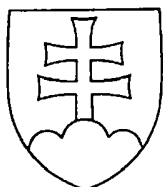


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ
PATENTOVÁ PRIHLÁŠKA

- (22) Dátum podania prihlášky: 11. 7. 2000
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 199 35 398.0
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: 30. 7. 1999
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: DE
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: 8. 10. 2002
Vestník ÚPV SR č.: 10/2002
(62) Číslo pôvodnej prihlášky
v prípade vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky
podľa PCT: PCT/EP00/06566
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky
podľa PCT: WO01/09224

(11), (21) Číslo dokumentu:

149-2002

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.⁷ :

C08G 69/28,
C08G 69/00

(71) Prihlasovateľ: BASF AKTIENGESSELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE;

(72) Pôvodca: Ohlbach Frank, Dossenheim, DE;
Luyken Hermann, Ludwigshafen, DE;

(74) Zástupca: Žovicová Viera, Mgr., Bratislava, SK;

(54) Názov: Príprava polyamidov z dinitrilov a diamínov

(57) Anotácia:
Polyamidy sa pripravujú reakciou aspoň jedného dinitrilu a aspoň jedného diamínu s vodou pri teplote od 90 do 400 °C a tlaku od 0,1 do 50,10⁶ Pa v molárnom pomere aspoň 1 : 1 vody k sume dinitrilu a diamínu za prítomnosti heterogénneho katalyzátora vybraného zo skupiny, ktorú tvorí oxid hlinitý, oxid cín, oxid kremičitý, oxidy druhej až šiestej prechodnej skupiny periodickej tabuľky, oxidy lantanoidov a aktinoidov, fylosilikáty a zeolity.

Príprava polyamidov z dinitrilov a diamínov

Oblasť techniky

Predložený vynález sa týka postupu na prípravu dinitrilov a diamínov z aminonitrilov a vody za zvýšenej teploty a zvýšeného tlaku.

Podstata vynálezu

Cieľom predloženého vynálezu je poskytnúť postup na prípravu polyamidov z dinitrilov a diamínov a vody v dobrom výťažku s jednoduchým odstraňovaním katalyzátora.

Zistili sme, že tento cieľ sa dosahuje postupom na prípravu polyamidu reakciou aspoň jedného dinitrilu a aspoň jedného diamínu s vodou pri teplote od 90 do 400 °C a tlaku od 0,1 do 50.10⁶ Pa v molárnom pomere aspoň 1:1 pre vodu k sume dinitrilu a diamínu za prítomnosti heterogénneho katalyzátora vybraného zo skupiny, ktorú tvorí oxid hlinitý, oxid cínu, oxid kremičitý, oxidy druhej až šiestej prechodnej skupiny periodickej tabuľky, oxidy lantanoidov a aktinoidov, fylosilikáty a zeolity.

Vynález ďalej poskytuje kontinuálny postup na prípravu polyamidu reakciou aspoň jedného dinitrilu a aspoň jedného diamínu s vodou, ktorý pozostáva z nasledujúcich krokov:

(1) reakcia aspoň jedného dinitrilu a aspoň jedného diamínu s vodou pri teplote od 90 do 400 °C a tlaku od 0,1 do 35 x 10⁶ Pa v prietokovej rúrke obsahujúcej katalyzátor na báze Brönstedovej kyseliny vybraný spomedzi katalyzátorov na báze beta-zeolitov, fylosilikátov alebo oxidu titaničitého pozostávajúceho zo 70 až 100 % hmotnostných anatasu a od 0 do 30 % hmotnostných rutilu a v ktorom až do 40 % hmotnostných oxidu titaničitého možno nahradiť oxidom volfrámovým, čím sa získa reakčná zmes,

(2) ďalej reakcia reakčnej zmesi pri teplote od 150 do 400 °C a tlaku, ktorý je nižší ako tlak v štádiu 1, za prítomnosti alebo neprítomnosti katalyzátora na

báze Brönstedovej kyseliny vybraného spomedzi katalyzátorov na báze beta-zeolitu, fylosilikátu alebo oxidu titaničitého pozostávajúceho zo 70 až 100 % hmotnostných anatasu a od 0 do 30 % hmotnostných rutilu, a v ktorom až do 40 % hmotnostných oxidu titaničitého môže byť nahradené oxidom volfrámovým, pričom teplota a tlak sa volia tak, aby sa získala prvá plynná fáza a prvá kvapalná alebo prvá tuhá fáza alebo zmes prvej tuhej a prvej kvapalnej fázy, a prvá plynná fáza sa oddelí od prvej kvapalnej alebo prvej tuhej fázy alebo od zmesi prvej kvapalnej a prvej tuhej fázy a

(3) zmiešanie prvej kvapalnej alebo prvej tuhej fázy alebo zmesi prvej kvapalnej a prvej tuhej fázy s plynnou alebo kvapalnou fázou obsahujúcou vodu pri teplote od 150 do 370 °C a pri tlaku od 0,1 do 30×10^6 Pa, čím sa získa zmes produktov.

Vynález ďalej poskytuje kontinuálny postup na prípravu polyamidu reakciou aspoň jedného dinitrilu a aspoň jedného diamínu s vodou, ktorý pozostáva z nasledujúcich krokov:

(1) reakcia aspoň jedného dinitrilu a aspoň jedného diamínu s vodou pri teplote od 90 do 400 °C a tlaku od 0,1 do 35×10^6 Pa v prietokovej rúrke obsahujúcej katalyzátor na báze Brönstedovej kyseliny vybraný spomedzi katalyzátorov na báze beta-zeolitov, fylosilikátov alebo oxidu titaničitého pozostávajúceho zo 70 až 100 % hmotnostných anatasu a od 0 do 30 % hmotnostných rutilu a v ktorom až do 40 % hmotnostných oxidu titaničitého možno nahradiť oxidom volfrámovým, čím sa získa reakčná zmes,

(2) ďalej reakcia reakčnej zmesi pri teplote od 150 do 400 °C a tlaku, ktorý je nižší ako tlak v štádiu 1, za prítomnosti alebo neprítomnosti katalyzátora na báze Brönstedovej kyseliny vybraného spomedzi katalyzátorov na báze beta-zeolitu, fylosilikátu alebo oxidu titaničitého pozostávajúceho zo 70 až 100 % hmotnostných anatasu a od 0 do 30 % hmotnostných rutilu, a v ktorom až do 40 % hmotnostných oxidu titaničitého môže byť nahradené oxidom volfrámovým, pričom teplota a tlak sa volia tak, aby sa získala prvá plynná fáza a prvá kvapalná alebo prvá tuhá fáza alebo zmes prvej tuhej a prvej kvapalnej fázy, a prvá plynná fáza sa

oddeli od prvej kvapalnej alebo prvej tuhej fázy alebo od zmesi prvej kvapalnej a prvej tuhej fázy a

(3) zmiešanie prvej kvapalnej alebo prvej tuhej fázy alebo zmesi prvej kvapalnej a prvej tuhej fázy s plynnou alebo kvapalnou fázou obsahujúcou vodu pri teplote od 150 do 370 °C a tlaku od 0,1 do 30×10^6 Pa v prietokovej rúrke obsahujúcej katalyzátor na báze Brönstedovej kyseliny vybraný spomedzi katalyzátorov na báze beta-zeolitu, fylosilikátu alebo oxidu titaničitého pozostávajúceho zo 70 až 100 % hmotnostných anatasu a od 0 do 30 % hmotnostných rutilu a v ktorom až do 40 % hmotnostných oxidu titaničitého možno nahradiť oxidom volfrámovým, čím sa získa zmes produktov.

Vyššie uvedené postupy s výhodou ďalej obsahujú nasledujúce štádium:

(4) postkondenzácia zmesi produktov pri teplote od 200 do 350 °C a tlaku, ktorý je nižší ako tlak v štádiu 3, pričom teplota a tlak sa volí tak, aby sa získala druhá, vodu a amoniak obsahujúca plynná fáza a druhá kvapalná alebo druhá tuhá fáza alebo zmes druhej kvapalnej a druhej tuhej fázy, ktoré obsahujú polyamid.

Vynález ďalej poskytuje kontinuálny postup na prípravu polyamidu reakciou aspoň jedného dinitrilu a aspoň jedného diamínu s vodou, ktorý pozostáva z nasledujúcich krokov:

(1) reakcia aspoň jedného dinitrilu a aspoň jedného diamínu s vodou pri teplote od 90 do 400 °C a tlaku od 0,1 do 35×10^6 Pa v prietokovej rúrke obsahujúcej katalyzátor na báze Brönstedovej kyseliny vybraný spomedzi katalyzátorov na báze beta-zeolitov, fylosilikátov alebo oxidu titaničitého pozostávajúceho zo 70 až 100 % hmotnostných anatasu a od 0 do 30 % hmotnostných rutilu a v ktorom až do 40 % hmotnostných oxidu titaničitého možno nahradiť oxidom volfrámovým, čím sa získa reakčná zmes,

(2) ďalej reakcia reakčnej zmesi pri teplote od 150 do 400 °C a tlaku, ktorý je nižší ako tlak v štádiu 1, za prítomnosti alebo neprítomnosti katalyzátora na báze Brönstedovej kyseliny vybraného spomedzi katalyzátorov na báze beta-zeolitu, fylosilikátu alebo oxidu titaničitého pozostávajúceho zo 70 až 100 %

hmotnostných anatasu a od 0 do 30 % hmotnostných rutilu, a v ktorom až do 40 % hmotnostných oxidu titaničitého môže byť nahradené oxidom volfrámovým, pričom teplota a tlak sa volia tak, aby sa získala prvá plynná fáza a prvá kvapalná alebo prvá tuhá fáza alebo zmes prvej tuhej a prvej kvapalnej fázy, a prvá plynná fáza sa oddelí od prvej kvapalnej alebo prvej tuhej fázy alebo od zmesi prvej kvapalnej a prvej tuhej fázy a

(4) postkondenzácia prvej kvapalnej alebo prvej tuhej fázy alebo zmesi prvej kvapalnej a prvej tuhej fázy pri teplote od 200 do 350 °C a tlaku, ktorý je nižší ako tlak v štádiu 3, pričom teplota a tlak sa volia tak, aby sa získala druhá, vodu a amoniak obsahujúca plynná fáza a druhá kvapalná alebo druhá tuhá fáza alebo zmes druhej kvapalnej a druhej tuhej fázy, z ktorých každá obsahuje polyamid.

Princíp postupu podľa vynálezu je opísaný v predchádzajúcom DE-A-19 804 023, nepublikovanom k dátumu priority predloženého vynálezu.

Použitým dinitrilom môže byť v zásade akýkoľvek dinitril, t.j. akákoľvek zlúčenina obsahujúca aspoň dve nitrilové skupiny, jednotlivo alebo zmiešané. Výhodné sú alfa,omega-dinitrily, najmä alfa,omega-alkyléndinitrily s 3 až 12 atómami uhlíka, s väčšou výhodou od 3 do 9 atómov uhlíka v alkylénovom zoskupení, alebo alkylaryldinitrily majúce 7 až 12 atómov uhlíka, pričom výhodné alkylaryldinitrily sú alkylaryldinitrily, ktoré majú alkylénovú skupinu s aspoň jedným atómom uhlíka medzi aromatickou jednotkou a dvoma nitrilovými skupinami. Osobitne výhodné alkylaryldinitrily sú tie, ktoré majú dve nitrilové skupiny v polohe 1,4 voči sebe navzájom.

Medzi vhodné alfa,omega-alkyléndinitrily s výhodou ďalej patria lineárne alfa,omega-alkyléndinitrily, v ktorých alkylénové zoskupenie ($-\text{CH}_2-$) s výhodou obsahuje od 3 do 11 atómov uhlíka, s väčšou výhodou od 3 do 9 atómov uhlíka, ako je napríklad 1,3-dikyanopropán, 1,4-dikyanobután (adiponitril, ADN), 1,5-dikyanopentán, 1,6-dikyanohexán, 1,7-dikyanoheptán, 1,8-dikyanooktán, 1,9-dikyanononán, s osobitnou výhodou adiponitril.

Adiponitril možno získať konvenčným spôsobom dvojitou katalytickou adíciou HCN na butadién.

Je tiež zrejmé, že je možné použiť aj zmesi viacerých dinitrilov alebo zmesi jedného dinitrilu s ďalšími komonomérmi, napríklad dikarboxylovými kyselinami, napríklad kyselinou adipovou.

Použitým diamínom môže byť v zásade akýkoľvek diamín, t.j. akákoľvek zlúčenina obsahujúca aspoň dve aminoskupiny, jednotlivo alebo zmiešané. Výhodné sú alfa,omega-diamíny, najmä alfa,omega-alkyléndiamíny s 3 až 14 atómami uhlíka, s väčšou výhodou od 3 do 10 atómov uhlíka v alkylénovom zoskupení, alebo alkylaryldiamíny majúce 9 až 14 atómov uhlíka, pričom výhodné alkylaryldiamíny sú alkylaryldiamíny, ktoré majú alkylénovú skupinu s aspoň jedným atómom uhlíka medzi aromatickou jednotkou a dvoma amínovými skupinami. Osobitne výhodné alkylaryldiamíny sú tie, ktoré majú dve amínové skupiny v polohe 1,4 voči sebe navzájom.

Medzi vhodné alfa,omega-alkyléndiamíny s výhodou ďalej patria lineárne alfa,omega-alkyléndiamíny, v ktorých alkylénové zoskupenie ($-CH_2-$) s výhodou obsahuje od 3 do 14 atómov uhlíka, s väčšou výhodou od 3 do 10 atómov uhlíka, napríklad 1,3-diaminopropán, 1,4-diaminobután, 1,5-diaminopentán, 1,6-diaminohexán (hexametyléndiamín, HMD), 1,7-diaminoheptán, 1,8-diaminooktán, 1,9-diaminononán, 1,10-dikyanodekán, s osobitnou výhodou hexametyléndiamín.

Hexametyléndiamín možno získať konvenčným spôsobom dvojitou katalytickou hydrogenáciou nitrilových skupín adiponitrilu.

Diamín možno s výhodou použiť vo forme roztoku vo vode.

Je tiež zrejmé, že je možné použiť aj zmesi viacerých diamínov alebo zmesi jedného dinitrilu s ďalšími komonomérmi.

Molekulárny pomer dinitrilu k diamínu (dinitril v kvantitatívnych špecifikáciách nižšie subsumuje celkovú sumu dinitrilu a akýchkoľvek použitých dinitrilových ekvivalentov, t.j. akýchkoľvek zlúčenín, ktoré reagujú ako dinitril za procesných podmienok podľa vynálezu, napríklad dikarboxylové kyseliny, a diamín v nižšie uvedených kvantitatívnych špecifikáciách subsumuje celkovú sumu diamínu a akýchkoľvek použitých diamínových ekvivalentov, t.j. zlúčenín, ktoré reagujú ako

diamín za procesných podmienok podľa vynálezu) by s výhodou mal byť v rozmedzí od 0,5 do 2, s výhodou od 0,8 do 1,2, najmä 1.

V konkrétnom uskutočnení, najmä ak sa majú pripraviť kopolyamidy alebo rozvetvené polyamidy alebo polyamidy s predĺženým reťazcom, používa sa namiesto čistého dinitrilu a čistého diamínu nasledujúca zmes:

od 50 do 99,99 %, s výhodou od 80 do 90 % hmotnostných celkového dinitrilu a diamínu,

od 0,01 do 50 %, s výhodou od 1 do 30 % hmotnostných aspoň jednej dikarboxylovej kyseliny vybranej zo skupiny pozostávajúcej z alifatických C_4 - C_{10} - α,ω -dikarboxylových kyselín, aromatických C_8 - C_{12} -dikarboxylových kyselín a C_5 - C_8 -cykloalkándikarboxylových kyselín,

od 0 do menej ako 50 %, s výhodou od 0 do 30 % hmotnostných aminonitrilu a tiež

od 0 do 50 %, s výhodou od 0 do 30 % hmotnostných α,ω - C_5 - C_{12} -aminokyseliny alebo príslušného laktámu,

od 0 do 10 % hmotnostných aspoň jednej anorganickkej kyseliny alebo jej soli,

pričom jednotlivé hmotnostné percentá dávajú súčet 100 %.

Medzi vhodné dikarboxylové kyseliny patria alifatické C_4 - C_{10} - α,ω -dikarboxylové kyseliny ako kyselina jantárová, kyselina glutárová, kyselina adipová, kyselina pimelová, kyselina suberová, kyselina azelaínová, kyselina sebaková, s výhodou kyselina adipová a kyselina sebaková, s osobitnou výhodou kyselina adipová, a aromatické C_8 - C_{12} -dikarboxylové kyseliny ako kyselina tereftalová a tiež C_5 - C_8 -cykloalkándikarboxylové kyseliny ako kyselina cyklohexándikarboxylová.

Ďalej je možné použiť soli vyššie uvedených dikarboxylových kyselín a diamínov, najmä soľ kyseliny adipovej a hexametyléndiamínu, ktorá je známa ako soľ 66.

Použitým aminonitrilom môže byť v zásade akýkoľvek aminonitril, t.j. akákoľvek zlúčenina obsahujúca aspoň jednu aminoskupinu a aspoň jednu nitrilovú skupinu, jednotlivu alebo v zmesi. Výhodné sú ω -aminonitrily, najmä ω -aminoalkylnitrily majúce 4 až 12 atómov uhlíka, s väčšou výhodou 4 až 9 atómov uhlíka v alkylénovom zoskupení, alebo aminoalkylarylnitril s 8 až 13 atómami uhlíka, pričom výhodnými aminoalkylarylnitrilmi sú aminoalkylarylnitrily, ktoré majú alkylénovú skupinu s aspoň jedným atómom uhlíka medzi aromatickou jednotkou a amino- a nitrilovou skupinou. Osobitne výhodné aminoalkylarylnitrily sú tie, ktoré majú aminoskupinu a nitrilovú skupinu v polohe 1,4 voči sebe navzájom.

Použitý ω -aminoalkylnitril je s výhodou lineárny ω -aminoalkylnitril, v ktorom alkylénové zoskupenie ($-\text{CH}_2-$) s výhodou obsahuje od 4 do 12 atómov uhlíka, s väčšou výhodou od 4 do 9 atómov uhlíka, napríklad 6-amino-1-kyanopentán (6-aminokapronitril), 7-amino-1-kyanoheptán, 8-amino-1-kyanoheptán, 9-amino-1-kyanooctán, 10-amino-1-kyanononán, s osobitnou výhodou 6-aminokapronitril.

6-Aminokapronitril sa obyčajne získava hydrogenáciou adiponitrilu podľa známych metód opísaných napríklad v DE-A 836,938, DE-A 848,654 alebo USA 5,151,543.

Je samozrejme možné použiť zmesi viacerých aminonitrilov alebo zmesi aminonitrilu s ďalšími komonomérmi.

V prípade potreby možno tiež použiť diamíny, dinitrily a aminonitrily odvodené od rozvetvených alkylénových alebo arylénových alebo alkylarylénových zlúčenín.

Použitou α, ω - C_5 - C_{12} -aminokyselinou môže byť kyselina 5-aminopentánová, kyselina 6-aminohexánová, kyselina 7-aminoheptánová, kyselina 8-aminooctánová, kyselina 9-aminononánová, kyselina 10-aminodekánová, kyselina 11-aminoundekánová alebo kyselina 12-aminododekánová, s výhodou kyselina 6-aminoheptánová.

Postup podľa vynálezu sa uskutočňuje pri teplotách od 90 do 400 °C, s výhodou od 150 do 350 °C, pri tlakoch od 0,1 do 50.10⁶ Pa.

Použitými heterogénnymi katalyzátormi môžu byť oxidy vybrané zo skupiny, ktorú tvorí oxid hlinitý, oxid cínu, oxid kremičitý vo forme pyrogénneho oxidu kremičitého, silikagél, kremelina, kremeň, fylosilikát alebo ich zmesi, tiež oxidy kovov druhej až šiestej prechodnej skupiny periodickej tabuľky, napríklad oxid titaničitý, amorfný, ako anatas alebo rutil, oxid zirkoničitý, oxid zinočnatý, oxidy lantanoidov a aktinoidov, napríklad oxid ceričitý, oxid toričitý, oxid prazeodýmu, oxid samária, zmiešané oxidy vzácnych zemín alebo ich zmesi.

Medzi vhodné katalyzátory ďalej patrí:

oxid vanádu, oxid nióbu, oxid železitý, oxid chromitý, oxid molybdénu, oxid volfrámový alebo ich zmesi. Sú možné aj zmesi uvedených oxidov. Možno použiť aj niektoré sulfidy, selenidy a teluridy, napríklad telurid zinočnatý, selenid ciničitý, sulfid molybdénu, sulfid volfrámový, sulfid niklu, zinku a chrómu.

Vyššie uvedené zlúčeniny môžu byť dopované alebo obsahovať zlúčeniny 1. a 7. hlavnej skupiny periodickej tabuľky.

Medzi vhodné katalyzátory ďalej patria zeolity, napríklad beta-zeolity, fosfáty a heteropolykyseliny, a tiež kyslé a alkalické iónomeniče, napríklad Naphion®.

V prípade potreby môžu tieto katalyzátory obsahovať až do 50 % hmotnostných medi, cínu, zinku, mangánu, železa, kobaltu, niklu, ruténia, paládia, platiny, striebra alebo ródia.

Výhodné sú katalyzátory vybrané zo skupiny, ktorú tvorí beta-zeolit, fylosilikáty a najmä oxid titaničitý s výhodou pozostávajúci zo 70 až 100 % hmotnostných anatasu a 0 až 30 % hmotnostných rutilu, v ktorom katalyzátore môže byť až 40 % hmotnostných oxidu titaničitého nahradených oxidom volfrámovým alebo jeho zmesami. Také katalyzátory sú osobitne výhodné, ak môžu pôsobiť ako Brönstedova kyselina.

V závislosti od zloženia možno katalyzátory použiť s nosičom alebo bez neho. Napríklad oxid titaničitý možno použiť ako extrudát oxidu titaničitého alebo ako oxid titaničitý aplikovaný v tenkej vrstve na nosič. Na aplikovanie oxidu titaničitého na nosič ako oxid kremičitý, oxid hlinitý alebo oxid zirkoničitý možno

použiť akýkoľvek spôsob opísaný v literatúre. Tenkú vrstvu oxidu titaničitého možno aplikovať hydrolyzovaním organických zlúčenín titánu, napríklad izopropoxidu titaničitého alebo butoxidu titaničitého alebo hydrolyzovaním TiCl_4 alebo iných anorganických zlúčenín titánu. Možno použiť aj sóly oxidu titaničitého.

Ďalšími vhodnými zlúčeninami sú chlorid zirkonylu, dusičnan hlinitý a dusičnan ceričitý.

Vhodnými nosičmi sú prášky, extrudáty alebo tablety vyššie uvedených oxidov samotných alebo iných stabilných oxidov, napríklad oxidu kremičitého. Používané nosiče môžu byť makroporézne, aby sa zlepšil prenos hmoty.

Postup podľa vynálezu možno uskutočňovať kontinuálne alebo dávkovo.

V postupe podľa vynálezu sa voda používa v molárnom pomere aspoň 1:1, s výhodou v rozmedzí od 1:1 do 1:10, s osobitnou výhodou od 1:2 do 1:8, s najväčšou výhodou od 1:2 do 1:6 voči celkovej sume dinitrilu a diamínu, a výhodné je použiť nadbytok vody vzhľadom na celkovú sumu dinitrilu a diamínu.

Vo výhodnom uskutočnení prvé štádium (štádium 1) zahŕňa zahrievanie aspoň jedného dinitrilu a aspoň jedného diamínu s vodou pri teplote od asi 90 do asi 400 °C, s výhodou od asi 180 do asi 310 °C, najmä od asi 220 do asi 270 °C, pričom sa udržiava tlak od asi 0,1 do asi 15×10^6 Pa, s výhodou od asi 1 do asi 10×10^6 Pa, najmä od asi 4 do asi 9×10^6 Pa. V tomto štádiu možno nastaviť tlak a teplotu voči sebe navzájom tak, aby sa získala kvapalná alebo tuhá fáza a zmes kvapalnej alebo tuhej fázy a plynnej fázy.

V tomto uskutočnení kvapalná alebo tuhá fáza alebo zmes kvapalnej a tuhej fázy zodpovedá reakčnej zmesi, zatiaľ čo plyná fáza sa oddelí. V rámci tohto štádia možno plynnú fázou oddeliť od kvapalnej alebo tuhej fázy alebo od zmesi tuhej alebo kvapalnej fázy naraz, alebo syntetická zmes tvoriaca sa v tomto štádiu môže byť prítomná v dvojfázovej forme: kvapalná/plynná, tuhá/plynná alebo kvapalno-tuhá/plynná. Tlak a teplotu možno samozrejme tiež upraviť voči sebe navzájom tak, aby syntetická zmes existovala ako jediná tuhá alebo kvapalná fáza.

Odstránenie plynnej fázy možno uskutočniť použitím miešaných alebo nemiešaných oddeľovacích nádob alebo batérií nádob a pomocou odparky, napríklad

pomocou rotačných odpariek alebo molekulových odpariek, napríklad filmových extrudérov, alebo pomocou kruhových diskových reaktorov, ktoré zabezpečujú zväčšené fázové rozhranie. V niektorých prípadoch môže byť potrebná recirkulácia syntetickej zmesi alebo použitie slučkového reaktora, aby sa zvýšilo fázové rozhranie. Navyše odstránenie plynnej fázy možno podporiť pridaním vodnej pary alebo inertného plynu do kvapalnej fázy.

Tlak sa s výhodou upraví pri predvolenej teplote tak, aby bol tlak menší ako rovnovážny tlak pár amoniaku, ale väčší ako rovnovážny tlak pár ostatných komponentov v syntetickej zmesi pri danej teplote. Takýmto spôsobom je možné pôsobiť v prospech odstraňovania amoniaku a tým urýchliť hydrolýzu kyselinových amidových skupín.

Dvojfázový postup sa s výhodou uskutočňuje pri tlaku, ktorý je väčší ako tlak pár čistej vody pri celkovej teplote reakčnej zmesi, ale nižší ako rovnovážny tlak pár amoniaku.

Osobitne výhodné uskutočnenie dvojfázového postupu využíva zvislú prietokovú rúrku, ktorá funguje s prietokom smerom nahor a voliteľne má v hornej časti výstup produktu a ďalší otvor na odstraňovanie plynnej fázy. Tento rúrkový reaktor môže byť plne alebo čiastočne naplnený granulami katalyzátora. Vo výhodnom uskutočnení je zvislý reaktor používaný v dvojfázovom postupe maximálne naplnený katalytickým materiálom až po fázové rozhranie.

V ďalšom osobitne výhodnom uskutočnení prvého štádia sa tlak volí tak, že reakčná zmes je prítomná ako jediná kvapalná fáza, teda v reaktore nie je prítomná žiadna plynná fáza. Pre tento jednofázový postup je výhodným uskutočnením prietoková rúrka naplnená výlučne katalytickým materiálom.

Zmes dinitrilu, diamínu a vody sa s výhodou pred zavedením do prvého štádia zahreje pomocou výmenníka tepla. Je zrejmé, že dinitril, diamín a vodu tiež možno zahrievať navzájom osobitne a zmiešať v prvom štádiu pomocou zmiešavacích prvkov.

Čo sa týka trvania času prestoja syntetickej zmesi v prvom štádiu, neexistujú žiadne obmedzenia; vo všeobecnosti sa však pohybuje v intervale od asi 10 minút do asi 10 hodín, s výhodou v intervale od asi 30 minút do asi 6 hodín.

Hoci neexistujú ani žiadne obmedzenia v súvislosti so stupňom konverzie nitrilových skupín v štádiu 1, najmä ekonomické dôvody diktujú, aby konverzia nitrilových skupín v štádiu 1 nebola vo všeobecnosti nižšia ako asi 70 % molárnych, s výhodou aspoň asi 95 % molárnych a najmä v intervale od asi 97 do asi 99 % molárnych, v každom prípade vzhľadom na móly použitého dinitrilu a diamínu.

Konverzia nitrilovej skupiny sa zvyčajne určuje pomocou IČ spektroskopie (CN stretching vibrácia pri vlnočte 2247), NMR alebo HPLC, s výhodou IČ spektroskopiou.

Vynález takisto nevylučuje uskutočnenie reakcie v štádiu 1 za prítomnosti kyslíkatých zlúčenín fosforu, najmä kyseliny fosforečnej, kyseliny fosforitej a kyseliny fosfornej a ich solí s alkalickými kovmi a kovmi alkalických zemín a amónnymi soľami, ako je napríklad Na_3PO_4 , NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_3 , Na_2HPO_3 , NaH_2PO_2 , K_3PO_4 , KH_2PO_4 , K_2HPO_4 , KH_2PO_3 , K_2HPO_3 , KH_2PO_2 , kedy molárny pomer sumy dinitrilu a diamínu voči zlúčeninám fosforu je volený v intervale od 0,01:1 do 1:1, s výhodou v intervale od 0,01:1 do 0,1:1.

Reakcia v štádiu 1 sa uskutočňuje v prietokovej rúrke obsahujúcej katalyzátor na báze Brönstedovej kyseliny vybraný spomedzi katalyzátorov na báze beta-zeolitov, fylosilikátov alebo oxidu titaničitého pozostávajúceho zo 70 až 100 % hmotnostných anatasu a od 0 do 30 % hmotnostných rutilu a v ktorom až do 40 % hmotnostných oxidu titaničitého možno nahradiť oxidom volfrámovým. Ak sa použije veľmi čistý dinitril a veľmi čistý diamín, podiel anatasu v katalyzátore na báze oxidu titaničitého by mal byť čo najvyšší. S výhodou sa ako katalyzátor použije čistý anatas. Ak použitý dinitril alebo diamín obsahuje nečistoty, napríklad od 1 do 3 % hmotnostných nečistôt, je výhodné použiť ako katalyzátor oxid titaničitý pozostávajúci zo zmesi anatasu a rutilu. Podiel anatasu je s výhodou od 70 do 80 % hmotnostných a podiel rutilu od 20 do 30 % hmotnostných. Osobitne výhodné v tomto prípade je použiť ako katalyzátor oxid titaničitý pozostávajúci z asi 70 % hmotnostných anatasu a asi 30 % hmotnostných rutilu. Katalyzátor má s

výhodou pórový objem od 0,1 do 5 ml/g, s osobitnou výhodou od 0,2 do 0,5 ml/g. Priemerný priemer pórov je s výhodou v intervale od 0,005 do 0,1 μm , s osobitnou výhodou v intervale od 0,01 do 0,06 μm . Ak sa používajú vysoko viskózne produkty, priemerný priemer pórov by mal byť veľký. Rezná tvrdosť je s výhodou väčšia ako 20 N, s osobitnou výhodou > 25 N. Plocha povrchu BET je s výhodou väčšia ako 40 m^2/g , s osobitnou výhodou viac ako 100 m^2/g . Ak je plocha povrchu BET menšia, objem vrstvy by mal byť úmerne vyšší, aby zabezpečil adekvátnu aktivitu katalyzátora. Osobitne výhodné katalyzátory majú nasledujúce vlastnosti: 100 % anatasu; 0,3 ml/g pórový objem; 0,02 μm priemerný priemer pórov; 32 N rezná tvrdosť; 116 m^2/g veľkosť povrchu BET alebo 84 % hmotnostných anatasu; 16 % hmotnostných rutilu; 0,3 ml/g pórový objem; 0,03 μm priemerný priemer póru; 26 N rezná tvrdosť; 46 m^2/g veľkosť povrchu BET. Katalyzátory možno pripraviť z komerčných práškov dostupných napríklad od firiem Degussa, Finti alebo Kemira. Keď sa používa oxid volfrámu, do 40 % hmotnostných, s výhodou do 30 % hmotnostných, s osobitnou výhodou od 15 do 25 % hmotnostných oxidu titaničitého sa nahradí oxidom volfrámovým. Katalyzátory možno pripraviť podľa popisu v Ertl, Knözinger, Weitkamp: „Handbook of heterogeneous catalysis“, VCH Weinheim, 1997; strany 98 a nasl. Katalyzátor možno použiť v akejkoľvek požadovanej vhodnej forme. S výhodou sa používa vo forme tvarovaných prvkov, extrudátov alebo granúl, najmä vo forme granúl. Granuly sú s výhodou dostatočne veľké na to, aby sa dali ľahko oddeliť od zmesi produktov a aby nesťažovali prietok produktu počas reakcie.

Granulovaná forma katalyzátora umožňuje mechanické odstránenie katalyzátora na výstupe z prvého štádia. Na výstupe z prvého štádia sa umiestnia mechanické filtre alebo sitá. Ak sa katalyzátor okrem toho používa aj v druhom a/alebo treťom štádiu, s výhodou je prítomný v rovnakej forme.

Podľa vynálezu reakčná zmes získaná v prvom štádiu ďalej reaguje v štádiu 2 pri teplote od asi 200 (150) do asi 350 (400) $^{\circ}\text{C}$, s výhodou pri teplote v intervale od asi 210 (200) do asi 330 (330) $^{\circ}\text{C}$, s osobitnou výhodou v intervale od asi 230 (230) do asi 270 (290) $^{\circ}\text{C}$, a pri tlaku, ktorý je nižší ako tlak v štádiu 1. Tlak v štádiu 2 je s výhodou aspoň približne o $0,5 \times 10^6$ Pa nižší ako tlak v štádiu 1 a vo všeobecnosti tlak bude v intervale od asi 0,1 do asi 45×10^6 Pa, s výhodou v intervale

od asi 0,5 do asi 15×10^6 Pa, s osobitnou výhodou v intervale od asi 2 do asi 6×10^6 Pa (hodnoty v zátvorkách: bez katalyzátora).

V štádiu 2 sa teplota a tlak volia tak, aby sa získala prvá plynná fáza a prvá kvapalná alebo prvá tuhá fáza alebo zmes prvej kvapalnej a prvej tuhej fázy, a prvá plynná fáza sa oddelí od prvej kvapalnej alebo prvej tuhej fázy alebo od zmesi prvej kvapalnej a prvej tuhej fázy.

Prvá plynná fáza, ktorá pozostáva v zásade z amoniaku a vodnej pary, sa vo všeobecnosti kontinuálne odstraňuje pomocou destilačnej aparatury, napríklad destilačnej kolóny. Akékoľvek organické zložky destilátu odstránené v priebehu tejto destilácie, prevažne neskonvertovaný dinitril a diamín, možno vcelku alebo čiastočne recyklovať do štádia 1 a/alebo štádia 2.

Čas prestoja reakčnej zmesi v štádiu 2 nepodlieha žiadnym obmedzeniam, ale vo všeobecnosti sa pohybuje v intervale od asi 10 minút do asi 5 hodín, s výhodou v intervale od asi 30 minút do asi 3 hodín.

Produktovod medzi prvým a druhým štádiom voliteľne obsahuje náplň, napríklad Raschigove krúžky alebo Sulzerove zmiešavacie prvky, ktoré umožňujú kontrolovanú expanziu reakčnej zmesi do plynnej fázy. Toto sa týka najmä jednofázového postupu.

Reaktor druhého štádia podobne s výhodou obsahuje katalytický materiál podľa vynálezu, najmä v granulovanej forme. Reaktor poskytuje ďalšie zlepšenie vlastností produktu v porovnaní s reaktorom bez katalyzátora najmä pri vyšších tlakoch a/alebo za prítomnosti veľkého nadbytku vody v reakčnej zmesi. Teplota a tlak by sa mali voliť tak, aby viskozita reakčnej zmesi ostala dostatočne malá, aby sa zabránilo akémukoľvek zalepeniu povrchu katalyzátora. Podľa vynálezu je výstup z druhého štádia procesu tiež vybavený sitami alebo filtrami, ktoré zaručujú čistotu reakčnej zmesi a oddeľujú katalyzátor od reakčnej zmesi.

V štádiu 3 sa prvá kvapalná alebo prvá tuhá fáza alebo zmes prvej kvapalnej a prvej tuhej fázy zmieša s plynou alebo kvapalnou fázou obsahujúcou vodu, s výhodou s vodou alebo vodnou parou. Toto sa uskutočňuje kontinuálne. Množstvo pridanej vody (ako kvapaliny) je s výhodou v intervale od asi 50 do asi

1500 ml, s väčšou výhodou v intervale od asi 100 do asi 500 ml, v každom prípade vzhľadom na 1 kg prvej kvapalnej alebo prvej tuhej fázy alebo zmesi prvej kvapalnej a prvej tuhej fázy. Toto pridanie vody primárne kompenzuje straty vody počas štádia 2 a podporuje hydrolýzu kyselinových amidových skupín v syntetickej zmesi. To má za následok ďalšiu výhodu tohto vynálezu, že zmes východiskových látok, ktorá sa používa v štádiu 1, sa dá používať s iba malým nadbytkom vody.

Plynná alebo kvapalná fáza obsahujúca vodu sa s výhodou predhreje vo výmenníku tepla pred tým, ako sa zavedie do štádia 3, a potom sa zmieša s prvou kvapalnou alebo prvou tuhú fázou alebo zmesou prvej tuhej a prvej kvapalnej fázy. Reaktor môže byť voliteľne vybavený zmiešavacími prvkami, ktoré podporujú miešanie zložiek. Štádium 3 možno uskutočňovať pri teplote od 150 do 370 °C a tlaku od 0,1 do 30×10^6 Pa; ak sa používa vrstva katalyzátora podľa vynálezu, možno použiť podmienky platné pre štádium 1. Inak je teplota s výhodou 180 až 300 °C, s osobitnou výhodou 220 až 280 °C. Tlak je s výhodou od 1 do 10×10^6 Pa, s osobitnou výhodou od 2×10^6 do 7×10^6 Pa.

Tlak a teplotu možno upraviť voči sebe navzájom tak, aby syntetická zmes existovala ako jediná kvapalná alebo tuhá fáza. V ďalšom uskutočnení sa tlak a teplota volia tak, aby sa získala kvapalná alebo tuhá fáza alebo zmes tuhej a kvapalnej fázy a tiež plynná fáza. V tomto uskutočnení kvapalná alebo tuhá fáza alebo zmes kvapalnej a tuhej fázy zodpovedá zmesi produktov, zatiaľ čo plynná fáza sa oddelí. V rámci tohto štádia možno plynnú fázou oddeliť od kvapalnej alebo tuhej fázy alebo od zmesi tuhej a kvapalnej fázy naraz, alebo syntetická zmes tvoriaca sa v tomto štádiu môže byť prítomná v dvojfázovej forme: kvapalná/plynná, tuhá/plynná alebo kvapalno-tuhá/plynná.

Tlak možno upraviť pri predvolenej teplote tak, aby bol tlak menší ako rovnovážny tlak pár amoniaku, ale väčší ako rovnovážny tlak pár ostatných komponentov v syntetickej zmesi pri danej teplote. Takýmto spôsobom je možné pôsobiť v prospech odstraňovania amoniaku a tým urýchliť hydrolýzu kyselinových amidových skupín.

Aparatúra/reaktory použiteľné v tomto štádiu môžu byť identické s tými, ktoré sa používajú v štádiu 1, ako je diskutované vyššie.

Čas prevoja v tomto štádiu podobne nepodlieha žiadnym obmedzeniam, ale ekonomické dôvody vo všeobecnosti diktujú interval od asi 10 minút do asi 10 hodín, s výhodou asi 60 až asi 8 hodín, s osobitnou výhodou asi 60 minút až asi 6 hodín.

Zmes produktov získaná v štádiu 3 sa môže ďalej spracovať podľa nižšie uvedeného popisu.

Vo výhodnom uskutočnení sa zmes produktov zo štádia 3 podrobí postkondenzácii v štádiu 4 pri teplotách od asi 200 do asi 350 °C, s výhodou pri teplotách od asi 220 do 300 °C, s osobitnou výhodou od asi 240 do 270 °C. Štádium 4 sa uskutoční pri tlaku, ktorý je pod tlakom štádia 3 a je s výhodou v intervale od asi 5 do 1000 x 10³ Pa, s väčšou výhodou v intervale od asi 10 do asi 300 x 10³ Pa. V kontexte tohto štádia sa teplota a tlak volia tak, aby sa získala druhá plynná fáza a druhá kvapalná alebo tuhá fáza alebo zmes druhej kvapalnej a druhej tuhej fázy, ktoré obsahujú polyamid.

Postkondenzácia štádia 4 sa s výhodou uskutočňuje tak, že relatívna viskozita (meraná pri teplote 25 °C a koncentrácii 1 g polyméru na 100 ml v kyseline sírovej s koncentráciou 96 % hmotnostných) polyamidu nadobúda hodnotu v intervale od asi 1,6 do asi 3,5.

Vo výhodnom uskutočnení možno akúkoľvek vodu prítomnú v kvapalnej fáze vytlačiť pomocou inertného plynu, napríklad dusíka.

Čas prevoja reakčnej zmesi v štádiu 4 závisí najmä od požadovanej relatívnej viskozity, teploty, tlaku a množstva vody pridaného v štádiu 3.

Ak sa štádium 3 uskutočňuje ako jednofázový režim, produktovod medzi štádiom 3 a štádiom 4 môže voliteľne obsahovať náplň, napríklad Raschigove krúžky alebo Sulzerove zmiešavacie prvky, ktoré umožňujú kontrolovanú expanziu syntetickej zmesi v plynnej fáze.

Aj štvrté štádium možno uskutočniť s použitím katalyzátora podľa vynálezu. Použitie katalyzátora v štádiu 4 zlepšuje narastanie molekulovej hmotnosti, najmä keď relatívna viskozita výtoku z tretieho - alebo v prípade trojstupňového postupu - druhého štádia je menšia ako $RV = 1,6$ - a/alebo keď je molárny obsah nitrilových

skupín a kyselinových amidových skupín v polyméri väčší ako 1 %, vždy vzhľadom na sumu mólov použitého dinitrilu a diamínu.

V ďalšom uskutočnení vynálezu môže byť štádium 3 vynechané a polyamid sa môže pripraviť uskutočnením štádií (1), (2) a (4).

Tento variant sa s výhodou uskutočňuje nasledovne:

V štádiu 1 sa reakcia uskutoční podľa vyššie uvedeného popisu.

Reakčná zmes sa spracuje v štádiu 2 podľa vyššie uvedeného popisu alebo pri teplote v intervale od asi 220 do asi 300 °C a tlaku v intervale od asi 1 do asi 7×10^6 Pa, pričom tlak v štádiu 2 je aspoň o $0,5 \times 10^6$ Pa nižší ako v štádiu 1. Súčasne sa oddelí získaná prvá plynná fáza od prvej kvapalnej fázy.

Prvá kvapalná fáza získaná v štádiu 2 sa spracuje v štádiu 4 ako v štádiu 1 alebo pri teplote v intervale od asi 220 do 300 °C a tlaku v intervale od asi 10 do asi 300×10^3 Pa, pričom získaná druhá, vodu a amoniak obsahujúca plynná fáza sa oddelí od druhej kvapalnej fázy. V rámci tohto štádia sa relatívna viskozita (meraná podľa vyššie uvedeného spôsobu) získaného polyamidu upraví na požadovanú hodnotu v intervale od asi 1,6 do asi 3,5 voľbou teploty a času prestoja.

Získaná druhá kvapalná fáza sa potom konvenčne odstráni a v prípade potreby spracuje.

V ďalšom výhodnom uskutočnení predloženého vynálezu sa aspoň jedna z plynných fáz získaných v príslušných štádiách môže recyklovať do aspoň jedného z predchádzajúcich štádií.

Ďalej je výhodné zvoliť teplotu a tlak v štádiu 1 alebo v štádiu 3 alebo v štádiu 1 aj v štádiu 3 tak, aby sa získala kvapalná alebo tuhá fáza alebo zmes kvapalnej a tuhej fázy a plynná fáza a túto plynnú fázou oddeliť.

Obrázok 1 ilustruje aparatúru na uskutočnenie postupu podľa vynálezu.

Legenda k skratkám:

V : vstup suroviny

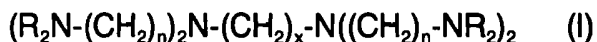
ADN : adiponitril
 HMD : hexametyléndiamín
 1 : štádium 1
 2 : štádium 2
 3 : štádium 3
 4 : štádium 4
 A : výstup

Ďalej v kontexte postupu podľa vynálezu je tiež možné uskutočniť predĺženie reťazca alebo jeho rozvetvenie alebo kombináciu oboch. Na tento účel sa v jednotlivých štádiách pridávajú látky rozvetvujúce alebo predlžujúce reťazec známe odborníkom v danej oblasti. Tieto látky sa s výhodou pridávajú v štádiu 3 alebo 4.

Použiteľnými látkami sú:

Trojsýtné amíny alebo karboxylové kyseliny ako rozvetvujúce činidlá alebo sieťovacie činidlá. Príklady vhodných aspoň trojsýtnych amínov alebo karboxylových kyselín sú opísané v EP-A-0 345 648. Tieto aspoň trojsýtné amíny majú aspoň tri aminoskupiny, ktoré sú schopné reagovať s karboxylovými skupinami. S výhodou nemajú žiadne karboxylové skupiny. Tieto aspoň trojsýtné karboxylové kyseliny majú aspoň tri karboxylové skupiny, ktoré sú schopné reagovať s amínmi a ktoré môžu byť prítomné napríklad aj vo forme svojich derivátov, napríklad esterov. Tieto karboxylové kyseliny s výhodou neobsahujú žiadne aminoskupiny schopné reagovať s karboxylovými skupinami. Príkladmi vhodných karboxylových kyselín sú kyselina trimesinová, trimerizované mastné kyseliny pripravené napríklad z kyseliny olejovej a majúce od 50 do 60 atómov uhlíka, naftalénpolykarboxylové kyseliny, napríklad kyselina naftalén-1,3,5,7-tetrakarboxylová. Karboxylové kyseliny sú s výhodou definované organické zlúčeniny a nie polymérne zlúčeniny.

Medzi príklady amínov s aspoň 3 aminoskupinami patrí nitriltrialkylamín, najmä nitriltriétanamín, dialkyléntriamíny, najmä dietyléntriamín, trialkyléntetramíny a tetraalkylénpentamíny, pričom alkylénové zoskupenia sú s výhodou etylénové zoskupenia. Navyše sa ako amíny môžu použiť aj dendriméry. Dendriméry majú s výhodou všeobecný vzorec I



kde

R je H alebo $-(CH_2)_n-NR^1_2$, kde

R^1 je H alebo $-(CH_2)_n-NR^2_2$, kde

R^2 je H alebo $-(CH_2)_n-NR^3_2$, kde

R^3 je H alebo $-(CH_2)_n-NH_2$,

n je celé číslo od 2 do 6, a

x je celé číslo od 2 do 14.

n je s výhodou 3 alebo 4, najmä 3, a x je celé číslo od 2 do 6, s výhodou od 2 do 4, najmä 2. Radikály R tiež môžu mať uvedené významy nezávisle od seba navzájom. R je s výhodou atóm vodíka alebo radikál $-(CH_2)_n-NH_2$.

Vhodnými karboxylovými kyselinami sú tie, ktoré majú od 3 do 10 karboxylových kyselinových skupín, s výhodou 3 alebo 4 karboxylové kyselinové skupiny. Výhodné karboxylové kyseliny sú tie, ktoré majú aromatické a/alebo heterocyklické jadro. Príkladmi sú radikály benzyl, naftyl, antraceny, bifeny, alebo trifeny, alebo heterocykly ako pyridín, bipyridín, pyrol, indol, furán, tiofén, purín, chinolín, fenantén, porfyrín, ftalokyanín, naftalokyanín. Uprednostňuje sa kyselina 3,5,3',5'-bifenylyltetrakarboxylová - ftalokyanín, naftalokyanín, kyselina 3,5,5',5'-bifenylyltetrakarboxylová, kyselina 1,3,5,7-naftaléntetrakarboxylová, kyselina 2,4,6-pyridíntrikarboxylová, kyselina 3,5,3',5'-bipyridyltetrakarboxylová, kyselina 3,5,3',5'-benzofenón-tetrakarboxylová, kyselina 1,3,6,8-akridíntetrakarboxylová, s osobitnou výhodou kyselina 1,3,5-benzéntrikarboxylová (kyselina trimesinová) a kyselina 1,2,4,5-benzéntetrakarboxylová. Také zlúčeniny sú komerčne dostupné, alebo ich možno pripraviť podľa postupu opísaného v DE-A-43 12 182. Ak sa použijú ortosubstitované aromatické zlúčeniny, tvorba imidov sa s výhodou vylúči výberom vhodných reakčných teplôt.

Tieto látky sú aspoň trojsýtné, s výhodou aspoň štvorsýtné. Počet funkčných skupín môže byť od 3 do 16, s výhodou od 4 do 10, s osobitnou výhodou od 4 do 8. Postupy podľa vynálezu sa uskutočňujú s použitím buď aspoň trojsýtnych amínov alebo aspoň trojsýtnych karboxylových kyselín, ale nie zmesí takých amínov alebo karboxylových kyselín. Malé množstvá aspoň trojsýtnych amínov však môžu byť prítomné v trojsýtnych karboxylových kyselinách a naopak.

Tieto látky sú prítomné v množstve od 1 do 50 $\mu\text{mol/g}$ polyamidu, s výhodou od 1 do 35, s osobitnou výhodou od 1 do 20 $\mu\text{mol/g}$ polyamidu. Tieto látky sú s výhodou prítomné v množstve od 3 do 150, s osobitnou výhodou od 5 do 100, najmä od 10 do 70 μmol ekvivalentov polyamidu. Ekvivalenty sú založené na počte funkčných aminoskupín alebo karboxylových kyselinových skupín.

Dvojsýtné karboxylové kyseliny alebo dvojsýtné amíny slúžia ako predlžovače reťazca. Tieto majú 2 karboxylové kyselinové skupiny, ktoré môžu reagovať s aminoskupinami, alebo 2 aminoskupiny, ktoré môžu reagovať s karboxylovými kyselinami. Dvojsýtné karboxylové kyseliny alebo amíny popri karboxylových kyselinových skupinách alebo aminoskupinách neobsahujú žiadne ďalšie funkčné skupiny schopné reakcie s aminoskupinami alebo karboxylovými kyselinovými skupinami. S výhodou neobsahujú žiadne ďalšie funkčné skupiny. Príkladmi vhodných dvojsýtnych amínov sú tie, ktoré tvoria soli s dvojsýtnymi karboxylovými soľami. Môžu byť lineárne alifatické, napríklad C_{1-14} -alkyléndiamín, s výhodou C_{2-6} -alkyléndiamín, napríklad hexyléndiamín. Môžu byť aj cykloalifatické. Príkladmi sú izofoforándiamín, dicycycan, laramín. Použiteľné sú aj rozvetvené alifatické diamíny, pričom príkladom je Vestamin TMD (trimetylhexametyléndiamín od Hüls AG). Celé amíny môžu byť substituované C_{1-12} -alkylovými, s výhodou C_{1-14} -alkylovými radikálmi na uhlíkovom skelete.

Dvojsýtné karboxylové kyseliny sú napríklad tie, ktoré tvoria soli s dvojsýtnymi diamínmi. Môžu to byť lineárne alifatické dikarboxylové kyseliny, ktorými sú s výhodou C_{4-20} -dikarboxylové kyseliny. Príkladmi sú kyselina adipová, kyselina azelaínová, kyselina sebaková, kyselina suberová. Môžu byť aj aromatické. Príkladmi sú kyselina izoftalová, kyselina tereftalová, kyselina naftaléndikarboxylová ako aj dimerizované mastné kyseliny.

Dvojsýtné základné stavebné jednotky (c) sa s výhodou používajú v množstvách od 1 do 55, s osobitnou výhodou od 1 do 30, najmä od 1 do 15 $\mu\text{m/g}$ polyamidu.

Zmes produktov získaná v štádiu 3 alebo druhá kvapalná alebo druhá tuhá fáza alebo zmes druhej kvapalnej a druhej tuhej fázy (zo štádia 4), ktoré obsahujú polyamid, s výhodou taveninu polyamidu, sa s výhodou odstráni z reakčnej nádoby

konvenčným spôsobom, napríklad pomocou čerpadla. Následne sa získaný polyamid môže spracovať podľa konvenčných spôsobov, ako je opísané napríklad v DE-A 43 21 683 (strana 3, riadok 54, až strana 4, riadok 3).

Vo výhodnom uskutočnení hladina cyklického diméru v nylone 6 získanom podľa vynálezu sa môže ďalej znížiť extrakciou polyamidu najprv vodným roztokom kaprolaktámu a potom vodou a/alebo jeho podrobením extrakcii plynovou fázou (opísaná napríklad v EP-A-0 284 968). Nízkomolekulové zložky získané v tomto dodatočnom spracovaní, napríklad kaprolaktám, lineárny kaprolaktámový oligomér a cyklický kaprolaktámový oligomér, možno recyklovať do prvého a/alebo druhého a/alebo tretieho štádia.

Východisková zmes a reakčná zmes sa môže miešať vo všetkých štádiách s regulátormi reťazca, napríklad alifatickými a aromatickými karboxylovými a dikarboxylovými kyselinami a katalyzátormi, napríklad kyselinovými zlúčeninami fosforu v množstvách v intervale od 0,01 do 5 % hmotnostných, s výhodou v intervale od 0,2 do 3 % hmotnostných vzhľadom na množstvo použitých monomérov tvoriacich polyamid a aminonitrilov. Medzi vhodné regulátory reťazca patrí napríklad kyselina propiónová, kyselina octová, kyselina benzoová, kyselina tereftalová a triacetón-diamín.

Prísady a plnivá ako pigmenty, farbivá a stabilizátory sa vo všeobecnosti pridávajú do syntetickej zmesi pred granuláciou, s výhodou v druhom, treťom a štvrtom štádiu. Osobitne výhodné je používať plnivá a prísady, kedykoľvek syntetická alebo polymérová zmes nenarazí na katalyzátor v pevnej vrstve vo zvyšku spracovania. Jedna alebo viacero gúm zvyšujúcich pevnosť môže byť prítomných v kompozíciách ako prísady v množstvách od 0 do 40 % hmotnostných, s výhodou od 1 do 30 % hmotnostných vzhľadom na celú kompozíciu.

Je napríklad možné použiť zvyčajné prísady zvyšujúce pevnosť, ktoré sú vhodné pre polyamidy a/alebo polyaryléneťery.

Gumy, ktoré podporujú pevnosť polyamidov, majú vo všeobecnosti dve základné vlastnosti: majú elastomérenú časť, ktorá má teplotu sklovatenia menej ako -10°C , s výhodou menej ako -30°C , a obsahujú aspoň jednu funkčnú skupinu, ktorá je schopná interakcie s polyamidom. Medzi vhodné funkčné skupiny patria

napríklad karboxylové kyselinové, karboxylové anhydridové, karboxylové esterové, karboxylové amidové, karboxylové imidové, amino, hydroxylové, epoxidové, uretánové a oxazolinové skupiny.

Medzi gummy, ktoré podporujú pevnosť zmesí, patria napríklad:

EP a EPDM gummy očkované vyššie uvedenými funkčnými skupinami. Medzi vhodné očkovacie činidlá patrí napríklad maleínanhydrid, kyselina itakónová, kyselina akrylová, glycidylakrylát a glycidylmetakrylát.

Tieto monoméry možno očkovať na polymér v tavenine alebo v roztoku, za prítomnosti alebo za neprítomnosti iniciátora voľných radikálov, napríklad kuménhydrogenperoxidu.

Kopolyméry α -olefínov opísané pod polymérmi A, vrátane najmä etylénových kopolymérov, možno tiež použiť ako gummy namiesto polymérov A a možno ich primiešavať ako také do kompozícií podľa vynálezu.

Ďalšou skupinou vhodných elastomérov sú zapuzdrované očkované gummy. Sú to očkované gummy, ktoré sa vyrábajú v emulzii a ktoré majú aspoň jednu tvrdú a jednu mäkkú zložku. Tvrdou zložkou je zvyčajne polymér s teplotou sklovatenia aspoň 25 °C, zatiaľ čo mäkkou zložkou je polymér s teplotou sklovatenia najviac 0 °C. Tieto produkty majú štruktúru vytvorenú z jadra a aspoň jedného puzdra, pričom táto štruktúra je dôsledkom poradia, v ktorom sa pridávajú monoméry. Mäkké zložky sú vo všeobecnosti odvodené od butadiénu, izoprénu, alkylakrylátov, alkylmetakrylátov alebo siloxánov a voliteľne ďalších komonomérov. Vhodné siloxánové jadrá možno pripraviť napríklad vychádzajúc z cyklického oligomérneho oktame-tyltetrasiloxánu alebo tetravinyltetrametyltetrasiloxánu. Tieto možno napríklad nechať reagovať s γ -merkaptopropylmetyldimetoxysilánom v katiónovej polymerizácii s otváraním kruhu, s výhodou za prítomnosti sulfónových kyselín, za vzniku mäkkých siloxánových jadier. Siloxány môžu byť aj zosietené, napríklad uskutočnením polymerizačnej reakcie za prítomnosti silánov s hydrolyzovateľnými skupinami, ako sú halogénové alebo alkoxylové skupiny, napríklad tetraetoxysilán, metyltrimetoxysilán alebo fenyltrimetoxysilán. Medzi vhodné komonoméry tu patrí napríklad sty-rén, akrylonitril a sieťovacie alebo očkovacie monoméry s viac ako jednou polymerizovateľnou dvojitou väzbou, napríklad dialylftalát, divinylbenzén, butándioldiak-

rylát alebo triallyl(izo)kyanurát. Tvrdé zložky sú vo všeobecnosti odvodené od styrénu, α -metylstyrénu a ich kopolymérov, pričom výhodnými komonomérmi sú akrylonitril, metakrylonitril a metylmetakrylát.

Výhodné zapuzdrované očkované gummy majú mäkké jadro a tvrdé puzdro alebo tvrdé jadro, prvé mäkké puzdro a aspoň jedno ďalšie tvrdé puzdro. Zabudovanie funkčných skupín ako karbonylových, karboxylových kyselinových, kyselinových anhydridových, kyselinových amidových, kyselinových imidových, karboxylových esterových, amino, hydroxylových, epoxy, oxazolínových, uretánových, močovínových, laktámových alebo halogénbenzylových skupín sa tu s výhodou uskutočňuje pridaním vhodných funkcionalizovaných monomérov počas polymerizácie posledného puzdra. Medzi vhodné funkcionalizované monoméry patrí napríklad kyselina maleínová, maleínanhydrid, mono- alebo diestery kyseliny maleínovej, *tert*-butyl(met)akrylát, kyselina akrylová, glycidyl(met)akrylát a vinyloxazolín. Podiel monomérov s funkčnými skupinami je vo všeobecnosti v intervale od 0,1 do 25 % hmotnostných, s výhodou v intervale od 0,25 do 15 % hmotnostných vzhľadom na celkovú hmotnosť zapuzdrovanej očkovanej gummy. Hmotnostný pomer mäkkých a tvrdých zložiek je vo všeobecnosti v intervale od 1:9 do 9:1, s výhodou v intervale od 3:7 do 8:2.

Také gummy, ktoré zlepšujú pevnosť polyamidov, sú známe a sú opísané napríklad v EP-A-0 208 187.

Ďalšou skupinou vhodných prísad zvyšujúcich húževnatosť sú termoplastické polyesterové elastoméry. Polyesterové elastoméry sú segmentované kopolyéterestery obsahujúce dlhoreťazcové segmenty vo všeobecnosti odvodené od poly(alkylén)éterglykolov, a krátkoreťazcové segmenty odvodené od nízkomolekulových diolov a dikarboxylových kyselín. Také produkty sú známe a sú opísané v literatúre, napríklad v US 3,651,014. Príslušné produkty sú tiež komerčne dostupné pod názvami Hytrel® (Du Pont), Arnitel® (Akzo) a Pelprene® (Toyobo Co. Ltd.).

Je zrejmé, že je možné použiť aj zmesi rôznych gumm.

Ako ďalšie prísady možno spomenúť napríklad spracovacie pomôcky, stabilizátory a spomaľovače oxidácie, prostriedky proti tepelnému rozkladu a rozkladu ultrafialovým svetlom, mazivá a prostriedky uľahčujúce vyberanie z formy, spoma-

ľovače horenia, farbivá a pigmenty a zmäkčovadlá. Ich podiel je vo všeobecnosti do 40 %, s výhodou do 15 % hmotnostných vzhľadom na celkovú hmotnosť kompozície.

Pigmenty a farbivá sú vo všeobecnosti prítomné v množstvách do 4 %, s výhodou od 0,5 do 3,5 %, najmä od 0,5 do 3 % hmotnostných.

Pigmenty na farbenie termoplastov sú bežne známe, pozrite napríklad R. Gächter a H. Müller, Taschenbuch der Kunststoffadditive, Carl Hanser Verlag, 1983, strany 494 až 510. Prvá výhodná skupina pigmentov, ktorú možno spomenúť, sú biele pigmenty ako oxid zinočnatý, sulfid zinočnatý, olovnatá bieloba ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$), litopón, antimónová bieloba a oxid titaničitý. Z dvoch najbežnejších kryštalických polymorfov (rutil a anatas) oxidu titaničitého je rutilová forma výhodnejšia na použitie ako biely pigment na tvarovacie kompozície podľa vynálezu.

Čierne pigmenty, ktoré možno použiť podľa vynálezu, sú čierna železitá (Fe_3O_4), spinelová čierna ($\text{Cu(Cr,Fe)}_2\text{O}_4$), mangánová čierna (zmes oxidu manganičitého, oxidu kremičitého a oxidu železitého), kobaltová čierna a antimónová čierna a tiež s osobitnou výhodou sadze, ktoré sa obyčajne používajú vo forme pečových alebo plynových sadzí (pozrite G. Benzing, Pigmente für Anstrichmittel, Expert-Verlag (1988), s. 78 a nasl.).

Bude zrejmé, že aby sa získali isté odtiene, podľa vynálezu možno použiť aj anorganické farebné pigmenty ako chrómová zeleň alebo organické farebné pigmenty ako azofarbivá a ftalokyaníny. Také pigmenty sú všeobecne komerčne dostupné.

Ďalej môže byť výhodné použiť vyššie uvedené pigmenty alebo farbivá v zmesi, napríklad sadze s mednatými ftalokyanínmi, keďže toto vo všeobecnosti uľahčuje dispergovanie farby v termoplaste.

Medzi retardéry oxidácie a tepelné stabilizátory, ktoré možno pridať do termoplastických kompozícií podľa vynálezu, patria napríklad halogenidy kovov skupiny I periodickej tabuľky, napríklad halogenidy sodné, halogenidy draselné, halogenidy lítne, voliteľne v spojení s halogenidmi med'nými, napríklad chloridy, bromidy alebo jodidy. Halogenidy, najmä medi, môžu obsahovať aj elektrónovo bohaté

p-ligandy. Príkladmi takých komplexov medi sú halogenidové komplexy medi s tri-fenylfosfínom. Ďalej je možné použiť fluorid zinočnatý a chlorid zinočnatý. Ďalšími možnosťami sú stéricky bránené fenoly, hydrochinóny, substituovaní zástupcovia tejto skupiny, sekundárne aromatické amíny, voliteľne v spojení s fosfor obsahujúcimi kyselinami a ich soľami, a zmesi týchto zlúčenín, s výhodou v koncentrácii do 1 % hmotnostného vzhľadom na hmotnosť zmesi.

Príkladmi UV stabilizátorov sú rôzne substituované rezorcinoly, salicyláty, benzotriazoly a benzofenóny, ktoré sa vo všeobecnosti používajú v množstvách do 2 % hmotnostných.

Mazivá a prostriedky uľahčujúce vyberanie z formy, ktoré sa všeobecne zahŕňajú do termoplastových kompozícií v množstvách do 1 % hmotnostného, sú kyselina stearová, stearylalkohol, alkylstearáty a N-alkylstearamidy a tiež estery pentaerytritolu s masnými kyselinami s dlhým reťazcom. Je tiež možné použiť soli vápnika, zinku alebo hliníka a kyseliny stearovej a tiež dialkylketóny, napríklad distearylketón.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Postup na prípravu polyamidu, vyznačujúci sa tým, že zahŕňa reakciu aspoň jedného dinitrilu a aspoň jedného diamínu s vodou pri teplote od 90 do 400 °C a tlaku od 0,1 do 50.10⁶ Pa v molárnom pomere aspoň 1:1 pre vodu k sume dinitrilu a diamínu za prítomnosti heterogénneho katalyzátora vybraného zo skupiny, ktorú tvorí oxid hlinitý, oxid cínu, oxid kremičitý, oxidy druhej až šiestej prechodnej skupiny periodickej tabuľky, oxidy lantanoidov a aktinoidov, fylosilikáty a zeolity.
2. Postup podľa nároku 1, vyznačujúci sa tým, že použitý katalyzátor je vybraný zo skupiny, ktorú tvorí beta-zeolit, fylosilikát a oxid titaničitý.
3. Postup podľa nároku 1 alebo 2, vyznačujúci sa tým, že použitým katalyzátorom je oxid titaničitý s výhodou obsahujúci 70 až 100 % hmotnostných anatasu a 0 až 30 % hmotnostných rutilu, kde katalyzátor až do 40 % hmotnostných oxidu titaničitého môže byť nahradený oxidom volfrámovým.
4. Postup podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 3, vyznačujúci sa tým, že do 40 % hmotnostných oxidu titaničitého je nahradených oxidom volfrámovým.
5. Kontinuálny postup podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 4.
6. Dávkový postup podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 4.
7. Kontinuálny postup na prípravu polyamidu reakciou aspoň jedného dinitrilu a aspoň jedného diamínu s vodou, vyznačujúci sa tým, že zahŕňa
 - (1) reakciu aspoň jedného dinitrilu a aspoň jedného diamínu s vodou pri teplote od 90 do 400 °C a tlaku od 0,1 do 35 x 10⁶ Pa v prietokovej rúrke obsahujúcej katalyzátor na báze Brönstedovej kyseliny vybraný spomedzi katalyzátorov na báze beta-zeolitov, fylosilikátov alebo oxidu titaničitého pozostávajúceho zo 70 až 100 % hmotnostných anatasu a od 0 do 30 %

hmotnostných rutilu a v ktorom až do 40 % hmotnostných oxidu titaničitého možno nahradiť oxidom volfrámovým, čím sa získa reakčná zmes,

(2) ďalej reakciu reakčnej zmesi pri teplote od 150 do 400 °C a tlaku, ktorý je nižší ako tlak v štádiu 1, za prítomnosti alebo neprítomnosti katalyzátora na báze Brönstedovej kyseliny vybraného spomedzi katalyzátorov na báze beta-zeolitu, fylosilikátu alebo oxidu titaničitého pozostávajúceho zo 70 až 100 % hmotnostných anatasu a od 0 do 30 % hmotnostných rutilu, a v ktorom až do 40 % hmotnostných oxidu titaničitého môže byť nahradené oxidom volfrámovým, pričom teplota a tlak sa volia tak, aby sa získala prvá plynná fáza a prvá kvapalná alebo prvá tuhá fáza alebo zmes prvej tuhej a prvej kvapalnej fázy, a prvá plynná fáza sa oddelí od prvej kvapalnej alebo prvej tuhej fázy alebo od zmesi prvej kvapalnej a prvej tuhej fázy a

(3) zmiešanie prvej kvapalnej alebo prvej tuhej fázy alebo zmesi prvej kvapalnej a prvej tuhej fázy s plynnou alebo kvapalnou fázou obsahujúcou vodu pri teplote od 150 do 370 °C a pri tlaku od 0,1 do 30×10^6 Pa, čím sa získa zmes produktov.

8. Kontinuálny postup na prípravu polyamidu reakciou aspoň jedného dinitrilu a aspoň jedného diamínu s vodou, vyznačujúci sa tým, že zahŕňa

(1) reakciu aspoň jedného dinitrilu a aspoň jedného diamínu s vodou pri teplote od 90 do 400 °C a tlaku od 0,1 do 35×10^6 Pa v prietokovej rúrke obsahujúcej katalyzátor na báze Brönstedovej kyseliny vybraný spomedzi katalyzátorov na báze beta-zeolitov, fylosilikátov alebo oxidu titaničitého pozostávajúceho zo 70 až 100 % hmotnostných anatasu a od 0 do 30 % hmotnostných rutilu a v ktorom až do 40 % hmotnostných oxidu titaničitého možno nahradiť oxidom volfrámovým, čím sa získa reakčná zmes,

(2) ďalej reakciu reakčnej zmesi pri teplote od 150 do 400 °C a tlaku, ktorý je nižší ako tlak v štádiu 1, za prítomnosti alebo neprítomnosti katalyzátora na báze Brönstedovej kyseliny vybraného spomedzi katalyzátorov na báze beta-zeolitu, fylosilikátu alebo oxidu titaničitého

pozostávajúceho zo 70 až 100 % hmotnostných anatasu a od 0 do 30 % hmotnostných rutilu, a v ktorom až do 40 % hmotnostných oxidu titaničitého môže byť nahradené oxidom volfrámovým, pričom teplota a tlak sa volia tak, aby sa získala prvá plynná fáza a prvá kvapalná alebo prvá tuhá fáza alebo zmes prvej tuhej a prvej kvapalnej fázy, a prvá plynná fáza sa oddelí od prvej kvapalnej alebo prvej tuhej fázy alebo od zmesi prvej kvapalnej a prvej tuhej fázy a

(3) zmiešanie prvej kvapalnej alebo prvej tuhej fázy alebo zmesi prvej kvapalnej a prvej tuhej fázy s plynnou alebo kvapalnou fázou obsahujúcou vodu pri teplote od 150 do 370 °C a tlaku od 0,1 do 30 x 10⁶ Pa v prietokovej rúrke obsahujúcej katalyzátor na báze Brönstedovej kyseliny vybraný spomedzi katalyzátorov na báze beta-zeolitu, fylosilikátu alebo oxidu titaničitého pozostávajúceho zo 70 až 100 % hmotnostných anatasu a od 0 do 30 % hmotnostných rutilu a v ktorom až do 40 % hmotnostných oxidu titaničitého možno nahradiť oxidom volfrámovým, čím sa získa zmes produktov.

9. Postup podľa nároku 7 alebo 8, vyznačujúci sa tým, že ďalej zahŕňa nasledujúce štádium:

(4) postkondenzácia zmesi produktov pri teplote od 200 do 350 °C a tlaku, ktorý je nižší ako tlak v štádiu 3, pričom teplota a tlak sa volí tak, aby sa získala druhá, vodu a amoniak obsahujúca plynná fáza a druhá kvapalná alebo druhá tuhá fáza alebo zmes druhej kvapalnej a druhej tuhej fázy, ktoré obsahujú polyamid.

10. Kontinuálny postup na prípravu polyamidu reakciou aspoň jedného dinitrilu a aspoň jedného diamínu s vodou, vyznačujúci sa tým, že zahŕňa

(1) reakciu aspoň jedného dinitrilu a aspoň jedného diamínu s vodou pri teplote od 90 do 400 °C a tlaku od 0,1 do 35 x 10⁶ Pa v prietokovej rúrke obsahujúcej katalyzátor na báze Brönstedovej kyseliny vybraný spomedzi katalyzátorov na báze beta-zeolitov, fylosilikátov alebo oxidu titaničitého pozostávajúceho zo 70 až 100 % hmotnostných anatasu a od 0 do 30 %

hmotnostných rutilu a v ktorom až do 40 % hmotnostných oxidu titaničitého možno nahradiť oxidom volfrámovým, čím sa získa reakčná zmes,

(2) ďalej reakciu reakčnej zmesi pri teplote od 150 do 400 °C a tlaku, ktorý je nižší ako tlak v štádiu 1, za prítomnosti alebo neprítomnosti katalyzátora na báze Brönstedovej kyseliny vybraného spomedzi katalyzátorov na báze beta-zeolitu, fylosilikátu alebo oxidu titaničitého pozostávajúceho zo 70 až 100 % hmotnostných anatasu a od 0 do 30 % hmotnostných rutilu, a v ktorom až do 40 % hmotnostných oxidu titaničitého môže byť nahradené oxidom volfrámovým, pričom teplota a tlak sa volia tak, aby sa získala prvá plynná fáza a prvá kvapalná alebo prvá tuhá fáza alebo zmes prvej tuhej a prvej kvapalnej fázy, a prvá plynná fáza sa oddelí od prvej kvapalnej alebo prvej tuhej fázy alebo od zmesi prvej kvapalnej a prvej tuhej fázy a

(4) postkondenzácia prvej kvapalnej alebo prvej tuhej fázy alebo zmesi prvej kvapalnej a prvej tuhej fázy pri teplote od 200 do 350 °C a tlaku, ktorý je nižší ako tlak v štádiu 3, pričom teplota a tlak sa volia tak, aby sa získala druhá, vodu a amoniak obsahujúca plynná fáza a druhá kvapalná alebo druhá tuhá fáza alebo zmes druhej kvapalnej a druhej tuhej fázy, z ktorých každá obsahuje polyamid.

11. Postup podľa ktoréhokoľvek z nárokov 7 až 10, vyznačujúci sa tým, že teplota a tlak v štádiu 1 alebo v štádiu 3 alebo v štádiu 1 aj v štádiu 3 sú zvolené tak, aby sa získala kvapalná alebo tuhá fáza alebo zmes kvapalnej a tuhej fázy a plynná fáza a táto plynná fáza sa oddelí.
12. Postup podľa ktoréhokoľvek z nárokov 7 až 11, vyznačujúci sa tým, že reakcia štádia 1 sa uskutočňuje s použitím molárneho pomeru celkovej sumy dinitrilu a diamínu k vode od 1:1 do 1:30.
13. Postup podľa ktoréhokoľvek z nárokov 7 až 12, vyznačujúci sa tým, že v štádiu 3 sa plynná alebo kvapalná fáza obsahujúca vodu pridáva v množstve od 50 do 1500 ml vody na 1 kg prvej kvapalnej alebo prvej tuhej fázy alebo zmesi prvej kvapalnej a prvej tuhej fázy.

14. Postup podľa ktoréhokoľvek z nárokov 7 až 13, vyznačujúci sa tým, že aspoň jedna z plynných fáz získaných v príslušných štádiách sa recykluje do aspoň jedného z predchádzajúcich štádií.
15. Postup podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 14, vyznačujúci sa tým, že použitým dinitrilom je alfa,omega-alkyléndinitril s alkylénovým zoskupením ($-\text{CH}_2-$) s 3 až 11 atómami uhlíka alebo alkylaryldinitril s 7 až 12 atómami uhlíka.
16. Postup podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 15, vyznačujúci sa tým, že použitým dinitrilom je adiponitril.
17. Postup podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 16, vyznačujúci sa tým, že použitým diamínom je alfa,omega-alkyléndiamín s alkylénovým zoskupením ($-\text{CH}_2-$) s 3 až 14 atómami uhlíka alebo alkylaryldiamín s 9 až 14 atómami uhlíka.
18. Postup podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 17, vyznačujúci sa tým, že použitým diamínom je hexametyléndiamín.
19. Postup podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 18, vyznačujúci sa tým, že sa pri ňom používa nasledujúca zmes:

od 50 do 99,99 % hmotnostných celkového dinitrilu a diamínu,

od 0,01 do 50 % hmotnostných aspoň jednej dikarboxylovej kyseliny vybranej zo skupiny pozostávajúcej z alifatických C_4 - C_{10} - α,ω -dikarboxylových kyselín, aromatických C_8 - C_{12} -dikarboxylových kyselín a C_5 - C_8 -cykloalkándikarboxylových kyselín,

od 0 do menej ako 50 % hmotnostných aminonitrilu a tiež od 0 do 50 % hmotnostných α,ω - C_5 - C_{12} -aminokyseliny alebo príslušného laktámu,

od 0 do 10 % hmotnostných aspoň jednej anorganickkej kyseliny alebo jej soli,

pričom jednotlivé hmotnostné percentá dávajú súčet 100 %.

20. Postup podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 19, vyznačujúci sa tým, že diamín je použitý vo forme roztoku vo vode.