



# POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

199653

(11)

(B2)

[51] Int. Cl.<sup>3</sup>

C 08 G 12/08

(22) Přihlášeno 04 11 76

(21) (PV 7124-76)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 11 11 75  
(14618/75) a od 04 08 76 (10049/76)  
Švýcarsko

(40) Zveřejněno 31 10 79

(45) Vydáno 15 07 83

(72) (73)

**Autor vynálezu  
a současně  
majitel patentu**

BILLER EFIM, CURYCH (Švýcarsko)

## (54) Způsob výroby polyaminů, vykazujících metylénové můstky

1

Předmětem vynálezu je způsob výroby polyarylamínů, vykazujících metylénové můstky.

Výroba polyaminů diaminodifenylmetanové řady kondenzací aromatických aminů s formaldehydem v přítomnosti kyselých katalyzátorů byla mnohokrát popsána a poskytuje vždy podle způsobu výroby produkt rozličného složení. Tak se při kondenzaci v přítomnosti slabě kyselých katalyzátorů nebo stop silně kyselých katalyzátorů získají směsi polyaminů s vysokým podílem 2,4'-diaminodiarylmetanů, zatímco polyaminy s vysokým podílem 4,4'-diaminodiarylmetanů a současně malým obsahem 2,4'-isomerů lze vyrobit pouze v přítomnosti velkých množství silně kyselých katalyzátorů. Pro poslední případ se nejlépe hodí silné minerální kyseliny, jako zejména kyselina solná. (DOS číslo 1 518 406, DOS 2 045 834, DOS 2 049 707, DOS 2 301 554, USA patent číslo 3 367 969.) Přednost vysoké selektivity silně kyselých minerálních kyselin pro tvorbu 4,4'-isomerů se ale musí podle metod, patřících ke známému stavu techniky vykoupit ztrátou katalyzátoru, neboť tento se po ukončení reakce musí z reakční směsi odstraňovat nákladnou neutralizační bází. Další nedostatek způsobu podle známého stavu techniky tkví v tom, že se solné roztoky, vylučující se touto neutralizační reakcí nemohou nikterak vrátit zpět k technickému zhodnocení a přináší s sebou závažné problémy, týkající se okolí.

2

čující se touto neutralizační reakcí nemohou nikterak vrátit zpět k technickému zhodnocení a přináší s sebou závažné problémy, týkající se okolí.

S překvapením bylo zjištěno, že se při smíšení vodných solných roztoků polyaminů s výchozími arylaminy (arylamínem) přinejmenším v částečně heterogenním systému (o dvou fázích) se polyaminy vytěsní arylaminy, popřípadě se vymění za arylaminy.

Tvoří se dvě fáze: organická (polyarylamín-arylamín), jakož i vodná (solný roztok arylaminu).

Předmětem vynálezu je tedy způsob výroby polyarylamínů, vykazujících metylénové můstky, za současného zpětného získávání katalyzátoru, z arylaminů a formaldehydu v přítomnosti kyselin a vody, jehož podstata spočívá v tom, že polyarylamínové složky solí polyarylamínu, které jsou přítomny ve vodných roztocích po reakci, se vymění za výchozí arylaminy, při kteréžto výměně se vodné roztoky solí polyarylamínu, které popřípadě po přidavku vody vykazují koncentraci soli ve vodné fázi 2 až 50 %, jsou přítomny v koncentraci, při které tvoří s výchozími arylaminy heterogenní dvoufázový systém, mísí s výchozími arylaminy v jednom nebo více stupních v souproudu nebo protiproudu při 15 až 100 °C a zpracovávají,

příčemž v každém stupni činí objemový poměr organické fáze k vodné fázi 20:1 až 1:10, potom se organická fáze oddělí od vodné fáze a vodná fáze výchozí soli arylaminu se vrací zpět do kondenzace a popřípadě se fáze polyarylamínu promývá vodou, polyarylamín se oddělí a prací voda se vede v okruhu.

Kondenzační reakce, probíhající při kontinuálním nebo diskontinuálním způsobu podle vynálezu se může provádět známými metodami podle stavu techniky, přičemž se molární poměry arylaminu ke kyselému katalyzátoru mohou v širokém rozmezí libovolně volit. Jako molární poměr arylaminu k formaldehydu přichází v úvahu zejména rozmezí 10:1 až 1:1, s výhodou 4:1 až 18:1 a jako molární poměr arylaminu ke katalyzátoru rozmezí 20:1 až 1:1, s výhodou 1:1 až 5:1, přičemž jako posledně uvedený molární poměr se rozumí molární poměr mezi arylaminem vsazeným na počátku procesu k přítomné kyselině, nacházející se v okruhu ve formě solí arylaminu.

Výměna se provádí prakticky vícenásobným směřováním vodných solných roztoků polyaminu s výchozími arylaminu, s výhodou kontinuálně, v protiproudu.

Při provádění způsobu podle vynálezu se objevují dva konkurenční pochody:

1. požadovaná výměna polyaminů za arylaminu,
2. extrakce aminosolí organickou fází.

Druhý jev je nežádoucí, neboť technologicky má význam získat vodné roztoky arylaminosolí s maximální koncentrací. Čím je tato vyšší, tím méně je nutné odpařit vody, aby se získala potřebná koncentrace soli pro výchozí kondenzaci procesu.

Aby se tato extrakce potlačila, musí se pracovat s poměrně malými množstvími výchozího arylaminu. Tím se ale zhoršuje výměnný účinek.

Bylo zjištěno, že existují různé možnosti, aby se způsob podle vynálezu uspíšil.

Ukázalo se, že při práci s malými množstvími arylaminu se musí použít také přiměřeně nízké koncentrace kyseliny v solných roztocích polyaminů. Při vyšších koncentracích kyseliny se zvyšuje rozpustnost arylaminu. Při použití většího množství arylaminu se získají opět dvoufázové systémy.

Aby se dosáhlo co nejlepšího výměnného účinku při minimálním množství arylaminu, je výhodné vést arylamin v každém stupni v cyklu, takže se vždy pouze část množství této kapaliny účastní v jednom stupni na výměně, vede se dále do následujícího stupně, zatímco zbytek se vrací zpět do téhož stupně. Jestliže jsou například použita množství vodného solného roztoku polyarylamínu, který se má zpracovat, a arylaminu, který se má vyměnit v poměru 5:1, a množství arylaminu přivedené v každém stupni do okruhu činí 4násobek arylaminu (vnitřní okruh), tak poměr mezi fázemi při stejném celkovém množství vsazeného arylaminu v

každém stupni je 1:1, což poskytuje lepší výměnný účinek, jakož i lepší dělení fází.

Je také možné poměr mezi proudy ve stupních udržovat různý, neboť výměnné účinky se v různých stupních mění: na začátku probíhá výměna mnohem rychleji než na konci. Může být také výhodné měnit vnitřní okruh stupeň ke stupni.

Přinejmenším částečná nerozpustnost arylaminů ve vodných solných roztocích polyarylamínů (předpoklad pro výměnu) se může dosáhnout také přidávkou hydrofobního (ve vodě nerozpustného) rozpouštědla (HLM). Tento pochod je použitelný pouze omezeně. Přítomnost větších množství hydrofobních rozpouštědel ovlivňuje výměnu negativně: bylo zjištěno, že příliš velká množství přidaných hydrofobních rozpouštědel sice redukuje extrakci solí, tím ale zhoršují výměnný účinek polyaminů.

Zde se ukazuje rozdíl oproti způsobu podle DOS 223 892, při kterém zvýšení množství hydrofobních rozpouštědel zabraňuje výměně, popřípadě ji ukončí. Tím se také dokazuje, že předpokladem výměny jsou minimálně částečně heterogenní fáze ve stavu, přičemž organická musí sestávat hlavně z arylaminu. Je prokazatelné, že musí existovat určitá rozpustnost arylaminů ve vodných solných roztocích polyaminů.

To znamená, že se musí pro odpovídající zařízení určit experimentálně optimální hydrofobních rozpouštědel, přičemž se musí nalézt kompromis mezi oběma si konkurujícími pochody.

Jako hydrofobní rozpouštědla jsou prakticky použitelná všechna rozpouštědla nemísící se s vodou, která jsou inertní vůči reakčním produktům. Zejména vhodná jsou: benzen a alkylobenzeny, chlorované uhlovodíky alifatické a aromatické aj. Velkou předností má použití hydrofobních rozpouštědel, která leží v oblasti teploty varu, například anilinu: tyto destilují společně s přebytečným anilinem a vedou se do kruhu.

Rozpustnost polyaminů ve vodě, popřípadě v kyselých solných roztocích je značně závislá na koncentraci soli.

Podle Landolt-Börnstein II, svazek 2 díl svazku C: rovnováha roztoku II, strana 601 jsou známy rovnováhy mezi anilinem a vodným roztokem anilinchlorhydrátu. Se zvýšením koncentrace anilinchlorhydrátu se zvyšuje i rozpustnost anilinu až do mísitelnosti.

Asi při 20% anilinchlorhydrátu obsahují obě fáze asi po 20 % soli.

Jestliže se množství solí ve vodné fázi redukuje asi na 6 %, tak se sníží množství solí v anilinové fázi asi na 1,4 %.

Způsob se dá těmito skutečnostmi přizpůsobit tím, že se pracuje v protiproudém zařízení s různými koncentracemi solí; na straně vodné fáze s maximální koncentrací solí a na straně organické fáze s co možná nejmenší koncentrací solí.

Toto je možné dosáhnout tím, že se solný roztok polyarylamínu nedávkuje v jednom,

ale ve více směšovacíh stupních, a to tak, aby nejvyšší koncentrace solí byla asi uprostřed výměnného zařízení.

Je možné pracovat také tak, že se vodný solný roztok polyarylamínu dávkuje asi do prostředního stupně více stupňového zařízení a pracuje se v protiproudu na jedné straně s výchozím arylaminem a na druhé straně s vodou, jak je to například obvyklé při protiproudě extrakci, s vodou jako zpětným tokem).

Další způsob práce vyplývá z kombinace obou postupů:

Na počátku se zpracuje směs polyaminu a vodného roztoku solí se směsí arylaminu s hydrofobním rozpouštědlem, čímž se dosáhne 50 až 98% výměny.

Potom se zpracovává s čistým arylaminem a výměna se ukončí.

Prakticky to znamená, že se do proudu arylaminu přidá hydrofobní rozpouštědlo, přičemž je lhostejné, zda se tento přírůstek provádí v jednom nebo ve více stupních.

Účinek výměny lze také zvýšit, jestliže se například množství arylaminu rozdělí ve dva nebo více proudů, vede do výměnných stupňů, potom se teprve společně vede v protiproudu. Zejména v případech, kdy jsou množství arylaminu malá, má toto použití vnitřního vedení cyklu význam.

Takto získaná organická fáze nesmí obsahovat více než 30 ppm kyseliny. Praním vodou, například v protiproudém extrakčním zařízení lze tuto hodnotu snadno dosáhnout. Promývací voda se může používat ve výměnném zařízení.

Vodná fáze obsahuje ještě rozpuštěný výchozí arylamin, který se může odstranit azeotropní destilací (popřípadě párou) nebo extrakcí hydrofobními rozpouštědly. Potom se vodná fáze zkoncentruje a vede ke kondenzaci.

Při způsobu podle vynálezu se mohou používat libovolné aromatické aminy. Příklady pro toto použití jsou: anilin, o-toluidin, m-toluidin, N-metylanilin, N-etylanilin, 2,6-dimetylanilin, 2,6-dietylanilin, 2,6-diisopropylanilin, 2,4-diaminotoluen, jakož i libovolné směsi, sestávající z takovýchto aminů. S výhodou se při způsobu podle vynálezu používá jako arylamin anilin.

Při způsobu podle vynálezu se používají zejména ve vodě rozpustné kyseliny s hodnotou pKa pohybující se pod 1,5. Příklady pro tyto jsou kyselina solná, kyselina bromovodíková, kyselina sírová, kyselina trifluormetansulfonová, kyselina benzensulfonová nebo kyselina fosforečná. S výhodou používané katalyzátory jsou kyselina solná, kyselina trifluorocetová a kyselina metansulfonová. Uvedené kyseliny se mohou používat i ve směsi s kyselými nebo neutrálními solemi těchto kyselin, jako například odpovídajícími amonnými solemi nebo i odpovídajícími solemi alkalických kovů. Samozřejmě se mohou jako výhradní katalyzátory používat i soli, vzniklé již na počátku

z uvedených kyselin, jakož i vzniklé z arylaminu, použitého jako výchozí amin.

Kyselá kondenzační směs se může vyrobit o sobě známým způsobem, tím, že se smísí směs, sestávající z aromatického aminu a kyselého katalyzátoru s formaldehydem, popřípadě s látkami, uvolňujícími formaldehyd a pro přesmyknutí vzniklého předkondenzátu se zahřeje na vyšší teploty. Je také možné obráceně nejdříve nechat zreagovat aromatický amin s formaldehydem a potom přidat katalyzátor. V obou případech nehraje žádnou roli, zda se reakce provádí v přítomnosti nebo za vyloučení vody. V každém případě se kyselá kondenzační směs hodí pro způsob podle vynálezu.

Množství přidané vody závisí hlavně na molárním poměru arylaminu a kyseliny. Má se přidat tolik vody, až se rozpustnost arylaminu dostane pod určitou hranici.

S výhodou se koncentrace solí ve vodě nastavuje na 50 %, zejména pak na 5 až 40 procent.

Kondenzát, voda z formaldehydu, jakož i z přísady se po eventuálním odstranění rozpuštěného arylaminu, odstraní s výhodou v jedno- nebo více stupňové odparce, pod tlakem, beztlakově nebo ve vakuu a po odstranění se vede v kruhu.

Výměna se může provádět při teplotě místnosti nebo při teplotě tuto převyšující, s výhodou při teplotě 15 až 35 °C.

Způsob podle vynálezu se vyznačuje následujícími přednostmi:

- odpadní vodou prostou solí,
- nespotebuje se žádný kyselý katalyzátor,
- odpadají alkálie,
- odpadá neutralizační aparatura,
- ekonomickými přednostmi.

Pro výměnu se mohou používat různá zařízení: kontinuální, popřípadě diskontinuální. S výhodou se používají extrakční zařízení pro kapaliny, popřípadě protiproudé aparatury.

Měrná hmotnost fází je ovlivňována více faktory: koncentrací solí ve vodě, popřípadě v arylaminu, jakož i obsahem polyarylamínu v arylaminu. Měrná hmotnost je rovněž závislá na katalyzátoru. Například polyaminy (anilinu), soli kyseliny metansulfonové jsou ve vodě lehčí než směsi anilinu a polyarylamínu.

Vodné roztoky anilinmetansulfonátu s obsahem polyaminu nižším než 5 % jsou opět těžší než anilin. Dochází ke zvratu fází.

Tento jev není technologicky příjemný.

Zvrat fází je možné obejít buď přidávkou hydrofobního rozpouštědla, nebo použitím směsi kyselin jako katalyzátorů.

Množství arylaminu, potřebné k výměně, se určí složením solí (obsahem polyaminu), druhem zařízení a také způsobem práce.

Při práci s protiproudými zařízeními se vystačí s menšími množstvími.

Obecně se může objemový poměr arylaminu k vodnému roztoku solí pohybovat okolo 5 : 1 až 1 : 10, s výhodou okolo 1 : 1 až 1 : 5.

Způsob se může používat pro výrobu dvou s ohledem na složení různých produktů.

Při použití molárního poměru arylaminu ke kyselinám 1 : 0,01 až 0,75, se po přidání vody oddělí organická vrstva. Tato má podle zkušeností vyšší obsah aromatických jader 2,2-polyaminů, 2,4-polyaminů, jakož i 3-polyaminů a vyšších než polyaminy, získané pomocí arylaminů ze solných roztoků.

Tím je možné tyto vyrábět v předem určené kvalitě.

Přídavek vody se může provádět libovolně: po kondenzaci jednoduchým smísením a sice nejprve k dodatečnému praní polyaminu, potom ke zředění, nebo část ke praní a zbytek ke zředění. Může se také vstříkovat do různých stupňů ve více prouděch.

#### Příklad 1

V nádobě s míchadlem se předloží 186 g anilinu (2 moly) a k těmto se přidá 171 g vodného chlorovodíku (obsahujícího 1,5 molu chlorovodíku) a ochladí se na 25 °C.

Po ukončení přidávání formaldehydu se ještě 1 hodinu míchá při 25 °C a potom se zahřeje na 90 °C.

Doba přesmyku činí 4 hodiny. Potom se zředí přídavkem 500 cm<sup>3</sup> studené vody a ochladí.

Získá se homogenní vodný roztok asi se 20 % soli.

Vezme se 400 g shora uvedeného roztoku a čtyřikrát se smísí vždy po 250 g anilinu při 25 °C a oddělí. Vodná fáze se po 4. výměně zneutralizuje alkáliemi na pH 8, uvolněný amin se vyjme chloroformem a dvakrát dodatečně promyje vodou. Potom se vzorek analyzuje pomocí chromatografie na tenké vrstvě na silikagelu s elučním činidlem směsí chloroformu a metanolu v poměru 95 : 5 hmotnostním %.

Ukazuje se, že volný amin z vodné fáze sestává prakticky z anilinu. Polyamin byl z více než 99 % vyměněn za anilin.

#### Příklad 2

V nádobě s míchadlem se rozmíchá 93 g anilinu a 68,6 g 70% vodné metansulfonové kyseliny, jakož i 57,4 g vody a nechá se zreagovat. Roztok se nastaví na 50 °C a během 20 minut se k němu přikape 73 g 18,5% formaldehydu.

Vsázka odpovídá poměru anilinu k formaldehydu a k metansulfonové kyselině 1 : 0,45 a k 0,5. Celkový obsah vody činí asi 50 %.

Potom se udržuje 1 hodinu při 50 °C, potom 2 hodiny při 70 °C a 1 hodinu při 90 °C.

Po ukončení přesmykování se přidá 295 cm<sup>3</sup> studené vody a teplota roztoku se nastaví na 23 °C.

Tento roztok se zpracuje 4krát s 200 g anilinu, jako v příkladě 1.

Chromatografie na tenké vrstvě ukazuje, že se ve vodném roztoku nachází prakticky pouze anilinmetansulfonan.

#### Příklad 3

Kondenzační produkt z příkladu 2 se nastaví vodou na 11 % metansulfonové kyseliny. Potom se při teplotě místnosti smísí 5krát vždy se 100 g roztoku a oddělí:

- 30 g anilinu
- 30 g anilinu + 7,5 g monochlorbenzenu
- 30 g anilinu + 15 g monochlorbenzenu
- 30 g anilinu + 30 g monochlorbenzenu

Po každém zpracování se vzorek vodní fáze neutralizuje a analyzuje pomocí chromatografie na tenké vrstvě.

Bylo zjištěno, že při pokusu a) již po 3-násobném zpracování polyaminu se vyměnílo více než 99 %.

- po čtyřnásobném zpracování 98 %
- po pětinásobném zpracování asi 80 %
- po šestnásobném zpracování asi 50 %.

#### Příklad 4

Kondenzační produkt se nastaví vodou na 15 % metansulfonové kyseliny. Toto nastavení je mísitelné s anilinem. Po přídavku hydrofobního rozpouštědla se dosáhne vytvoření dvou fází.

Byly zpracovány 3 vsázky po 100 g roztoku, 5krát při teplotě místnosti s následujícími směsmi:

- 30 g anilinu + 7,5 g monochlorbenzenu
- 30 g anilinu + 30 g monochlorbenzenu
- 30 g anilinu + 30 cm<sup>3</sup> toluenu.

Pomocí chromatografie na tenké vrstvě bylo zjištěno, že se vyměna u

- po 5 zpracováních pohybuje asi okolo 98 %
- po 5 zpracováních pohybuje asi okolo 50 %
- po 5 zpracováních pohybuje asi okolo 50 %.

#### Příklad 5 (obr. 1)

Na obr. 1 až 3 znamenají U<sub>1</sub> až U<sub>4</sub> okruh, M<sub>1</sub> až M<sub>4</sub> míchačku a S<sub>1</sub> až S<sub>4</sub> odlučovač (usazovák).

Čtyřstupňové protiproudé extrakční zaří-

zení pro kapaliny, odpovídající obr. 1, je provázeno následovně:

Vedením 1 se do míchačky 1 přivádí 650 dílů/h vodného roztoku, sestávajícího z:

- 14,7 % polyaminu (metyléndianilin a vysoký, PA)
- 5,6 % 100% kyseliny solné
- 79,7 % vody.

Vedením 2 prochází 100 dílů/h anilinu a v každém stupni extrakčního zařízení pro kapaliny se přečerpává 650 dílů/h anilinové fáze. Vedením 4 se získá vodný roztok, obsahující 14 % anilinchlorhydrátu, který je prakticky prostý PA.

Vedením 3 se získá směs polyaminu s anilinem.

#### Příklad 5a (obr. 1)

Pracuje se jako v příkladě 5, přičemž se použijí následující proudy:

650 dílů/h vodného roztoku, sestávajícího ze

- 16 % polyaminu (metyléndianilin + polyamin),
- 15 % kyseliny metansulfonové,
- 69 % vody,

jakož i 150 dílů/h organického roztoku, sestávajícího ze 120 dílů anilinu a 30 dílů o-dichlorbenzenu.

Vodný roztok z vedení 4 obsahuje 22 % směsi kyseliny metansulfonové, anilinu a metyléndianilinu. Neutralizací získaný amin sestává z 98 % anilinu a 2 % metyléndianilinu.

#### Příklad 5b (obr. 2)

Pracuje se jako v příkladě 5, přičemž vedením 2 se zavádí 90 dílů/h anilinu a vedením 2a 60 dílů/h roztoku, sestávajícího ze 30 dílů anilinu a 30 dílů o-dichlorbenzenu.

Vedením 4 získaná sůl ve vodném roztoku sestává prakticky z čistého anilinmetansulfonátu. Vedením 3 se získá směs polyaminu a anilinu.

#### Příklad 5c (obr. 3)

Pracuje se jako v příkladě 5 s tím rozdílem, že se vedením 2 a 2a zavádí vždy 50 dílů/h anilinu.

Organické fáze stupňů S<sub>3</sub> a S<sub>4</sub> se vedou odpovídajícími vedeními společně do mísiče M<sub>2</sub>.

Vedením 4 se získá vodný roztok, obsahující 16 % anilinchlorhydrátu. Sůl je prakticky prostá metyléndianilinu.

#### Příklad 6

Ve výměnném zařízení podle obr. 4 se šesti výměnnými stupni (5 až 10) (extrakční zařízení pro kapaliny) se pracuje následovně:

Vedením 12 přichází voda z dodatečného praní směsi polyaminu a anilinu. Kondenzát s chlorovodíkem se zavádí vedeními 11a, b, c, tak, aby se koncentrace chlorovodíku nastavila následovně:

- ve stupni 5 = 1,5 %,
- ve stupni 6 = 3,5 %,
- ve stupni 7 = 5,6 %.

Vedeními 15a, b, c přichází anilin, přičemž součet proudů je roven 25 objemovým % celkového součtu 12 + 11a, b, c.

Získá se proud směsi anilinu s polyaminem s asi 0,95 % chlorovodíku a vodný roztok 13 anilinchlorhydrátu a asi 19 % soli a 5,6 % anilinu.

Po dodatečné extrakci se získá roztok anilinchlorhydrátu s asi 25% koncentrací, který se vede k zahuštění.

Proud anilinu a polyaminu se dodatečně propírá vodou v protiproudém extrakčním zařízení a zpracovává způsobem podle známého stavu techniky.

## P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob získávání polyaminů, vykazujících metylénové můstky, které byly vyrobeny reakcí arylaminů a formaldehydu v přítomnosti kyselin a vody, vyznačující se tím, že polyarylamínové složky solí polyarylamínu, které jsou přítomny ve vodných roztocích po reakci, se vymění za výchozí arylaminy, při kteréžto výměně se vodné roztoky solí polyarylamínu, které popřípadě po přidávku vody vykazují koncentraci soli ve vodné fázi 2 až 50 % a jsou přítomny v koncentraci, při které tvoří s výchozími arylaminy heterogenní dvoufázový systém, mísí s výchozími arylaminy v jednom nebo ve více stupních v souproudu nebo protiproudu při 15 až 100 °C a zpracovávají, přičemž v každém stupni činí objemový poměr organické fáze k vodné fázi 20 : 1 až 1 : 10, potom se organická fáze oddělí od vodné fáze a vodná fáze výchozí soli arylaminu se vrací zpět do kondenzace a popřípadě se fáze polyarylamínu promývá vodou, polyarylamín se oddělí a prací voda se vede v okruhu.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se pracuje při teplotách 18 až 35 °C.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že se při kontinuálním způsobu práce organická fáze uvnitř jednotlivých stupňů vede v okruhu.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že se výměna provádí nejprve s výchozím arylaminem a směsí hydrofobních rozpouštědel a potom s čistým výchozím arylaminem.

5. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že se obsah hydrofobního rozpouštědla ve výchozím arylaminu stupeň od stupně mění.

6. Způsob podle bodů 1 až 5, vyznačující se tím, že se konečná výměna provádí s děleným proudem výchozího arylaminu, přičemž se dílčí proudy teprve po dvou až větším počtu stupňů vedou opět společně.

7. Způsob podle bodů 1 až 6, vyznačující se tím, že se koncentrace soli ve vodné fázi udržuje na 5 až 30 %.

8. Způsob podle bodů 1 až 7, vyznačující se tím, že se použijí roztoky surových solí polyarylamínů, které obsahují jako kyselý katalyzátor kyselinu metansulfonovou, kyselinu trifluoroctovou nebo jejich směsi.

9. Způsob podle bodů 1 až 8, vyznačující se tím, že se roztok solí polyarylamínu napájí do prostředního výměnného stupně.

10. Způsob podle bodů 1 až 9, vyznačující se tím, že se koncentrace soli výchozího arylaminu ve vodě udržuje na hranici heterogenity.

1 list výkresů

**OPRAVENKA**

k popisu vynálezu k patentu č.

**199653**

Název má být správně:

**Způsob výroby polyarylamínů, vykazujících metylénové můstky**

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

---

