором растворитель добавляют перед полимеризацией.

В связи с этим был разработан способ, который позволил решить проблемы способа известного уровня техники. Таким образом, в данном случае изобретение относится к способу получения крошки ароматического полиамида из ароматического диамина и хлорангидрида ароматической дикарбоновой кислоты, где ароматический полиамид включает элементарные звенья 5(6)-амино-2-(п-аминофенил)бензимидазол-терефталамида и имеет значение относительной вязкости η_{rel} , по меньшей мере, 3, путем

- добавления, по меньшей мере, мономеров (i)-(iii) в N-метилпирролидон в качестве растворителя, где:

(i) является парафенилендиамином (PPD) с концентрацией 0-30 мол.%;

(ii) является 5(6)-амино-2-(п-аминофенил)бензимидазолом (DABPI) с концентрацией 20-50 мол.%;

(iii) является терефталоилдихлоридом (TDC) с концентрацией 49,05-50,05 мол.%; и необязательно хлорида кальция с получением мольного отношения

$CaCl_2$ /ароматический диамин меньше чем 0,5, и отношения ароматический диамин/хлорангидрид ароматической дикарбоновой кислоты от 0,99 до 1,01;

- смешения мономеров и необязательного хлорида кальция в гомогенную смесь, имеющую концентрацию мономера от 5 до 12 масс.%, и затем

- добавления хлорида кальция к гомогенной смеси с получением мольного отношения $CaCl_2$ /ароматический диамин 0,6-1,0; и

- полимеризации смеси.

Полученный таким образом материал в виде крошки после коагуляции и промывки водой и затем необязательной сушки применяют для получения прядильного сиропа путем его растворения в растворителе, например, серной кислоте, NMP, NMP/ $CaCl_2$, N-метилацетамиде и других подобных растворителях. Сироп может быть использован для получения формованных изделий, таких как волокна, пленки, и другие подобные изделия. Используемый в этом изобретении термин "крошка" или "подобный крошке" означает, что полимер в смеси после полимеризации находится полностью или практически полностью в форме хрупких кусочков или частиц, которые не являются липкими (то есть не образуют ком вокруг мешалки), и имеют средний размер частиц больше чем 100 мкм, обычно больше чем 1 мм. Смотрите также определение крошки для арамида полипарафенилентерефталамида (PPTA) в энциклопедии Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol.3, page 565 (John Wiley & Sons), в которой крошку PPTA определяют как частицы с консистенцией влажных древесных опилок.

Согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения, мольное отношение $CaCl_2$ /ароматический диамин в гомогенной смеси составляет 0,6-1,0, предпочтительно, 0,70-0,80. Важно, чтобы количество хлорида кальция достигало заявленного мольного отношения, после того как мономеры были гомогенизированы в растворителе. Однако небольшие количества хлорида кальция могут быть добавлены до смешения или во время смешения мономеров перед их гомогенизацией, например, один или более мономеров и хлорид кальция могут быть добавлены в растворитель NMP (N-метилпирролидон), при условии, что мольное отношение $CaCl_2$ /ароматический диамин составляет меньше чем 0,5, то есть в интервале между 0 и 0,5. Затем добавляют остаток хлорида кальция для получения отношения в интервале между 0,6 и 1,0 после того, как мономеры были гомогенизированы в

растворителе, предпочтительно в виде смеси хлорида кальция и NMP. В предпочтительном варианте осуществления хлорид кальция не присутствует в растворителе для растворения мономеров, и хлорид кальция добавляют только в гомогенную смесь, предпочтительно в виде смеси NMP/CaCl₂. Этот способ добавления хлорида кальция является довольно необычным, так как смесь NMP/CaCl₂ является растворителем (то есть CaCl₂ увеличивает растворяющую способность NMP) и активатором реакции полимеризации. Нет явной причины или вероятности того, что если хлорид кальция добавляют на последующей стадии процесса, то реакция могла бы приводить к образованию отличающегося по форме продукта, то есть, что такой подход позволяет получать крошку, но если хлорид кальция сразу добавляют в начале реакции полимеризации, то крошка не образуется.

Таким образом, вариантами осуществления изобретения являются сначала смешение ароматических диаминов, включая DABPI, в N-метилпирролидоне при мольном отношении CaCl₂/ароматический диамин, равном 0, в течение от 1 до 180 минут, предпочтительно, в течение 3-30 минут, после чего добавляют TDC и смешивают в течение еще от 1 до 180 минут, предпочтительно в течение 3-30 минут, и затем добавляют хлорид кальция с получением мольного отношения CaCl₂/ароматический диамин, равное 0,6-1,0.

Для того чтобы получить крошку, концентрация мономера в растворителе должна составлять от 5 до 12 масс.%. Оптимальная величина концентрации зависит от содержания DABPI в смеси мономеров, и она может быть легко определена обычным специалистом в этой области. Обычно действует эмпирическое правило, состоящее в том, что чем выше содержание DABPI, тем ниже концентрация мономера в растворителе.

Ароматические диамины включают DABPI. Необязательно, в качестве другого мономера добавляют до 30 мол.% PPD, но также могут быть добавлены мономеры ароматического диамина, такие как параклорфенилендиамин (Cl-PPD) и параметилфенилендиамин (Me-PPD).

Хлорангидрид ароматической дикарбоновой кислоты включает TDC, но могут присутствовать небольшие количества (до 1,2 мол.%) других хлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот.

Термин "мол.%" относится к мольному проценту мономеров относительно суммы мономеров ароматического диамина и мономеров хлорангидрида ароматической дикарбоновой кислоты.

Термины "гомогенная смесь" и "гомогенизированный" означают, что мономеры гомогенно распределены в растворителе в виде раствора, эмульсии или суспензии.

При гомогенизации мономеров добавляют хлорид кальция для получения требуемого мольного отношения. Хлорид кальция может быть добавлен как есть или в виде смеси, дисперсии или раствора, например, в форме смеси NMP/CaCl₂.

Способ особенно подходит для промышленного крупнотоннажного производства полимера в виде крошки. Указанные крупнотоннажные процессы обычно осуществляют в реакторах емкостью, по меньшей мере, 50 л, обычно в значительно более крупных, например в реакторах емкостью от 2500 л до 10000 л, в таких как, например, описанные в патентном документе EP 0743964.

Способ особенно подходит для использования в цилиндрическом реакторе, имеющем объем, по меньшей мере, 50 л, который снабжен единственным смешивающим механизмом, используемым в качестве мешалки и гранулятора, таком как в случае реактора с турбулентным скоростным смесителем с укороченным

смесительным механизмом (Turbulent-Schnellmischer mit Flügelmischwerk) типа Drais. Способ может также быть использован в случае непрерывного процесса.

В реакторе Drais объемом 160 и 2500 л получали несколько партий полиарамида с 20-50 мол.% DAPBI, и была продемонстрирована хорошая воспроизводимость результатов. Было обнаружено, что сополимеры со значениями относительной вязкости выше 4 являются подходящими для получения пряжи.

В целом способ изобретения включает стадии:

- добавления растворителя NMP в реактор;
- добавления PPD и DAPBI (и смешения в течение от 1 до 180 минут, предпочтительно 3-30 минут);
- охлаждения примерно до 5°C;
- добавления TDC (и смешения в течение от 1 до 180 минут, предпочтительно, 3-30 минут);
- добавления NMP/CaCl₂ (до мольного отношения CaCl₂/(PPD+DAPBI) 0,6-1,0, предпочтительно 0,70-0,80).

Через промежуток времени примерно от 15 минут до 2 часов полученный полимер имеет η_{rel} , по меньшей мере, 3.

Следующие эксперименты являются примерами вариантов изобретения.

Общая методика полимеризации

Материалы:

DAPBI, 5(6)-амино-2-(п-аминофенил)бензимидазол, температура плавления=235°C, чистота>99,9%,

PPD (п-фенилендиамин), температура плавления=140°C, чистота>99,9%, фирмы Teijin Aramid,

TDC (терефталойлдихлорид), температура плавления=80°C, чистота>99,9%, фирмы Teijin Aramid,

NMP/CaCl₂ и NMP (содержание воды<200 ppm), фирмы Teijin Aramid.

Стандартные методы полимеризации фирмы Teijin Aramid (Twaron®) для получения сополимера с 20-50 мол.% DAPBI, содержащего суммарно композицию сополимера 50 мол.% TDC, 15-35 мол.% PPD и 35-15 мол.% DAPBI.

После полимеризации образовавшийся продукт реакции коагулировали, промывали деминерализованной водой и сушили в сушилке в кипящем слое (при 150°C).

Индикатором качества образовавшегося полиарамида с элементарными звеньями DAPBI является величина относительной вязкости (η_{rel}). Относительную вязкость определяют как отношение вязкости 0,25 масс.% раствора полиарамида в 96% H₂SO₄ к вязкости не содержащего полимер растворителя (96% H₂SO₄). Это отношение определяют при помощи капиллярного вискозиметра (Ubelohde) при 25°C.

Результаты

Пример 1

Получение полиарамида с 35 мол.% элементарных звеньев DAPBI

NMP и амины (PPD и DAPBI) смешивали в горизонтальном цилиндрическом смесителе с мешалкой типа Drais, имеющем объем 160 литров, в течение 30 минут и смесь охлаждали до температуры 5°C и добавляли TDC. После охлаждения смеси до 5°C добавляли NMP/CaCl₂ с получением мольного отношения CaCl₂/(PPD+DAPBI) 0,72. После одного часа проведения реакции получали реакционный продукт, состоящий из небольших похожих на крошку частиц с величиной относительной вязкости 13,6. Полимеризация без CaCl₂ в растворителе приводила к образованию порошка PPTA-DAPBI с максимальной η_{rel} 1,2 (для сравнения; таблица 1).

Пример 2

Полиарамид получали в соответствии с методикой примера 1, используя 25 мол.% вместо 35 мол.% элементарных звеньев DAPBI.

Для сравнения с известным уровнем техники примеры получения арамидных сополимеров проводили с использованием 25 и 35 мол.% DAPBI и различных концентраций мономера в соответствии со способом патентного документа WO 2005/054337.

В таблице 1 показано, что примеры изобретения позволяют получать крошку, в то время как способ известного уровня техники приводит к образованию комков, которые налипают вокруг мешалки.

Пример 3

Полиарамид с 25 мол.% элементарных звеньев DAPBI получали в реакторе с турбулентным скоростным смесителем с укороченным смесительным механизмом (Turbulent-Schnellmischer mit Flügelmischwerk) типа Drais объемом 2500 л.

К 897 л NMP добавляли 11,99 кг PPD и 24,87 кг DAPBI и все это смешивали в течение 60 минут. Затем смесь охлаждали до 5°C и добавляли 45,08 кг TDC (в твердом виде) и смешивали в течение 66 минут при скорости мешалки 50 об/мин. К смеси добавляли 145 л NMP/CaCl₂ (с 10,2 масс.% CaCl₂) и продолжали проводить реакцию при скорости мешалки 160 об/мин в течение 125 минут. Подобный крошке продукт реакции коагулировали и промывали деминерализованной водой. После сушки относительная вязкость полученного сополимера DAPBI составляла 5,1.

Пример 4

Получение полиарамида с 25 мол.% элементарных звеньев DAPBI NMP/CaCl₂ и амины (PPD и DAPBI) с мольным отношением CaCl₂/(PPD+DAPBI) 0,30 смешивали в горизонтальном цилиндрическом смесителе с мешалкой типа Drais, имеющем объем 160 литров, в течение 30 минут и смесь охлаждали до температуры 5°C и добавляли TDC. После охлаждения смеси до 5°C, добавляли NMP/CaCl₂ с получением мольного отношения CaCl₂/(PPD+DAPBI) 0,71. После одного часа реакции, получали продукт реакции, состоящий из небольших подобных крошке частиц с относительной вязкостью 7,1.

Таблица 1 Составы загрузок						
Пр.	Способ	Мол.% DAPBI	Мольное отношение CaCl ₂ /(PPD+DAPBI)	Мономеры (масс.%)	η_{rel}	Консистенция продукта реакции
	Для сравнения	35	0	6,2	1,2	Порошок
	Известный уровень техники *	35	0,76	12,4	4,2	Комок, налипший вокруг мешалки
	Известный уровень техники *	35	0,77	6,2	6,3	Комок, налипший вокруг мешалки
	Известный уровень техники *	25	0,76	7,2	6,2	Комок, налипший вокруг мешалки
1	Изобретение	35	0,72	6,2	13,6	Крошка
2	Изобретение	25	0,76	7,2	5,3	Крошка
3	Изобретение	25	0,70	7,0	5,1	Крошка
4	Изобретение	25	0,71	7,3	7,1	Крошка

* Способ согласно патентному документу WO 2005/054337, в котором растворитель NMP/CaCl₂ добавляли до полимеризации.

Формула изобретения

1. Способ получения крошки ароматического полиамида из ароматического диамина и хлорангидрида ароматической дикарбоновой кислоты, в котором

ароматический полиамид включает элементарные звенья 5(6)-амино-2-(п-аминофенил)бензимидазолтерефталамида и имеет величину относительной вязкости η_{rel} , по меньшей мере, 3, путем

5 - добавления, по меньшей мере, мономеров (i)-(iii) в N-метилпирролидон (NMP) в качестве растворителя, где:

(i) является парафенилендиамином (PPD) с концентрацией 0-30 мол.%;

(ii) является 5(6)-амино-2-(п-аминофенил)бензимидазолом (DAPBI) с концентрацией 20-50 мол.%;

10 (iii) является терефталоилдихлоридом (TDC) с концентрацией 49,05-50,05 мол.%; и необязательно хлорида кальция с получением мольного отношения $CaCl_2$ /ароматический диамин меньше чем 0,5, и отношения ароматический диамин/хлорангидрид ароматической дикарбоновой кислоты от 0,99 до 1,01;

15 - смешения мономеров и необязательного хлорида кальция в гомогенную смесь, имеющую концентрацию мономера от 5 до 12 мас.%, и затем

- добавления хлорида кальция к гомогенной смеси с получением мольного отношения $CaCl_2$ /ароматический диамин 0,6-1,0; и

- полимеризации смеси.

20 2. Способ по п.1, где мольное отношение $CaCl_2$ /ароматический диамин в гомогенной смеси составляет 0,65-0,85.

3. Способ по п.2, где мольное отношение $CaCl_2$ /ароматический диамин в гомогенной смеси составляет 0,70-0,80.

25 4. Способ по любому из пп.1-3, где сначала ароматические диамины смешивают в течение от 1 до 180 мин, предпочтительно в течение 3-30 мин, в N-метилпирролидоне, где мольное отношение $CaCl_2$ /ароматический диамин равно 0, после чего добавляют хлорангидриды ароматических дикарбоновых кислот и смешивают в течение еще от 1 до 180 мин, предпочтительно в течение 3-30 мин, и затем добавляют хлорид кальция с

30 получением мольного отношения $CaCl_2$ /ароматический диамин 0,6-1,0.
5. Способ по любому из пп.1-3, где хлорид кальция добавляют в виде смеси NMP/ $CaCl_2$.

6. Способ по любому из пп.1-3, который осуществляют в реакторе, имеющем объем, по меньшей мере, 50 л.

35 7. Способ по любому из пп.1-3, который осуществляют в цилиндрическом реакторе, имеющем объем, по меньшей мере, 50 л, который снабжен единственным смешивающим механизмом, используемым в качестве мешалки и гранулятора.

40

45

50