[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C08G 69/00
C08G 69/04
C08G 69/08
C08G 69/16

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01812612.X

[45] 授权公告日 2005 年 12 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1233690C

[22] 申请日 2001.7.10 [21] 申请号 01812612.X
[30] 优先权
[32] 2000.7.11 [33] DE [31] 10033544.6
[86] 国际申请 PCT/EP2001/007944 2001.7.10
[87] 国际公布 WO2002/008313 德 2002.1.31
[85] 进入国家阶段日期 2003.1.10
[71] 专利权人 巴斯福股份公司
地址 德国路德维希港
[72] 发明人 P·巴斯勒 H·温特林
R-H·菲舍尔 W·洛斯
审查员 胡华中

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 4 页 说明书 21 页

[54] 发明名称 由氨基腈连续制备聚酰胺的方法

[57] 摘要

本发明涉及通过至少一种氨基腈与水反应来制备聚酰胺的连续方法。该方法包括如下步骤：(1)在 90 到 400℃的温度和 0.1 到 35 ×10[6]Pa 的压力下，在装有布朗斯台德酸催化剂的流管中，在有机液体稀释剂的存在下，使至少一种氨基腈与水反应，以得到反应混合物，其中布朗斯台德酸催化剂选自 β-沸石催化剂、片状-硅酸盐催化剂，或含 70 到 100 重量%的锐钛矿和 0 到 30 重量%的金红石且其中至多 40 重量%的二氧化钛可以被氧化钨替代的二氧化钛催化剂，(2)在 150 到 400℃的温度和较步骤 1 中压力略低的压力下，使反应混合物在布朗斯台德酸催化剂的存在下进一步反应，布朗斯台德酸催化剂选自 β-沸石催化剂、片状-硅酸盐催化剂或含 70 到 100 重量%的锐钛矿和 0 到 30 重量%的金红石且其中至多 40 重量%的二氧化钛可以被氧化钨替代的二氧化钛催化剂，选择温度与压力以便得到第一种气相和第一种液相或第一种固相或第一种固相和第一种液相的混合物，并使第一种气相与第一种液相或第一种固相，或与第一种液相和第一种固相的混合物分离，以及(3)在 150 到 370℃的温度和 0.1 到 30 ×10[6]Pa 的压力下，将第一种液相或第一种固相或第一种液相和第一种固相的混合物与一种含水的气相或液相混合，以得到产物混合物。

ISSN1008-4274

1. 一种通过至少一种氨基腈与水反应来制备聚酰胺的连续方法，该方法包括：

(1)在 90 到 400℃的温度和 0.1 到 35×10^6Pa 的压力下，在装有布朗斯台德酸催化剂的流管中，在有机液体稀释剂的存在下，使至少一种氨基腈与水反应，以得到反应混合物，其中布朗斯台德酸催化剂选自 β-沸石催化剂、片状-硅酸盐催化剂或含有 70 到 100 重量%的锐钛矿和 0 到 30 重量%的金红石且其中至多 40 重量%的二氧化钛可以被氧化钨替代的二氧化钛催化剂，

(2)在 150 到 400℃的温度和较步骤 1 中压力略低的压力下，使反应混合物在布朗斯台德酸催化剂的存在下进一步反应，其中布朗斯台德酸催化剂选自 β-沸石催化剂、片状-硅酸盐催化剂或含有 70 到 100 重量%的锐钛矿和 0 到 30 重量%的金红石、且其中至多 40 重量%的二氧化钛可以被氧化钨替代的二氧化钛催化剂，选择温度与压力以便得到第一种气相和第一种液相或第一种固相或第一种固相和第一种液相的混合物，并使第一种气相与第一种液相或第一种固相，或与第一种液相和第一种固相的混合物分离，以及

(3)在 150 到 370℃的温度和 0.1 到 30×10^6Pa 的压力下，将第一种液相或第一种固相或者第一种液相和第一种固相的混合物与含水的气相或液相混合，以得到产物混合物。

2. 一种通过至少一种氨基腈与水反应来制备聚酰胺的连续方法，该方法包括：

(1) 在 90 到 400℃的温度和 0.1 到 35×10^6Pa 的压力下，在布朗斯台德酸催化剂的流管中，在有机液体稀释剂的存在下，使至少一种氨基腈与水反应，以得到反应混合物，其中布朗斯台德酸催化剂选自 β-沸石催化剂、片状-硅酸盐催化剂或含 70 到 100 重量%的锐钛矿和 0 到 30 重量%的金红石且其中至多 40 重量%的二氧化钛可以被氧化钨

替代的二氧化钛催化剂，

(2)在150到400℃的温度和较步骤1中压力略低的压力下，使反应混合物在布朗斯台德酸催化剂的存在下进一步反应，其中布朗斯台德酸催化剂选自β-沸石催化剂、片状-硅酸盐催化剂或含70到100重量%的锐钛矿和0到30重量%的金红石且其中至多40重量%的二氧化钛可以被氧化钨替代的二氧化钛催化剂，选择温度与压力以便得到第一种气相和第一种液相或第一种固相或第一种固相和第一种液相的混合物，并使第一种气相与第一种液相或第一种固相，或与第一种液相和第一种固相的混合物分离，以及

(3)在150到370℃的温度和0.1到30×10^6Pa的压力下，在装有布朗斯台德酸催化剂的流管中，使第一种液相或第一种固相或第一种液相和第一种固相的混合物与一种包含水的气相或液相混合，以得到产物混合物，其中布朗斯台德酸催化剂选自β-沸石催化剂、片状-硅酸盐催化剂或含70到100重量%的锐钛矿和0到30重量%的金红石且其中至多40重量%的二氧化钛可以被氧化钨替代的二氧化钛催化剂。

3.根据权利要求1或2的方法，进一步包含下面的阶段：

(4)使产物混合物在200到350℃的温度和较步骤3中的压力为低的压力下后缩合，选择温度与压力以便得到含水和氨的第二气相，和其中含聚酰胺的第二液相或第二固相或第二液相和第二固相的混合物。

4. 一种通过至少一种氨基腈与水反应来制备聚酰胺的连续方法，该方法包括：

(1) 在90到400℃的温度和0.1到35×10^6Pa的压力下，在装有布朗斯台德酸催化剂的流管中，在有机液体稀释剂的存在下，使至少一种氨基腈与水反应，以得到反应混合物，其中布朗斯台德酸催化剂选自β-沸石催化剂、片状-硅酸盐催化剂，或含70到100重量%的锐钛矿和0到30重量%的金红石且其中至多40重量%的二氧化钛可以被氧化钨替代的二氧化钛催化剂，

(2)在150到400℃的温度和较步骤1中压力略低的压力下，使反应混合物在布朗斯台德酸催化剂的存在下进一步反应，其中布朗斯台德酸催化剂选自β-沸石催化剂、片状-硅酸盐催化剂或含70到100重量%的锐钛矿和0到30重量%的金红石且其中至多40重量%的二氧化钛可以被氧化钨替代的二氧化钛催化剂，选择温度与压力以便得到第一种气相和第一种液相或第一种固相或第一种固相和第一种液相的混合物，并使第一种气相与第一种液相或第一种固相，或与第一种液相和第一种固相的混合物分离，以及

(4)使第一种液相或第一种固相或第一种液相和第一种固相的混合物在200到350℃的温度和较步骤3中的压力为低的压力下后缩合，选择温度与压力以便得到含水和氨的第二气相，和其中含有聚酰胺的第二液相或第二固相或第二液相和第二固相的混合物。

5. 根据权利要求1到4中任一项的方法，其中选择阶段1或阶段3或阶段1和阶段3二者的温度与压力，以便得到一种液相或一种固相或一种液相和固相的混合物和一种气相，以便分离出气相。

6. 根据权利要求1到4中任一项的方法，其中阶段1的反应中氨基腈与水的摩尔比为1:1到1:30。

7. 根据权利要求1到4中任一项的方法，其中在阶段3中含水的气或液相是以每1千克第一种液相或第一种固相或第一种液相和第一种固相的混合物50到1500毫升水的量被加入的。

8. 根据权利要求1到4中任一项的方法，其中在相应的阶段中得到的气相的至少一种被再循环进入至少一个先前阶段中。

9. 根据权利要求1到4中任一项的方法，其中所使用的氨基腈为具有4到12个碳原子的亚烷基部分($-CH_2-$)的ω-氨基烷基腈或具有8到13个碳原 子的氨基烷基芳基腈。

10. 根据权利要求1到4中任一项的方法，其中使用下面的混合物:

50到99.99重量%的6-氨基己腈，

0.01 到 50 重量%的至少一种选自脂肪族 C_4-C_{10}-α，ω-二羧酸，芳族 C_8-C_{12}-二羧酸和 C_5-C_8-环烷二酸酸的二羧酸，

0 到 50 重量%的具有 4-10 个碳原子的α，ω-二胺，

0 到 50 重量%的α，ω-C_2-C_{12}-二腈和

0 到 50 重量%的α，ω-C_5-C_{12}-氨基酸或相应的内酰胺，

0 到 10 重量%的至少一种无机酸或其盐，

各重量百分数之和为 100%。

11. 根据权利要求 1 到 4 中任一项的方法，其中所使用的有机液体稀释剂选自 C_1-C_4-烷醇，二醇，醚，C_6-C_{10}-烷烃，C_5-C_{10}-环烷烃，C_6-C_{10}-芳族化合物，N-C_1-C_4-烷基内酰胺和除己内酰胺外的内酰胺。

12. 根据权利要求 1 到 4 中任一项的方法，其中所使用的有机液体稀释剂选自苯，甲苯，邻二甲苯，间二甲苯和对二甲苯。

13. 根据权利要求 1 到 4 中任一项的方法，其中有机液体稀释剂是以第一阶段中所使用的总混合物为基准，按 0.1 到 90 重量%的量使用的。

14. 通过权利要求 1 到 4 中任一项的方法制备的聚酰胺。

由氨基腈连续制备聚酰胺的方法

本发明涉及一种在升高的温度和升高的压力下由氨基腈和水制备聚酰胺的连续方法。

DE-A-19804023 公开了一种通过至少一种氨基腈与水反应来制备聚酰胺的连续方法，该方法包括：

(1)在 90 到 400℃的温度和 0.1 到 35×10^6Pa 的压力下，在装有布朗斯台德酸催化剂的流管中使至少一种氨基腈与水反应，以得到反应混合物，其中布朗斯台德酸催化剂选自 β-沸石催化剂、片状-硅酸盐催化剂，或含 70 到 100 重量%的锐钛矿和 0 到 30 重量%的金红石且其中至多 40 重量%的二氧化钛可以被氧化钨替代的二氧化钛催化剂，

(2)在 150 到 400℃的温度和较步骤 1 中压力略低的压力下，使反应混合物在布朗斯台德酸催化剂的存在下进一步反应，其中布朗斯台德酸催化剂选自 β-沸石催化剂，片状-硅酸盐催化剂或含 70 到 100 重量%的锐钛矿和 0 到 30 重量%的金红石，且其中至多 40 重量%的二氧化钛可以被氧化钨替代的二氧化钛催化剂，选择温度与压力以便得到第一种气相和第一种液相或第一种固相或第一种固相和第一种液相的混合物，并使第一种气相与第一种液相或者第一种固相或者第一种液相和第一种固相的混合物分离，以及

(3)在 150 到 370℃的温度和 0.1 到 30×10^6Pa 的压力下，将第一种液相或者第一种固相或者第一种液相和第一种固相的混合物与包含水的气相或液相混合，以得到产物混合物。

此方法以可提供质量良好的聚酰胺，但还需要进一步完善质量。

与聚酰胺的质量有关的一个问题是如 WO 00 / 24808 中所描述的不希望的仲胺形成。

本发明的一个目的是提供一种由氨基腈和水制备聚酰胺的方法，该方法与已有的方法相比可确保进一步改善质量。

我们发现此目的可根据本发明实现，即通过使至少一种氨基腈与水反应来制备聚酰胺的一种连续方法来实现，该方法包括：

(1)在 90-400℃的温度和 0.1-35×10^6Pa 的压力下，在装有布朗斯台德酸催化剂的流管中，在有机液体稀释剂的存在下，使至少一种氨基腈与水反应，以得到反应混合物，其中布朗斯台德酸催化剂选自 β-沸石催化剂，片状-硅酸盐催化剂，或含有 70 到 100 重量%的锐钛矿和 0 到 30 重量%的金红石且其中至多 40 重量%的二氧化钛可以被氧化钨替代的二氧化钛催化剂，

(2)在 150-400℃的温度和较步骤 1 中压力略低的压力下，使反应混合物在布朗斯台德酸催化剂的存在下进一步反应，其中布朗斯台德酸催化剂选自 β-沸石催化剂，片状-硅酸盐催化剂或含有 70 到 100 重量%的锐钛矿和 0 到 30 重量%的金红石，且其中至多 40 重量%的二氧化钛可以被氧化钨替代的二氧化钛催化剂，选择温度与压力以便得到第一种气相和第一种液相或第一种固相或第一种固相和第一种液相的混合物，并使第一种气相与第一种液相或第一种固相，或与第一种液相和第一种固相的混合物分离，以及

(3)在 150 到 370℃的温度和 0.1-30×10^6Pa 的压力下，将第一种液相或者第一种固相或者第一种液相和第一种固相的混合物与含水的气相或液相混合，以得到产物混合物。

本发明进一步地提供了一种通过至少一种氨基腈与水反应来制备聚酰胺的连续方法，该方法包括：

(1)在 90-400℃的温度和 0.1-35×10^6Pa 的压力下，在装有布朗斯台德酸催化剂的流管中，在有机液体稀释剂的存在下，使至少一种氨基腈与水反应，以得到反应混合物，其中布朗斯台德酸催化剂选自 β-沸石催化剂，片状-硅酸盐催化剂，或含 70 到 100 重量%的锐钛矿和 0 到 30 重量%的金红石且其中至多 40 重量%的二氧化钛可以被氧化钨替

代的二氧化钛催化剂，

(2)在150-400℃的温度和较步骤1中压力略低的压力下，使反应混合物在布朗斯台德酸催化剂的存在下进一步反应，其中布朗斯台德酸催化剂选自β-沸石催化剂，片状-硅酸盐催化剂或含70到100重量%的锐钛矿和0到30重量%的金红石，且其中至多40重量%的二氧化钛可以被氧化钨替代的二氧化钛催化剂，选择温度与压力以便得到第一种气相和第一种液相或第一种固相或第一种固相和第一种液相的混合物，并使第一种气相与第一种液相或第一种固相，或与第一种液相和第一种固相的混合物分离，以及

(3)在150-370℃的温度和0.1-30×10^6Pa的压力下，在装有布朗斯台德酸催化剂的流管中，使第一种液相或者第一种固相或者第一种液相和第一种固相的混合物与一种包含水的气相或液相混合，以得到反应混合物，其中布朗斯台德酸催化剂选自β-沸石催化剂，片状-硅酸盐催化剂，或含70到100重量%的锐钛矿和0到30重量%的金红石且其中至多40重量%的二氧化钛可以被氧化钨替代的二氧化钛催化剂。

上述方法优选进一步包含下面的步骤：

(4)使产物混合物在200到350℃的温度和较步骤3中的压力为低的压力下后缩合，选择温度与压力以便得到包含水和氨、且有或者没有有机稀释剂的第二气相，和含有聚酰胺的第二液相或第二固相或第二液相和第二固相的混合物。

本发明进一步地提供了一种通过至少一种氨基腈与水反应的来制备聚酰胺的连续方法，该方法包括：

(1)在90-400℃的温度和0.1-35×10^6Pa的压力下，在装有布朗斯台德酸催化剂的流管中，在有机液体稀释剂的存在下，使至少一种氨基腈与水反应，以得到反应混合物，其中布朗斯台德酸催化剂选自β-沸石催化剂，片状-硅酸盐催化剂，或含70到100重量%的锐钛矿和0到30重量%的金红石且其中至多40重量%的二氧化钛可以被氧化钨替

代的二氧化钛催化剂，

(2)在150-400℃的温度和较步骤1中压力略低的压力下，使反应混合物在布朗斯台德酸催化剂的存在下进一步反应，其中布朗斯台德酸催化剂选自β-沸石催化剂，片状-硅酸盐催化剂或含70到100重量%的锐钛矿和0到30重量%的金红石，且其中至多40重量%的二氧化钛可以被氧化钨替代的二氧化钛催化剂，选择温度与压力以便得到第一种气相和第一种液相或第一种固相或第一种固相和第一种液相的混合物，并使第一种气相与第一种液相或第一种固相，或与第一种液相和第一种固相的混合物分离，以及

(3)使第一种液相或者第一种固相或者第一种液相和第一种固相的混合物在200到350℃的温度和较步骤2中的压力为低的压力下后缩合，选择温度与压力以便得到含水和氨、且有或者没有有机稀释剂的第二气相，和含聚酰胺的第二液相或第二固相或第二液相和第二固相的混合物。

本发明的方法的原理在DE-A-19804023中进行了描述。

从原理上混合物中的氨基腈可以是任何氨基腈，即任何同时具有至少一个氨基和至少一个氰基的任何化合物。优选ω-氨基腈，特别是在亚烷基部分具有4到12个碳原子、优选4到9个碳原子的ω-氨基烷基腈，或具有8到13个碳原子的氨基烷基芳基腈，优选的氨基烷基芳基腈为在芳族单元与氨基和氰基之间具有至少一个碳原子的亚烷基的氨基烷基芳基腈。特别优选那些在彼此相对的1,4位置具有氨基和氰基的氨基烷基芳基腈。

所使用的ω-氨基烷基腈更优选为线型-氨基烷基腈，其中亚烷基部分(-CH_2-)优选包含4到12个碳原子，更优选4到9个碳原子，例如6-氨基-1-氰基戊烷(6-氨基己腈)，7-氨基-1-氰基己烷，8-氨基-1-氰基庚烷，9-氨基-1-氰基辛烷，10-氨基-1-氰基壬烷，特别优选6-氨基己腈。

习惯上根据已知的方法通过己二腈的氢化得到6-氨基己腈，所述

方法在例如 DE-A 836,938，DE-A 848,654 或 US-A 5,151,543 中有记载。

当然使用多种氨基腈的混合物或氨基腈与另外的共聚单体，例如己内酰胺的混合物或以下定义的混合物也是可以的。

在一个具体的实施方案中，特别是如果要制备共聚酰胺或支链或链延长的聚酰胺的话，可用下面的混合物代替纯的 6-氨基己腈：

50 到 99.99，优选 80 到 90 重量%的 6-氨基己腈，

0.01 到 50，优选 1 到 30 重量%的至少一种选自下面的二羧酸：脂肪族 C_4-C_{10}-α，ω-二羧酸，芳族 C_8-C_{12}-二羧酸和 C_5-C_8-环烷二酸酸，

0 到 50，优选 0.1 到 30 重量%具有 4 到 10 个碳原子的 α，ω-二胺，

0 到 50，优选 0.1 到 30 重量%的 α，ω-二腈，和

0 到 50，优选 0 到 30 重量%的 α，ω-C_5-C_{12}-氨基酸或相应的内酰胺，

0 到 10 重量%的至少一种无机酸或其盐，

各重量百分数之和为 100%。

适宜的二羧酸包括脂肪族 C_4-C_{10}-α，ω-二羧酸例如琥珀酸，戊二酸，己二酸，庚二酸，辛二酸，壬二酸，癸二酸，优选己二酸和癸二酸，特别优选己二酸，以及芳族 C_8-C_{12}-二羧酸例如对苯二甲酸以及 C_5-C_8-环烷二酸酸例如环己烷二羧酸。

适宜的具有 4 到 10 个碳原子的 α，ω-二胺包括四亚甲基二胺，五亚甲基二胺，六亚甲基二胺，七亚甲基二胺，八亚甲基二胺，九亚甲基二胺和十亚甲基二胺，优选六亚甲基二胺。

此外还可以使用上述二羧酸和二胺的盐，特别是被称为 bb 盐的六亚甲基二胺的盐和己二酸的盐。

所用的 α，ω-C_2-C_{12}-二腈优选为脂肪族二腈例如 1，4-二氰基丁烷(己二腈)，1，5-二氰基戊烷，1，6-二氰基己烷，1，7-二氰基庚烷，1，8-二氰基辛烷，1，9-二氰基壬烷，1，10-二氰基癸烷，特别优选

己二腈。

如果需要的话也可使用衍生自支链亚烷基或亚芳基或烷基亚芳基化合物的二胺，二腈和氨基腈。

可以使用的α，ω-C_5-C_{12}-氨基酸可以为 5-氨基戊酸，6-氨基己酸，7-氨基庚酸，8-氨基辛酸，9-氨基壬酸，10-氨基癸酸，11-氨基十一烷酸或 12-氨基十二烷酸，优选 6-氨基己酸。

所使用的有机液体稀释剂原则上可以为任何有机液体稀释剂，只要其不对第一步中的反应产生不利地影响。优选的有机液体稀释剂选自：C_1-C_4-烷醇例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、丁醇，二醇例如乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇，醚例如甲基叔丁基醚、二甘醇二乙醚、四氢呋喃，C_6-C_{10}-烷烃例如正辛烷、正癸烷，C_5-C_{10}-环烷烃例如环己烷，C_6-C_{10}-芳族化合物，例如苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯，N-C_1-C_4-烷基内酰胺，例如 N-甲基吡咯烷酮，N-甲基己内酰胺，和除了己内酰胺的内酰胺，例如吡咯烷酮。特别优选 C_6-C_{10}-芳族化合物，例如苯，甲苯，邻二甲苯，间二甲苯，对二甲苯，特别是甲苯。也可使用这些有机液体稀释剂的混合物。

优选以第一步中所使用的总量为基准，所用有机液体稀释剂的用量宜为 0.1 到 90 重量%，优选 1 到 70 重量%。

根据本发明，第一步(步骤 1)包括在约 90 到约 400℃，优选约 180 到约 310℃，特别优选约 220 到约 270℃下，在有机液体稀释剂的存在下加热氨基腈与水，对此设定压力为约 0.1 到约 15 x10^6Pa，优选约 1 到约 10 × 10^6Pa，特别优选约 4 到约 9 × 10^6Pa。在该步骤中，压力和温度可以相对彼此调整，以使可得到一种液相或一种固相和一种液相或固相的混合物和一种气相。

根据本发明，水是以氨基烷基腈与水的摩尔比在从 1:1 到 1:10 范围内使用的，特别优选在 1:2 到 1:8 的范围，更特别优选在 1:2 到 1:6 范围内（优选使用过量的水），以所使用的氨基烷基腈为基准。

在此实施方案中，液相或固相或液相和固相的混合物相当于反应

混合物，而气相被分离出。作为该步骤的一部分，气相可被从液相或固相或从固相或液相的混合物中立刻分离，或在该步骤内形成的合成混合物可以以两相形式存在：液/气，固/气或液-固/气。当然，还可以将压力和温度彼此相对调整，以使合成混合物以单一的固相或液相存在。

气相的去除可通过使用搅拌的或不搅拌的分离容器或容器组和通过使用蒸发器装置，例如通过循环蒸发器或薄膜式蒸发器，例如薄膜挤塑机，或通过可确保扩大的相界面的环形盘反应器来实现。在某些情况下，可能需要合成混合物的再循环或使用循环式反应器以增加相界面。此外，气相的去除可以通过向液相中加入水蒸汽或惰性气体而增进。

优选将压力在预先选定的温度下调整，以使压力在给定的温度下小于氨的平衡蒸汽压，但大于合成混合物中的另一组分的平衡蒸汽压。这样有可能特别有利于氨的除去，由此增加氰基水解的速度。

该两相过程优选在大于相当于反应混合物的整体温度下纯水的蒸气压但小于氨的平衡蒸汽压的压力下进行。

该两相过程的一种特别优选的实施方案使用立式流管，在上升流下操作，且任选地在产品出口之上具有除去气相的另外的开口。此管式反应器可以全部或部分填装催化剂颗粒。在优选的实施方案中，在两相过程中所使用的立式反应器被催化剂材料最大限度地填装至相界。

在第一步的另外一个特别优选的实施方案中，压力的选择使反应器中反应物为单一的液相，即没有气相存在。对于该单相过程，优选的实施方案为用催化剂材料完全填装的流管。

根据本发明，在被引入第一步之前 ，将氨基腈/水/稀释剂混合物用热交换器加热。应当理解还可以将氨基腈和水彼此单独地加热，并在第一步中使用混合单元混合。

至于合成混合物在第一步中的停留时间，没有任何限制；然而通

常选择在约 10 分钟到约 10 小时的范围内，优选在约 30 分钟到约 6 小时的范围内。

尽管步骤 1 的氰基的转化率也没有任何限制，但经济原因特别要求步骤 1 中的氰基转化通常不少于约 70 mol%，优选至少约 95 mol%，且特别优选在约 97 到约 99mol%的范围内，都以所使用的氨基腈的摩尔数为基础。

氰基转化率通常通过红外光谱(在 2247 波数下的 CN 伸缩振动)，NMR 或 HPLC 测定，优选通过红外光谱测定。

本发明并未排除在含氧的磷化合物，特别是磷酸，亚磷酸和次磷酸和碱金属和碱土金属盐和其铵盐例如 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, 的存在下进行步骤 1 的反应。在这样的情况下，ω-氨基腈与磷化合物的摩尔比选自 0.01:1 到 1:1 的范围，优选在 0.01:1 到 0.1:1 的范围。

步骤 1 的反应是在装有布朗斯台德酸催化剂的流管中进行的，其中布朗斯台德酸催化剂选自β-沸石催化剂，片状-硅酸盐催化剂，或含 70 到 100 重量%的锐钛矿和 0 到 30 重量%的金红石且其中至多 40 重量%的二氧化钛可以被氧化钨替代的二氧化钛催化剂。如果使用非常纯的氨基腈，则二氧化钛催化剂中的锐钛矿比例应该尽可能地高。优选使用纯的锐钛矿催化剂。如果使用包含杂质的氨基腈，例如有 1 到 3 重量%的杂质，优选使用含锐钛矿和金红石的混合物的二氧化钛催化剂。锐钛矿的比例宜为 70 到 80 重量%，而金红石的比例宜为 20 到 30 重量%。在此情况下特别优选使用含约 70 重量%的锐钛矿和约 30 重量%的金红石的二氧化钛催化剂。催化剂优选具有 0.1 到 5 毫升/克的孔体积，特别优选 0.2 到 0.5 毫升/克的孔体积。平均孔径优选在 0.005 到 0.1 mm 的范围，特别优选在 0.01 到 0.06 mm 的范围。如果使用高粘度产品，平均孔径应该大。切削硬度优选大于 20 N，特别优选 > 25 N。BET 表面积优选大于 40 米^2/克，特别优选大于 100 米^2/克。

如果 BET 表面积较小，则床体积应该适当地高以确保足够的催化剂活性。特别优选的催化剂具有下面的性质：100%锐钛矿、0.3 毫升/克孔体积、0.02 mm 平均孔径、32 牛顿切削硬度、116 米^2/克 BET 表面积，或 84 重量%的锐钛矿、16 重量%的金红石、0.3 毫升/克孔体积、0.03 mm 平均孔径、26 牛顿切削硬度、46 米^2/克 BET 表面积。催化剂可以由市售的粉末制备（例如由 Degussa，Finti 或 Kemira 供应）。当使用氧化钨时，至多 40 重量%，优选至多 30 重量%，特别优选 15 到 25 重量%的二氧化钛可被氧化钨替代。催化剂可以如 Ertl，Kn zinger，Weitkamp：在“Handbook of heterogeneous catalysis”，VCH Weinheim，1997，第 98 页中所描述的方法制备。催化剂可采用任何所需要的适宜的形式。优选以成型制品，压出物或球粒的形式使用，特别是以球粒的形式使用。球粒优选要足够地大，以便可从产物混合物中容易地分离出来，且不会削弱产物在反应期间的流动性。

催化剂的球粒形式使在第一步出口处机械地除去催化剂成为可能。例如，为此目的在第一步出口处提供机械滤过器或筛子。如果在第二和 /或第三步中另外使用催化剂，则优选以同一种催化剂形式出现。

根据本发明，将第一步中得到的反应混合物在步骤 2 中在约 200(150)到约 350(400)℃，优选约 210(200)到约 330(330)℃的范围内，特别优选在约 230(230)到约 270(290)℃的温度下，和较步骤 1 为低的压力下进一步反应。步骤 2 的压力优选比步骤 1 的压力降低至少约 0.5×10^6Pa，且通常压力在约 0.1 到约 35×10^6Pa，优选在约 0.5 到约 15×10^6Pa，特别优选在约 2 到约 6×10^6Pa 的范围内(括号内的值：没有催化剂)。

在步骤 2 中，可以选择温度与压力以便得到第一种气相和第一种液相或第一种固相或第一种液相和第一种固相的混合物，且将第一种气相从第一种液相或第一种固相或从第一种液相和第一种固相的混合物中分离出来。

基本上由氨和水蒸汽组成的第一种气相，通常可通过蒸馏设备，例如蒸馏塔连续除去。在此蒸馏过程中同时除去的蒸馏物的任何有机组分（主要是有或者没有有机稀释剂的未转化的氨基腈）可全部或部分回收到步骤 1 和 /或步骤 2 中。

反应混合物在步骤 2 中的停留时间没有任何限制；然而通常在约 10 分钟到约 5 小时的范围内，优选在约 30 分钟到约 3 小时的范围内。

在第一和第二步骤间的产物管线任选地装有填充物质，例如腊希环或苏尔采混合单元，其帮助控制反应混合物到气相的膨胀。这和单相的过程尤其相关。

第二步的反应器优选同样包含本发明的催化剂材料，特别是球粒形式。与无催化剂的反应器相比，特别是在高压下和 /或在反应混合物中存在大量过量的水分的情况下，该反应器在产品性能方面提供了进一步的改进。温度与压力的选定应该使反应混合物的粘度保持足够小，以预防催化剂表面的任何堵塞。根据本发明，第二工艺步骤的出口处也装有筛子或滤过器，以保证反应混合物的纯度和从反应混合物中分离出催化剂。

在步骤 3 中，将第一种液相或第一种固相或者第一种液相和第一种固相的混合物与包含水的气或液相，优选水或水蒸汽混合。这是连续地进行的。所加入的水(以液体形式)的量优选在约 10 到约 1500 毫升的范围内，更优选在约 50 到约 500 毫升的范围内，在每种情况下以 1 千克第一种液相或第一种固相或第一种液相和第一种固相的混合物为基准。水的加入主要是为了补偿步骤 2 中引起的水分流失，并增进合成混合物中的氰基的水解。这导致了本发明的另一优点，即用于步骤 1 中的起始原料的混合物可带仅少量过量的水。

含水的气或液相优选在被引入到步骤 3 之前在热交换器中预热，而后将第一种液相或第一种固相或第一种固相和第一种液相的混合物混合。反应器可以任选地装备有可促进组分的混合的混合装置。

步骤 3 可以在 150 到 370℃的温度和 0.1 到 30×10^6Pa 的压力下操

作。如果存在根据本发明的催化剂床，则可以使用适用于步骤 1 的条件。不然的话，温度优选 180-300℃，特别优选 220-280℃。压力优选 1 到 10×10^6Pa 特别优选 2×10^6 到 7×10^6Pa。

可以将压力和温度彼此相对调整，以使合成混合物以单一的液相或固相存在。在另外的实施方案中，压力和温度可以加以选择，以使可得到一种液相或一种固相或者一种固相或液相的混合物以及一种气相。在此实施方案中，液相或固相或液相和固相的混合物相当于产物混合物，而气相被分离出。作为该步骤的一部分，气相可被从液相或固相或从固相和液相的混合物中立刻分离，或在该步骤内形成的合成混合物可以以两相形式存在：液/气，固/气或液-固/气。

可以在预先选定的温度下调整压力，以使压力在给定的温度下小于氨的平衡蒸汽压，但大于合成混合物中的其它组分的平衡蒸汽压。这样有可能特别有利于氨的除去，由此增加氰基水解的速度。

在该步骤中可使用的装置/反应器可以与上述讨论的步骤 1 中的相同。

该步骤的停留时间同样没有任何限制，然而经济上的原因通常要求在约 10 分钟到约 10 小时的范围内，优选在约 60 分钟到约 8 小时的范围内，特别优选约 60 分钟到约 6 小时。

然后可将步骤 3 中得到的产物混合物如下所述进一步处理。

在一个优选的实施方案中，将步骤 3 的产物混合物在步骤 4 中进行后缩合，温度为约 200 到约 350℃，优选约 220 到 300℃，特别优选约 240 到 270℃。步骤 4 是在低于步骤 3 的压力下进行的，优选在约 5 到 1000×10^3Pa，更优选在约 10 到约 300×10^3Pa 的压力下进行。在此步骤中，选择温度与压力以便得到第二种气相和第二种液相或固相或第二种液相和第二种固相的混合物（其中每种均含聚酰胺）。

步骤 4 的后缩合过程的实施宜使聚酰胺的相对粘度(在 25℃的温度下，在 96 重量%浓度的硫酸中，浓度为每 100 毫升中 1 克聚合物的条件下测定)在约 1.6 到约 3.5 的范围内。

在一个优选的实施方案中，可以通过惰性气体例如氮气将存在于液相中的任何水排出。

步骤 4 中的反应混合物的停留时间特别需视想要的相对粘度、温度、压力和步骤 3 中加入的水的量而定。

如果步骤 3 是以单一相体系操作的，在步骤 3 和步骤 4 间的产物管线可以任选地装有填充单元，例如腊希环或苏尔采混合单元，其可控制反应混合物到气相的膨胀。

第四步也可以使用本发明的催化剂进行操作。步骤 4 中使用催化剂可改进分子量的组成，当由第三步骤或（在三步法的情况下的）第二步骤流出的流出物的相对粘度小于 RV = 1.6-和 /或聚合物中的氰基和酰胺摩尔含量大于 1%时（以上每种情况皆以所使用的氨基腈的摩尔数为基准）尤其如此。

在本发明的另一实施方案中，可以无需步骤 3，而聚酰胺可通过进行步骤(1)，(2)和(4)来制备。

此方案优选如下进行：

在步骤 1 中，反应如上所述进行。

将反应混合物以如上所述步骤 2 的方法处理或在温度约 220 到约 300℃、压力约 1 到约 7×10^6Pa 下处理，步骤 2 中的压力比步骤 1 中的压力至少低 0.5×10^6Pa。同时，从第一种液相中分离出所产生的第一种气相。

将步骤 2 得到的第一种液相在步骤 4 中象在步骤 1 那样处理或在温度约 220 到 300℃和压力约 10 到约 300×10^3Pa 下处理，并由第二种液相中分出产生的包含水和氨、且含或者不含有机稀释剂的第二种气相。在此步骤内，可将所产生的聚酰胺的相对粘度(如以上定义的测定)通过选择温度和停留时间调整到约 1.6 到约 3.5 的期待值的范围内。

然后所产生的第二种液相通常可被排放，如果需要，可被后处理。

在本发明进一步优选的实施方案中，在相应的步骤中得到的气相

的至少一个可再循环进入至少一个先前步骤中。进一步优选选择步骤1或步骤3或步骤1和步骤3中二者的温度与压力，以便得到一种液相或一种固相或一种液相和固相的混合物和一种气相，并分离出气相。

用于进行根据本发明的方法的装置在例如DE-A-19804023中加以描述，从其中的图1可明显看出其要点。

此外，在本发明的方法的范围中也可进行链增长或支化或其组合。为此目的，在各步骤中加入本领域技术人员已知的聚合物支化或增链的物质。这些物质优选在步骤3或4中加入。

可使用的物质为：

三官能胺或羧酸作为支化剂或交联剂。适宜的至少三官能的胺或羧酸的实例在EP-A-0 345 648中有描述。至少三官能的胺具有至少三个能够与羧基反应的氨基。优选它们不具有任何羧基。至少三官能的羧酸具有至少三个能够与胺反应的羧基，且还可以以例如它们的衍生物，例如酯的形式存在。羧酸优选不包含任何能够与羧基反应的氨基。适宜的羧酸的实例为苯均三酸，三聚脂肪酸，例如由油酸制备的具有50到60个碳原子的酸，萘多羧酸，例如萘-1,3,5,7-四羧酸。羧酸优选为定义的有机化合物而非聚合物。

具有至少3个氨基的胺的实例为氮基三烷胺，特别是氮基三乙烷胺，二亚烷基三胺，特别是二亚乙基三胺，三亚烷基四胺和四亚烷基五胺，其中亚烷基部分优选为亚乙基。此外可使用树状物(dendrimers)作为胺。树状物优选具有通式I

$$(R_2N-(CH_2)_n)_2N-(CH_2)_x-N((CH_2)_n-NR_2)_2 \qquad (I)$$

其中

R为H或$-(CH_2)_n-NR^1_2$其中

R^1为H或$-(CH_2)_n-NR^2_2$其中

R^2为H或$-(CH_2)_n-NR^3_2$其中

R^3为H或$-(CH_2)_n-NH_2$，

n 为 2 到 6 的整数，且 x 为 2 到 14 的整数。

优选 n 为 3 或 4，特别是 3，且 x 为 2 到 6 的整数，优选 2 到 4，特别是 2。基团 R 也可以各自独立地具有所述的含义。R 优选氢原子或 $-(CH_2)_n-NH_2$ 基团。

适宜的羧酸为具有 3 到 10 个羧基，优选 3 或 4 个羧基的羧酸。优选的羧酸为具有芳香和 /或杂环核的那些羧酸。实例为苄基，萘基，蒽，联苯，三苯基基团或杂环例如吡啶，二吡啶，吡咯，吲哚，呋喃，噻吩，噁吩，噁唑，喹啉，菲，卟啉，酞菁，萘菁（naphthalocyanine）。优选 3,5,3’,5’-联苯四羧酸-酞菁，萘菁，3,5,3’,5’-联苯四羧酸，1,3,5,7-萘四羧酸，2,4,6-吡啶三甲酸，3,5,3’,5’-联吡啶四羧酸，3,5,3’,5’-二苯甲酮四羧酸，1,3,6,8-吖啶四羧酸，特别优选 1,3,5-苯三甲酸(苯均三酸)和 1,2,4,5-苯四甲酸。这些化合物是市场上可买得到的或可以通过 DE-A- 4 312 182 中描述的方法制备。如果使用邻取代的芳香化合物，优选通过选择适宜的反应温度以预防酰亚胺的形成。

这些物质至少是三官能的，优选至少四官能的。官能团的数目可以为 3 到 16，优选 4 到 10，特别优选 4 到 8。本发明的方法可使用或者至少三官能的胺或者至少三官能的羧酸来进行，而不是这样的胺或羧酸的混合物。然而在三官能的羧酸中可存在少量的至少三官能的胺，反之亦然。

该物质以 1 到 50 mmol / kg 聚酰胺的量存在，优选 1 到 35，特别优选 1 到 20 mmol / kg 聚酰胺。该物质优选以 3 到 150，特别优选以 5 到 100，尤其是以 10 到 70 mmol 当量/ kg 聚酰胺的量存在。当量是以官能氨基或羧基的数目为基准的。

双官能的羧酸或双官能的胺作为增链。这些化合物具有 2 个可以与氨基反应的羧基，或 2 个可以与羧酸反应的氨基。双官能的羧酸或胺，除了羧基或氨基外，不包含任何其它能够与氨基或羧基反应的官能团。它们优选不包含任何其它的官能团。适宜的双官能的胺的实例

为与双官能的羧酸形成盐的那些。它们可以为线型脂肪族的胺，例如C_{1-14}-亚烷基二胺，优选C_{2-6}-亚烷基二胺，例如亚己基二胺。它们还可以是环脂族的。例如异佛尔酮二胺，Dicycycan，Laromin。同样可使用支链脂族二胺，实例为Vestamin TMD(三甲基六亚甲基二胺，Hüls AG提供)。也可以是芳族/脂肪族二胺；例如可以使用间二甲苯二胺。所述胺每个都可以被C_{1-12}-烷基，优选C_{1-14}-烷基基团在碳架上取代。

双官能的羧酸例如为与双官能的二胺形成盐的那些。它们可以为线型脂肪族二羧酸，优选C_{4-20}-二羧酸。实例为己二酸，壬二酸，癸二酸，辛二酸。它们还可以是芳族的。实例为间苯二酸，对苯二甲酸，萘二羧酸，以及二聚脂肪酸。

该双官能的基本构成嵌段(C)优选以1到55，特别优选以1到30，尤其是以1到15 mm / kg聚酰胺的量使用。

根据本发明，将步骤3中得到的产物混合物，或第二种液相或第二种固相或第二种液相和第二种固相的混合物(由步骤4产生)(各自包含聚酰胺，优选一种聚合物熔体)，以常规的方法，例如通过泵，从反应容器中放料。随后，可将得到的聚酰胺根据常规方法后处理，如例如DE-A 4 321 683中所详细描述的方法(第3页第54行到第4页第3行)。

在优选的实施方案中，根据本发明得到的尼龙-6中环状二聚物的含量可以通过首先用己内酰胺的水溶液、而后用水提取聚酰胺，和/或将其进行气相萃取(例如，如EP-A-0 284 968所描述)，和/或使用氨基腈，例如6-氨基己腈萃取，来进一步地减少。在这些后处理中得到的低分子量组分，例如己内酰胺，线型己内酰胺低聚物和环状的己内酰胺低聚物，可以回收到第一步和/或第二步和/或第三步中。

可以将原料混合物和反应混合物在所有步骤中与链长调节剂例如脂肪族和芳族羧酸和二羧酸，以及催化剂例如含酸的磷化合物，以0.01到5重量%范围内，优选0.2到3重量%范围内的量混合(以所使用的形成聚酰胺的单体和氨基腈的量基准)。适宜的链长调节剂包括

例如丙酸、乙酸、苯甲酸、对苯二甲酸和三丙酮二胺。

通常在制粒之前，优选在第二，第三和第四步骤中向合成混合物内加入添加剂和填料例如颜料、染料和稳定剂。特别优选的是，只要在余下的工序中合成或聚合物混合物不会遇到固定床催化剂，即可以使用填料和添加剂。在组合物中可存在作为添加剂的一种或多种冲击改性用的橡胶。添加剂的量为 0 到 40 重量%，优选 1 到 30 重量%，以全部组合物为基准。

有可能使用例如，适合于聚酰胺和 /或聚亚芳基醚的通常的耐冲击改进剂。

使聚酰胺坚韧性提高的橡胶通常具有两个基本特征：它们具有玻璃态转化温度小于-10℃、优选小于-30℃的弹性体链段，且它们含有至少一个能够与聚酰胺相互作用的官能团。适宜的官能团包含例如羧酸、羧酸酐、羧酸酯、羧基酰胺、羧基酰亚胺、氨基、羟基、环氧化物、氨基甲酸乙酯和噁唑啉基团。

使掺合物的坚韧性提高的橡胶包括例如：

与上述官能团接枝的 EP 和 EPDM 橡胶。适宜的接枝试剂包括例如马来酸酐，衣康酸，丙烯酸，丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯。

这些单体可在有或没有自由基引发剂例如异丙基苯过氧化氢的存在下，在熔融物或在溶液中接枝于聚合物上。

另一组适宜的弹性体为核-壳接枝橡胶。它们是在乳液中制备的，并具有至少一种硬的和一种软的成分的接枝橡胶。硬的成分通常是玻璃态转化温度至少为 25℃的聚合物，而软的成分为玻璃态转化温度不超过 0℃的聚合物。这些产物具有由一种核和至少一种壳组成的结构，这种结构是向其中加入单体的顺序的结果。软的组分一般衍生自丁二烯，异戊二烯，丙烯酸烷基酯，异丁烯酸烷基酯或硅氧烷和任选其它共聚单体。适宜的硅氧烷核可以由例如环状低聚的八甲基四硅氧烷或四乙烯基四甲基四硅氧烷开始制备。它们可在开环阳离子聚合中，优

选在磺酸的存在下，与γ-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷反应，形成软硅氧烷核。硅氧烷还可以通过例如，在具有可水解的基团例如卤素或烷氧基的硅烷存在下，例如在四乙氧基硅烷，甲基三甲氧基硅烷或苯基三甲氧基硅烷的存在下，进行聚合反应而被交联。这里适宜的共聚单体包括例如苯乙烯、丙烯腈和具有多于一个可聚合的双键的交联或接枝用单体，例如苯二甲酸二烯丙酯，二乙烯基苯，二丙烯酸丁二醇酯或（异）氰尿酸三烯丙酯。硬的组分一般衍生自苯乙烯、α-甲基苯乙烯和它们的共聚物，优选的共聚单体为丙烯腈，甲基丙烯腈和异丁烯酸甲酯。

优选的核-壳接枝橡胶具有一个软核和一个硬壳或一个硬核、一个第一层软壳和至少一层另外的硬壳。在此，官能团例如羰基、羧酸、酸酐、酰胺、酰亚胺、羧酸酯、氨基、羟基、环氧基、噁唑啉、氨基甲酸乙酯、尿素、内酰胺或卤代苄基基团的结合优选是通过在最后一层壳聚合期间加入适当官能化的单体而实现的。适宜的官能化的单体包括例如马来酸，马来酸酐，马来酸单-或二酯，(甲基)丙烯酸叔丁酯，丙烯酸，(甲基)丙烯酸缩水甘油酯和乙烯基噁唑啉。具有官能团的单体的比例一般在 0.1 到 25 重量%范围内，优选在 0.25 到 15 重量%范围内，以核-壳接枝橡胶的总重量为基准。软的与硬的组分的重量比一般在 1:9 到 9:1 的范围内，优选在 3:7 到 8:2 的范围内。

这种使聚酰胺的韧性提高的橡胶是本身已知的，且在例如 EP-A-0 208 187 有描述。

另一组适宜的耐冲击性改进剂为热塑性聚酯弹性体。聚酯弹性体为包含长链片段和短链片段的片段共聚醚酯，其中长链片段一般衍生自聚(亚烷基)醚二醇，而短链片段衍生自低分子量二醇和二羧酸。这种产物是本身已知的，且在文献中有描述，例如在 US 3,651,014 中。相应产物也是市场上买得到的，商品名为 Hytrel （杜邦），Arnitel (Akzo)和 Pelprene(东洋纺有限公司.(Toyobo Co. Ltd.))。

应理解也可使用不同橡胶的混合物。

至于其它添加剂，可提及的为例如加工助剂，稳定剂和氧化阻滞剂，抗热分解剂和抗紫外线分解剂，润滑和脱模剂，阻燃剂，染料和颜料和增塑剂。它们的比例一般为至多 40%，优选至多 15%，按重量计算，以组合物的总重量为基准。

颜料和染料一般以最多 4%的量，优选 0.5 到 3.5%，特别优选 0.5 到 3%，按重量计算的量使用。

用于热塑性塑料着色的颜料通常是已知的，见例如 R. G chter 和 H. Müller, Taschenbuch der Kunststoffadditive, Carl Hanser Verlag, 1983, 第 494 到 510 页。所提及的第一组优选的颜料为白色颜料例如氧化锌，硫化锌，铅白 ($2PbO_3Pb(OH)_2$)，锌钡白，锑白和二氧化钛。在两种最常见的二氧化钛结晶多晶型物(金红石和锐钛矿)中，优选金红石型作为用于本发明的模制组合物的白色颜料。

根据本发明可用的黑色颜料为氧化铁黑 (Fe_3O_4)，尖晶石黑 ($Cu(Cr,Fe)_2O_4$)，锰黑(二氧化锰、二氧化硅和氧化铁的混合物)，钴黑和锑黑以及，特别优选，碳黑，其通常是以炉黑或气黑的形式使用(见 G. Benzing, Pigmente für Anstrichmittel, Expert-Verlag(1988), p. 78ff)。

应理解根据本发明也可使用无机彩色颜料例如氧化铬绿或有机彩色

颜料例如偶氮颜料和酞菁以得到某种色彩。这种颜料一般为可商购的。

以混合物的形式，例如以碳黑和铜酞菁的混合物，使用上述的颜料还具有进一步的优点，因为这通常会促进色彩在热塑塑料中的分散。

可以加入本发明的热塑塑料组合物中的氧化阻滞剂和热稳定剂包括例如元素周期表中第 I 族的金属的卤化物，例如卤化钠、卤化钾、卤化锂，任选地与铜(I)卤化物，例如氯化物、溴化物或碘化物结合使用。所述卤化物，特别是铜卤化物，可同时包含富电子的 p-配体。这种铜复合物的实例为铜卤化物与例如三苯基膦的复合物。还可使用氟

化锌和氯化锌。其它可能的为位阻酚，对苯二酚，此组物质的取代的代表物，芳香族仲胺，任选地与含磷的酸及其盐一起使用，以及这些化合物的混合物，优选以基于混合物重量的至多 1 重量%浓度使用。

紫外稳定剂的实例为各种取代的间苯二酚、水杨酸盐、苯并三唑和二苯甲酮，一般以最多 2 重量%使用。

在热塑性材料中最多含量为 1 重量%的润滑剂和脱模剂为硬脂酸，十八醇，硬脂酸烷基酯和 N-烷基硬脂酰胺以及长链脂肪酸的季戊四醇酯。也可使用硬脂酸的钙盐、锌盐或铝盐以及二烷基酮，例如二硬脂酮。

本发明进一步提供了通过上述任何方法制备的聚酰胺。

随后的实施例用来说明本发明。

实施例

分析

在 96%硫酸中，在 25℃下使用乌氏粘度计测定浓度为 1 重量%的提取物质溶液的相对粘度(RV)，相对粘度是分子量组成和聚合度的量度。

将样品在盐酸中全部水解后测定仲胺。带有仲胺单元的物质可通过 WO 00 / 24808 中详细描述的方法鉴定。将作为测量聚合物链中支链产物的数目的尺度的水解产物亚胺双己酸，用 N-二甲基甲酰胺二甲基乙缩醛衍生，以使其可通过气相色谱法定量检测。然后以每千克聚合物的亚胺双己酸(IBHA)的毫克当量测定支链的数目。

对于萃取，将 100 重量份聚合物与 400 重量份完全无离子水在 100℃在回流下搅拌 32 小时，除去水后，温和地干燥，即没有后缩合，在 100℃下减压 20 小时。

在如 DE-A-19804023 中的图 1 的装置中使用氨基己腈(ACN)和水(H_2O)作为反应物进行本发明的实施例和对比的实验。所使用有机稀释剂为乙醇(EtOH)。先将反应物和有机稀释剂投料于所述装置的供料容器 V 中。

具有 1 升的空体积和 1000 mm 的内部长度的第一处理阶段(1)填装了根据 Ertl, Kn zinger, Weitkamp：“多相催化手册”（Handbook of heterogeneous catalysis），VCH Weinheim, 1997; 第 98 页中制备的二氧化钛球粒。球粒为 100%锐钛矿型的 TiO_2，具有 2 到 14 mm 范围内的长度，约 2 mm 的厚度和 110 米^2 / g 的比表面积。

第二阶段(2)为 2 升容量的分离容器。

具有 1 升的空体积和 1000 mm 的内部长度的第三阶段(3)填装了在处理阶段(1)中所描述的二氧化钛球粒。在此流量管中，可以将反应混合物另外与由供料容器来的水混合(参见所述的图 1)。

第四阶段(4)又为一个分离的容器(5 升容积)，由此容器，所制备的聚合物熔体借助于一个齿轮泵以线股型(A)被挤出。

发明的和对比的实施例的结果在后面的表中示出。表中的缩写具有下面的含义：

通过量 D 为反应混合物从供料容器通过第一处理阶段/步骤的反应混合物的质量流量。

为使实施例得以比较，报告了第一处理阶段的 ACN 空间速度，为 ACN 在阶段 1 的通过量(kg/h)与第一阶段的空体积(升)之比。

WZ 表示第三阶段中所加入的水的量，以进入第一阶段的反应混合物的通过量为基准，并以百分率报告。

表中对温度(T)和(P)数据所附加的数字 1，2，3 和 4 表示装置的第一，第二，第三和第四阶段。

IBHA 含量以每千克聚合物的亚胺双己酸(IBHA)的毫克当量表明支链的数目。

在所有实施例中反应混合物在第二阶段的停留时间为 1 小时。为确保此条件，在第一阶段中给出不同的通过量，匹配了第二阶段中的装填水平。在所有实施例中第四阶段的停留时间为 5 小时。

实施例	反应物 ACN:H_2O:EtOH [mol:mol:mol]	D [kg/h]	空间速度 [kg/(h*升)]	T(1) [℃]	P(1) [巴]	T(2) [℃]	P(2) [巴]	T(3) [℃]	P(3) [巴]	WZ [%]	T(4) [℃]	P(4) [巴]	RV	IBHA 含量
1	1:6:0	0.6	0.3	240	85	259	28	250	56	10	255	1	2.03	4.2
2	1:6:4	1.0	0.29	240	87	257	26	252	55	6	255	1	2.07	2.8
3	1:6:6	1.3	0.3	241	84	257	28	250	55	5	255	1	2.03	2.5
4	1:6:8	1.6	0.3	240	85	258	27	250	58	4	254	1	2.09	2.1