

PŘÍHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **10.07.2001**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **11.07.2000**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **2000/10033544**
(33) Země priority: **DE**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **18.06.2003**
(Věstník č. 6/2003)
(86) PCT číslo: **PCT/EP01/07944**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO02/008313**

(21) Číslo dokumentu:

2003 -91

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 G 69/04
C 08 G 69/08
C 08 G 69/16

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

(72) Původce:
Bassler Peter Dr., Viernheim, DE;
Winterling Helmut Dr., Ludwigshafen, DE;
Fischer Rolf-Hartmuth Dr., Heidelberg, DE;
Loth Wolfgang Dr., Bad Dürkheim, DE;

(74) Zástupce:
Švorčík Otakar JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:
Kontinuální příprava polyamidů z aminonitrilů

(57) Anotace:

Kontinuální způsob přípravy polyamidu reakcí alespoň jednoho aminonitrilu s vodou zahrnuje následující kroky: (1) reakci alespoň jednoho aminonitrilu s vodou v přítomnosti organického kapalného ředidla za teploty od 90 do 400 °C a tlaku od 0,1 x 10⁶ Pa do 35 x 10⁶ Pa v trubkovém reaktoru, obsahujícím katalyzátor, tvořený Brønstedovou kyselinou zvolený ze souboru, zahrnujícího katalyzátor, tvořený beta-zeolitem, katalyzátor, tvořený deskovým silikátem nebo katalyzátor, tvořený oxidem titaničitým, obsahujícím od 70 do 100 % hmotn. anatasu a od 0 do 30 % hmotn. rutilu a ve kterém až 40 % hmotn. Oxidu titaničitého může být nahrazeno oxidem wolframu, pro získání reakční směsi, (2) další reakci reakční směsi za teploty od 150 do 400 °C a tlaku, který je nižší než tlak v etapě 1 v přítomnosti katalyzátoru, tvořeného Brønstedovou kyselinou, zvoleného ze souboru, zahrnujícího katalyzátor, tvořený beta-zeolitem, katalyzátor, tvořený deskovým silikátem nebo katalyzátor, tvořený oxidem titaničitým, obsahujícím od 70 do 10 % hmotn. anatasu a od 0 do 30 % hmotn. rutilu a ve kterém až 40 % hmotn. oxidu titaničitého může být nahrazeno oxidem wolframu, přítom teplota a tlak se zvolí pro získání první plynné fáze a první kapalně fáze nebo první pevné fáze nebo směsi první pevné a první kapalně fáze a pro separaci první plynné fáze od první kapalně fáze nebo první pevné fáze nebo směsi první pevné a

první kapalně fáze, a (3) smíchání první kapalně fáze nebo první pevné fáze nebo směsi první kapalně a první pevné fáze s plynnou nebo kapalnou fází obsahující vodu za teploty od 150 do 370 °C a za tlaku od 0,1 x 10⁶ Pa do 30 x 10⁶ Pa pro získání produktové směsi.

CZ 2003 -91 A3

Kontinuální příprava polyamidů z aminonitrilů

Oblast techniky

Předložený vynález se týká kontinuálního způsobu přípravy polyamidů z aminonitrilů a vody za zvýšené teploty a zvýšeného tlaku.

Dosavadní stav techniky

DE-A-19804023 popisuje kontinuální způsob přípravy polyamidu reakcí alespoň jednoho aminonitrilu s vodou, který zahrnuje následující kroky:

- (1) reakce alespoň jednoho aminonitrilu s vodou za teploty od 90 °C do 400 °C a za tlaku od $0,1 \times 10^6$ Pa do 35×10^6 Pa v trubkovém reaktoru obsahujícím katalyzátor, tvořený Brönstedovou kyselinou, zvolený ze souboru, zahrnujícího katalyzátor, tvořený beta-zeolitem, katalyzátor, tvořený deskovým silikátem nebo katalyzátor, tvořený oxidem titaničitým, obsahujícím od 70 do 100 % hmotn. anatasu a od 0 do 30 % hmotn. rutilu a ve kterém až 40 % hmotn. oxidu titaničitého může být oxidem wolframu, pro získání reakční směsi,
- (2) další reakce reakční směsi za teploty od 150 °C do 400 °C a tlaku, který je nižší než je tlak v etapě 1 v přítomnosti katalyzátoru, tvořeného Brönstedovou

kyselinou, zvoleného ze souboru, zahrnujícího katalyzátor, tvořený beta-zeolitem, katalyzátor, tvořený deskovým silikátem nebo katalyzátor, tvořený oxidem titaničitým, obsahujícím od 70 to 100 % hmotn. anatasu a od 0 do 30 % hmotn. rutilu a ve kterém až 40 % hmotn. oxidu titaničitého může být nahrazeno oxidem wolframu, teplota a tlak se zvolí pro získání první plynné fáze a první kapalné fáze nebo první pevné fáze nebo směsi první pevné a první kapalné fáze a pro separaci první plynné fáze od první kapalné fáze nebo první pevné fáze nebo směsi první pevné a první kapalné fáze, a

- (3) smíchání první kapalné fáze nebo první pevné fáze nebo směsi první kapalné a první pevné fáze s plynnou nebo kapalnou fází obsahující vodu za teploty od 150 °C do 370 °C a za tlaku od $0,1 \times 10^6$ Pa do 30×10^6 Pa pro získání produktové směsi.

Tento způsob poskytuje polyamid v dobré kvalitě, ale přetrvává potřeba dalších zlepšení kvality. Jeden problém s kvalitou polyamidů je nežádoucí vytváření sekundárních aminů, jak je popsáno ve WO 00/24808.

Předmět vynálezu

Cílem předloženého vynálezu je dosažení způsobu přípravy polyamidů z aminonitrilů a vody, který zajišťuje další zlepšení kvality ve srovnání s existujícími způsoby.

Bylo zjištěno, že tohoto cíle je možno dosáhnout podle předloženého vynálezu kontinuálním způsobem přípravy polyamidu reakcí alespoň jednoho aminonitrilu s vodou, který zahrnuje následující kroky:

- (1) reakce alespoň jednoho aminonitrilu s vodou v přítomnosti organického kapalného ředidla za teploty od 90 °C do 400 °C a tlaku od $0,1 \times 10^6$ Pa do 35×10^6 Pa v trubkovém reaktoru, obsahujícím katalyzátor, tvořený Brönstedovou kyselinou, zvolený ze souboru, zahrnujícího katalyzátor, tvořený beta-zeolitem, katalyzátor, tvořený deskovým silikátem nebo katalyzátor, tvořený oxidem titaničitým, obsahujícím od 70 do 100 % hmotn. anatasu a od 0 do 30 % hmotn. rutilu a ve kterém až 40 % hmotn. oxidu titaničitého může být nahrazeno oxidem wolframu, pro získání reakční směsi,
- (2) další reakce reakční směsi za teploty od 150 °C do 400 °C a tlaku, který je nižší než tlak v etapě 1, v přítomnosti katalyzátoru, tvořeného Brönstedovou kyselinou, zvoleného ze souboru, zahrnujícího katalyzátor, tvořený beta-zeolitem, katalyzátor, tvořený deskovým silikátem nebo katalyzátor, tvořený oxidem titaničitým, obsahujícím od 70 do 100 % hmotn. anatasu a od 0 do 30 % hmotn. rutilu a ve kterém až 40 % hmotn. oxidu titaničitého může být nahrazeno oxidem wolframu, přitom teplota a tlak se zvolí pro získání první plynné fáze a první kapalné fáze nebo první pevné fáze nebo směsi první pevné a první kapalné

fáze a pro separaci první plynné fáze od první kapalné fáze nebo první pevné fáze nebo směsi první pevné a první kapalné fáze, a

- (3) smíchání první kapalné fáze nebo první pevné fáze nebo směsi první kapalné a první pevné fáze s plynnou nebo kapalnou fází obsahující vodu za teploty od 150 do 370 °C a za tlaku od $0,1 \times 10^6$ Pa do 30×10^6 Pa pro získání produktové směsi.

Předložený vynález se dále týká kontinuálního způsobu přípravy polyamidu reakcí alespoň jednoho aminonitrilu s vodou, který zahrnuje následující kroky:

- (1) reakce alespoň jednoho aminonitrilu s vodou v přítomnosti organického kapalného ředidla za teploty od 90 °C do 400 °C a tlaku od $0,1 \times 10^6$ Pa do 35×10^6 Pa v trubkovém reaktoru, obsahujícím katalyzátor, tvořený Brönstedovou kyselinou, zvolený ze souboru, zahrnujícího katalyzátor, tvořený beta-zeolitem, katalyzátor, tvořený deskovým silikátem nebo katalyzátor, tvořený oxidem titaničitým, obsahujícím od 70 do 100 % hmotn. anatasu a od 0 do 30 % hmotn. rutilu a ve kterém až 40 % hmotn. oxidu titaničitého může být nahrazeno oxidem wolframu, pro získání reakční směsi,
- (2) další reakce reakční směsi za teploty od 150 do 400 °C a tlaku, který je nižší než tlak v etapě 1 v přítomnosti katalyzátoru, tvořeného Brönstedovou

kyselinou, zvoleného ze souboru, zahrnujícího katalyzátor, tvořený beta-zeolitem, katalyzátor, tvořený deskovým silikátem nebo katalyzátor, tvořený oxidem titaničitým, obsahujícím od 70 do 100 % hmotn. anatasu a od 0 do 30 % hmotn. rutilu a ve kterém až 40 % hmotn. oxidu titaničitého může být nahrazeno oxidem wolframu, přitom teplota a tlak se zvolí pro získání první plynné fáze a první kapalné fáze nebo první pevné fáze nebo směsi první pevné a první kapalné fáze a pro separaci první plynné fáze od první kapalné fáze nebo první pevné fáze nebo směsi první pevné a první kapalné fáze, a

- (3) smíchání první kapalné fáze nebo první pevné fáze nebo směsi první kapalné a první pevné fáze s plynnou nebo kapalnou fází obsahující vodu za teploty od 150 °C do 370 °C a za tlaku od $0,1 \times 10^6$ Pa do 30×10^6 Pa v trubkovém reaktoru, obsahujícím katalyzátor, tvořený Brönstedovou kyselinou, zvolený ze souboru, zahrnujícího katalyzátor, tvořený beta-zeolitem, katalyzátor, tvořený deskovým silikátem nebo katalyzátor, tvořený oxidem titaničitým, obsahujícím od 70 do 100 % hmotn. anatasu a od 0 do 30 % hmotn. rutilu a ve kterém až 40 % hmotn. oxidu titaničitého může být nahrazeno oxidem wolframu pro získání produktové směsi.

Výše uvedené kroky výhodně dále zahrnují následující krok:

- (4) postkondenzace produktové směsi za teploty od 200 °C do 350 °C a tlaku, který je nižší než tlak v etapě 3,

příčemž teplota a tlak se zvolí pro získání druhé plynné fáze, která obsahuje vodu a čpavek s nebo bez organického ředidla, a druhé kapalně nebo druhé pevné fáze nebo směsi druhé kapalně a druhé pevné fáze, z nichž každá obsahuje polyamid.

Předložený vynález se dále týká kontinuálního způsobu přípravy polyamidu reakcí alespoň jednoho aminonitrilu s vodou, která zahrnuje následující kroky:

- (1) reakce alespoň jednoho aminonitrilu s vodou v přítomnosti organického kapalného ředidla za teploty od 90 do 400 °C a tlaku od $0,1 \times 10^6$ Pa do 35×10^6 Pa v trubkovém reaktoru, obsahujícím katalyzátor, tvořený Brönstedovou kyselinou, zvolený ze souboru, zahrnujícího katalyzátor, tvořený beta-zeolitem, katalyzátor, tvořený deskovým silikátem nebo katalyzátor, tvořený oxidem titaničitým, obsahujícím od 70 do 100 % hmotn. anatasu a od 0 do 30 % hmotn. rutilu a ve kterém až 40 % hmotn. oxidu titaničitého může být nahrazeno oxidem wolframu, pro získání reakční směsi,
- (2) další reakce reakční směsi za teploty od 150 °C do 400 °C a tlaku, který je nižší než tlak v etapě 1 v přítomnosti katalyzátoru, tvořeného Brönstedovou kyselinou, zvoleného ze souboru, zahrnujícího katalyzátor, tvořený beta-zeolitem, katalyzátor, tvořený deskovým silikátem nebo katalyzátor, tvořený oxidem titaničitým, obsahujícím od 70 do 100 % hmotn. anatasu a od 0 do 30 % hmotn. rutilu a ve kterém až

40 % hmotn. oxidu titaničitého může být nahrazeno oxidem wolframu, přitom teplota a tlak se zvolí pro získání první plynné fáze a první kapalné fáze nebo první pevné fáze nebo směsi první pevné a první kapalné fáze a pro separaci první plynné fáze od první kapalné fáze nebo první pevné fáze nebo směsi první pevné a první kapalné fáze, a

- (3) postkondenzace první kapalné fáze nebo první pevné fáze nebo směsi první kapalné a první pevné fáze za teploty od 200 °C do 350 °C a tlaku, který je nižší než tlak v etapě 2, přičemž teplota a tlak se zvolí pro získání druhé plynné fáze, která obsahuje vodu a čpavek s nebo bez organického ředidla, a druhé kapalné nebo druhé pevné fáze nebo směsi druhé kapalné a druhé pevné fáze, z nichž každá obsahuje polyamid.

Princip způsobu výroby podle předloženého vynálezu je popsán v DE-A-19804023.

Aminonitril ve směsi může být v zásadě libovolný aminonitril, to znamená libovolná sloučenina, která má jak alespoň jednu aminovou skupinu, tak i alespoň jednu nitrilovou skupinu. ω -aminonitrily jsou výhodné, obzvláště ω -aminoalkylnitrily, které mají od 4 do 12 atomů uhlíku, výhodněji od 4 do 9 atomů uhlíku v alkylenové části, nebo aminoalkylarylnitrily, které mají od 8 do 13 atomů uhlíku, výhodné aminoalkylarylnitrily jsou přitom aminoalkylarylnitrily, které mají alkylenovou skupinu s

alespoň jedním atomem uhlíku mezi aromatickou jednotkou a aminovou a nitrilovou skupinou. Obzvláště výhodné aminoalkylarylnitrily jsou takové, které mají aminovou skupinu a nitrilovou skupinu navzájem v polohách 1,4.

Použitý ω -aminoalkylnitril je výhodněji lineární ω -aminoalkylnitrile, ve kterém alkylenová část ($-\text{CH}_2-$) výhodně obsahuje od 4 do 12 atomů uhlíku, výhodněji od 4 do 9 atomů uhlíku, jako je 6-amino-1-kyanopentan (6-aminokapronitril), 7-amino-1-kyanohexan, 8-amino-1-kyanoheptan, 9-amino-1-kyanooktan, 10-amino-1-kyanononan, obzvláště výhodně 6-aminokapronitril.

6-aminokapronitril se obvykle získá hydrogenací adiponitrilu známými způsoby, popsány například v DE-A 836,938, DE-A 848,654 nebo US-A 5,151,543.

Je pochopitelně také možno použít směsi alespoň dvou aminonitrilů nebo směsi aminonitrilu s dalšími komonomery, například kaprolaktam nebo dále definované směsi.

V konkrétním provedení, obzvláště jestliže mají být připraveny kopolyamidy nebo rozvětvené polyamidy nebo polyamidy s prodlouženým řetězcem, se namísto čistého 6-aminokapronitrilu použije následující směs:

od 50 do 99,99 % hmotn., výhodně od 80 do 90 % hmotn.
6-aminokapronitrilu,

od 0,01 do 50 % hmotn., výhodně od 1 do 30 % hmotn. alespoň jedné dikarboxylové kyseliny, zvolené ze souboru, zahrnujícího alifatické C_4-C_{10} - α,ω -dikarboxylové kyseliny, aromatické C_8-C_{12} -dikarboxylové kyseliny a C_5-C_8 -cykloalkandikarboxylové kyseliny,

od 0 do 50 % hmotn., výhodně od 0,1 do 30 % hmotn. α,ω -diaminu, který má od 4 do 10 atomů uhlíku,

od 0 do 50 % hmotn., výhodně od 0 do 30 % hmotn. α,ω - C_2-C_{12} -dinitrilu, a

od 0 do 50 % hmotn., výhodně od 0 do 30 % hmotn. α,ω - C_5-C_{12} -aminokyseliny nebo odpovídajícího laktamu,

od 0 do 10 % hmotn. alespoň jedné anorganické kyseliny nebo její soli,

přičemž jednotlivá hmotnostní procenta dávají v součtu 100 %.

Vhodné dikarboxylové kyseliny zahrnují alifatické C_4-C_{10} - α,ω -dikarboxylové kyseliny jako je kyselina jantarová, kyselina glutarová, kyselina adipová, kyselina pimelová, kyselina suberová, kyselina azelaová, kyselina sebaková, výhodně kyselina adipová a kyselina sebaková, obzvláště výhodně kyselina adipová a aromatické C_8-C_{12} -dikarboxylové kyseliny jako je kyselina tereftalová a

také C_5 - C_8 -cykloalkandikarboxylové kyseliny jako je kyselina cyklohexandikarboxylová.

Vhodné α,ω -diaminy, které mají od 4 do 10 atomů uhlíku, zahrnují tetramethylendiamin, pentamethylendiamin, hexamethylendiamin, heptamethylendiamin, oktamethylendiamin, nonamethylendiamin a decamethylendiamin, výhodně hexamethylendiamin.

Je také dále možné používat soli výše uvedených dikarboxylových kyselin a diaminů, obzvláště sůl kyseliny adipové a hexamethylendiaminu, která je známá jako sůl bb.

Použitý α,ω - C_2 - C_{12} -dinitril je výhodně alifatický dinitril jako je 1,4-dikyanobutan (adiponitril), 1,5-dikyanopentan, 1,6-dikyanohexan, 1,7-dikyanoheptan, 1,8-dikyanooktan, 1,9-dikyanononan, 1,10-dikyanodekan, obzvláště výhodně adiponitril.

Je-li to požadováno, je také možné používat diaminy, dinitrily a aminonitrily odvozené od rozvětvených alkylenových nebo arylenových nebo alkylarylenových sloučenin.

Použitá α,ω - C_5 - C_{12} -aminokyselina může být kyselina 5-aminopentanová, kyselina 6-aminohexanová, kyselina 7-aminoheptanová, kyselina 8-aminooktanová, kyselina 9-aminononanová, kyselina 10-aminodekanová, kyselina

11-aminoundekanová nebo kyselina 12-aminododekanová, výhodně kyselina 6-aminohexanová.

Použité organické kapalně ředidlo může být v principu libovolné organické kapalně ředidlo, které neovlivňuje nepříznivě reakci v prvním kroku. Výhodná jsou organická kapalná ředidla, zvolená ze souboru, zahrnujícího C_1 - C_4 -alkanoly jako je methanol, ethanol, n-propanol, i-propanol, butanoly, glykoly jako je ethylenglykol, diethylenglykol, triethylenglykol, tetraethylenglykol, ethery jako je methylterc.-butylether, diethylenglykoldiethylether, tetrahydrofuran, C_6 - C_{10} -alkany jako je n-oktan, n-dekan, C_5 - C_{10} -cykloalkany jako je cyklohexan, C_6 - C_{10} -aromatické sloučeniny jako je benzen, toluen, o-xylen, m-xylen, p-xylen, N- C_1 - C_4 -alkyllaktamy jako je N-methylpyrrolidon, N-methylkaprolaktam a laktamy s výjimkou kaprolaktamu, jako je pyrrolidon. Obzvláště výhodné je C_6 - C_{10} -aromatické sloučeniny jako je benzen, toluen, o-xylen, m-xylen, p-xylen, obzvláště toluen. Je také možné používat směsi takových organických kapalných ředidel.

Organické kapalně ředidlo může výhodně být použito v množstvích od 0,1 do 90 % hmotn., výhodně od 1 do 70 % hmotn., vztaženo k celkovému množství použitému v prvním kroku.

První krok podle předloženého vynálezu (krok 1) zahrnuje zahřívání aminonitrilu s vodou v přítomnosti organického kapalně ředidla na teplotu od přibližně 90 °C do

přibližně 400 °C, výhodně od přibližně 180 °C do přibližně 310 °C, obzvláště od přibližně 220 °C do přibližně 270 °C, a za tlaku od přibližně $0,1 \times 10^6$ Pa do přibližně 15×10^6 Pa, výhodně od přibližně 1×10^6 Pa do přibližně 10×10^6 Pa, obzvláště od přibližně 4×10^6 Pa do přibližně 9×10^6 Pa. V tomto kroku mohou být tlak a teplota navzájem nastaveny takovým způsobem, aby byla získána kapalná nebo pevná fáze a směs kapalně nebo pevně fáze a plynná fáze.

Podle předloženého vynálezu se voda používá v molárním poměru aminoalkylnitrilu k vodě v rozmezí od 1:1 do 1:10, obzvláště výhodně v rozmezí od 1:2 do 1:8, mimořádně výhodně v rozmezí od 1:2 do 1:6, přičemž je přednost dávana použití přebytku vody, vztaženo k použitému aminoalkylnitrilu.

V tomto provedení kapalná nebo pevná fáze nebo směs kapalně a pevně fáze odpovídá reakční směsi, zatímco plynná fáze se odseparuje. Jako část tohoto kroku se plynná fáze může oddělit od kapalně nebo pevně fáze nebo od směsi pevně nebo kapalně fáze najednou nebo směs vznikající v tomto kroku se může nacházet ve dvoufázové formě: kapalná/plynná, pevná/plynná nebo kapalná-pevná/plynná. Tlak a teplota mohou pochopitelně být navzájem upraveny takovým způsobem, aby směs se nacházela v jediné pevně nebo kapalně fázi.

Odstraňování plynné fáze může být prováděno v míchaných nebo nemíchaných separačních nádobách nebo bateriích nádob a použitím odpařovacích zařízení, například prostřednictvím cirkulačních odparek nebo tenkovrstvých odparek, například

tenkovrstvých vytlačovacích zařízení nebo prostřednictvím prstencových diskových reaktorů, které zajišťují zvětšené rozhraní fází. V některých případech může být nutná recirkulace reakční směsi nebo použití smyčkového reaktoru pro zvětšení rozhraní fází. Dále odstraňování plynné fáze může být urychlováno přidáváním vodní páry nebo inertního plynu do kapalné fáze.

Výhodně se tlak nastaví za předem zvolené teploty tak, aby tlak byl menší než je rovnovážný tlak par čpavku, ale větší než rovnovážný tlak par dalších složek reakční směsi za dané teploty. Tímto způsobem je možné upřednostňovat obzvláště odstraňování čpavku a tím urychlit hydrolýzu nitrilových skupin.

Postup se výhodně provádí za tlaku, který je větší než tlak par čisté vody, odpovídající teplotě reakční směsi, ale menší než rovnovážný tlak par čpavku.

Obzvláště výhodné provedení postupu se dvěma fázemi používá vzestupný trubkový reaktor, který pracuje se vzestupným proudem a popřípadě má horní výstup produktu a další otvor po odstraňování plynné fáze. Takovýto trubkový reaktor může být plně nebo částečně naplněn částicemi katalyzátoru. Ve výhodném provedení vzestupný reaktor používaný v proceduře se dvěma fázemi je zcela naplněn materiálem katalyzátoru až po rozhraní fází.

V jiném obzvláště výhodném provedení prvního kroku se tlak zvolí tak, že reakční směs je přítomna jako jediná kapalná

fáze, to jest v reaktoru není přítomna žádná plynná fáze. V této proceduře s jednou fází je výhodné provedení trubkový reaktor naplněný výhradně materiálem katalyzátoru.

Podle předloženého vynálezu se směs aminonitril/voda/ředidlo zahřívá výměníkem tepla před jejím přívodem do prvního kroku. Je zřejmé, že aminonitril a voda mohou také být zahřívány navzájem odděleně a být smíchány v prvním kroku použitím míchacích prvků.

Neexistují žádná omezení doby setrvání reakční směsi v prvním kroku, nicméně se tato doba obecně volí v rozmezí od přibližně 10 minut do přibližně 10 hodin, výhodně v rozmezí od přibližně 30 minut do přibližně 6 hodin.

Ačkoli také nejsou žádná omezení na stupeň přeměny nitrilových skupin v kroku 1, ekonomické ohledy diktují, aby přeměna nitrilových skupin v kroku 1 obecně nebyla menší než přibližně 70 % mol., výhodně alespoň přibližně 95 % mol. a obzvláště v rozmezí od přibližně 97 do přibližně 99 % mol., vše vztaženo k molárnímu množství použitého aminonitrilu.

Přeměna nitrilové skupiny se obvykle určuje pomocí IR spektroskopie (kmity vazby CN na vlnové délce 2247), NMR nebo HPLC, výhodně pomocí IR spektroskopie.

Předložený vynález také nevylučuje provádění reakce v kroku 1 v přítomnosti kyslík obsahujících sloučenin fosforu, obzvláště kyseliny fosforečné, kyseliny fosforité a

kyseliny fosforené a jejich solí alkalických kovů a kovů alkalických zemin a amonných solí jako je 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 , kdy molární poměr ω -aminonitrilu ke sloučeninám fosforu je zvolen v rozmezí od 0,01:1 do 1:1, výhodně v rozmezí od 0,01:1 do 0,1:1.

Reakce v kroku 1 se provádí v trubkovém reaktoru, obsahujícím katalyzátor, tvořený Brönstedovou kyselinou, zvolený ze souboru, zahrnujícího katalyzátor, tvořený beta-zeolitem, katalyzátor, tvořený deskovým silikátem nebo katalyzátor, tvořený oxidem titaničitým, obsahujícím od 70 do 100 % hmotn. anatasu a od 0 do 30 % hmotn. rutilu a ve kterém až 40 % hmotn. oxidu titaničitého může být nahrazeno oxidem wolframu. Jestliže je použit velmi čistý aminonitril, podíl anatasu v oxidu titaničitém katalyzátoru by měl být co nejvyšší. Výhodně se používá katalyzátor tvořený čistým anatasem. Jestliže použitý aminonitril obsahuje nečistoty, například od 1 do 3 % hmotn. nečistot, výhodné je použití katalyzátoru, tvořeného oxidem titaničitém, obsahujícím směs anatasu a rutilu. Výhodně je podíl anatasu od 70 do 80 % hmotn. a podíl rutilu je od 20 do 30 % hmotn. Obzvláště výhodné je v tomto případě použití katalyzátoru, tvořeného oxidem titaničitém, obsahujícím přibližně 70 % hmotn. anatasu a přibližně 30 % hmotn. rutilu. Katalyzátor má výhodně objem pórů od 0,1 do 5 ml/g, obzvláště výhodně od 0,2 do 0,5 ml/g. Průměr pórů je výhodně v rozmezí od 0,005 do 0,1 mm, obzvláště výhodně v rozmezí od 0,01 do 0,06 mm. Jestliže se používají vysoce viskózní produkty, průměr pórů by měl být velký. Tvrdost je

výhodně větší než 20 N, obzvláště výhodně > 25 N. BET povrch je výhodně více než 40 m²/g, obzvláště výhodně více než 100 m²/g. Jestliže BET povrch je menší, objem lože by měl být odpovídajícím způsobem vyšší pro zajištění adekvátní účinnosti katalyzátoru. Obzvláště výhodné katalyzátory mají následující vlastnosti: 100 % anatasu; objem pórů 0,3 ml/g; průměr pórů 0,02 mm; tvrdost 32 N; BET povrch 116 m²/g nebo 84 % hmotn. anatasu; 16 % hmotn. rutilu; objem pórů 0,3 ml/g; průměr pórů 0,03 mm; tvrdost 26 N; BET povrch 46 m²/g. Katalyzátory mohou být připraveny z komerčních prášků, jak jsou dostupny například od společností Degussa, Finti nebo Kemira. Pokud je použit oxid wolframu, pak je 40 % hmotn., výhodně až do 30 % hmotn., obzvláště výhodně od 15 do 25 % hmotn. oxidu titaničitého je nahrazeno oxidem wolframu. Katalyzátory mohou být připraveny jak je popsáno v Ertl, Knözinger, Weitkamp: "Handbook of heterogeneous catalysis", VCH Weinheim, 1997, str. 98ff. Katalyzátor může být použit v libovolné vhodné formě. Výhodně se používá ve formě tvarovaných výrobků, výtlačků nebo tablet, obzvláště ve formě tablet. Tablety jsou výhodně dostatečně velké, aby je bylo možno snadno oddělit od produktové směsi a aby nenarušovaly tok produktu během reakce.

Tabletová forma katalyzátoru umožňuje odstranění katalyzátoru mechanicky v okamžiku výstupu z prvního kroku. K tomu se v místě výstupu z prvního kroku reakce umístí například mechanické filtry nebo síta. Jestliže katalyzátor se dále používá v druhém a/nebo třetím kroku, používá se výhodně ve stejné formě.

Podle předloženého vynálezu se reakční směs získaná v prvním kroku nechá dále reagovat v kroku 2 za teploty od přibližně 200 (150) °C do přibližně 350 (400) °C, výhodně za teplota v rozmezí od přibližně 210 (200) °C do přibližně 330 (330) °C, obzvláště v rozmezí od přibližně 230 (230) °C do přibližně 270 (290) °C, a za tlaku, který je nižší než je tlak v kroku 1. Tlak v kroku 2 je výhodně alespoň přibližně o $0,5 \times 10^6$ Pa nižší než tlak v kroku 1 a obecně tlak je v rozmezí od přibližně $0,1 \times 10^6$ Pa do přibližně 35×10^6 Pa, výhodně v rozmezí od přibližně $0,5 \times 10^6$ Pa do přibližně 15×10^6 Pa, obzvláště v rozmezí od přibližně 2×10^6 Pa do přibližně 6×10^6 Pa (hodnoty v závorkách: bez katalyzátoru).

V kroku 2 se teplota a tlak zvolí tak, aby byla získána první plynná fáze a první kapalná nebo první pevná fáze nebo směs první kapalně a první pevné fáze a první plynná fáze se oddělí od první kapalně fáze nebo první pevné fáze nebo od směsi první kapalně a první pevné fáze.

První plynná fáze, která sestává v zásadě z čpavku a vodní páry se obecně odstraňuje kontinuálně prostřednictvím destilačního zařízení, například destilační kolony. Libovolné organický složky destilátu, souběžně odstraněné v průběhu této destilace, převážně nepřeměněný aminonitril s nebo bez organického ředidla, mohou být úplně nebo částečně recyklovány do reakce v kroku 1 a/nebo kroku 2.

24.03.03

Doba pobytu reakční směsi v kroku 2 není vystavena žádným omezením, ale je obecně v rozmezí od přibližně 10 minut do přibližně 5 hodin, výhodně v rozmezí od přibližně 30 minut do přibližně 3 hodin.

Vedení produktu mezi prvním a druhým krokem popřípadě obsahuje vložené prvky, například Raschigovy kruhy nebo Sulzerovy míchací prvky, které usnadňují řízenou expanzi reakční směsi do plynné fáze. To se týká obzvláště procedury s jedinou fází.

Výhodně reaktor pro druhý krok také obsahuje katalyzátorový materiál podle předloženého vynálezu, obzvláště ve formě tablet. Reaktor přináší další zlepšení vlastností produktu ve srovnání s reaktorem bez katalyzátoru obzvláště za vyšších tlaků a/nebo v přítomnosti velkého množství přebytku vody v reakční směsi. Teplota a tlak by měly být zvoleny takovým způsobem, aby viskozita reakční směsi zůstala dostatečně malá pro zabránění jakékoli deaktivace povrchu katalyzátoru. Podle předloženého vynálezu je místo výstupu z druhého kroku reakce také vybaveno sítí s nebo filtrů, které zaručují čistotu reakční směsi a oddělují katalyzátor od reakční směsi.

V kroku 3 se první kapalná fáze nebo první pevná fáze nebo směs první kapalně a první pevně fáze smíchají s plynnou nebo kapalnou fází obsahující vodu, výhodně s vodou nebo vodní parou. To se provádí kontinuálně. Množství přidané vody (jako kapaliny) je výhodně v rozmezí od přibližně 10 do přibližně 1500 ml, výhodněji v rozmezí od přibližně 50

do přibližně 500 ml, vztaženo v každém případě na 1 kg první kapalně fáze nebo první pevně fáze nebo směsi první kapalně a první pevně fáze. Toto přidání vody primárně kompenzuje ztráty vody, ke kterým došlo v kroku 2 a hydrolýzuje kyselé nitrilové skupiny v reakční směsi. Výsledkem je další výhoda předloženého vynálezu, že směs výchozích materiálů, jak jsou použity v kroku 1, může být použita pouze s malým přebytem vody.

Vodu obsahující plynná nebo kapalná fáze se výhodně předem zahřívá ve výměníku tepla před přivedením do kroku 3 a potom se míchá s první kapalnou fází nebo první pevnou fází nebo směsí první pevně a první kapalně fáze. Reaktor může být popřípadě opatřen míchacími prvky, které dále míchají složky.

Krok 3 může být prováděn za teploty od 150 °C do 370 °C a tlaku od $0,1 \times 10^6$ Pa do 30×10^6 Pa; jestliže je přítomno katalyzátorové lože podle předloženého vynálezu, mohou být použity podmínky z kroku 1. Jinak je teplota je výhodně 180-300 °C, obzvláště výhodně 220-280 °C. Tlak je výhodně od 1×10^6 Pa do 10×10^6 Pa, obzvláště výhodně od 2×10^6 Pa do 7×10^6 Pa.

Tlak a teplota mohou být navzájem nastaveny takovým způsobem, aby reakční směs byla přítomna v jediné kapalně nebo pevně fázi. V jiném provedení se tlak a teplota zvolí tak, aby byly získány kapalná nebo pevná fáze nebo směs pevně a kapalně fáze a také plynná fáze. V tomto provedení odpovídá kapalná nebo pevná fáze nebo směs kapalně a pevně

fáze produktové směsi, zatímco plynná fáze se odseparuje. Jako část tohoto kroku může být plynná fáze oddělena od kapalné nebo pevné fáze nebo od směsi pevné a kapalné fáze najednou, nebo může být reakční směs, vznikající v tomto kroku, přítomna v dvoufázové formě: kapalná/plynná, pevná/plynná nebo kapalná-pevná/plynná.

Tlak může být nastaven za předem zvolené teploty tak, aby tlak byl menší než rovnovážný tlak par čpavku, ale větší než rovnovážný tlak par dalších složek reakční směsi za dané teploty. Tímto způsobem je možné upřednostňovat obzvláště odstraňování čpavku a tím urychlit hydrolýzu nitrilových skupin.

Zařízení/reaktory použitelné v tomto kroku mohou být stejné jako v kroku 1, které byly diskutovány výše.

Doba setrvání v tomto kroku také není vystavena jakýmkoli omezením, ale ekonomické důvody obecně diktují rozmezí od přibližně 10 minut do přibližně 10 hodin, výhodně od přibližně 60 do přibližně 8 hodin, obzvláště výhodně od přibližně 60 minut do přibližně 6 hodin.

Produktová směs získaná v kroku 3 může potom být dále zpracována způsobem popsaným dále.

Ve výhodném provedení se produktová směs z kroku 3 vystaví postkondenzaci v kroku 4 za teplot od přibližně 200 °C do přibližně 350 °C, výhodně za teplot od přibližně 220 °C do 300 °C, obzvláště od přibližně 240 °C do 270 °C. Krok 4 se

provádí za tlaku, který je nižší než tlak v kroku 3 a je výhodně v rozmezí od přibližně 5×10^3 Pa do 1000×10^3 Pa, výhodněji v rozmezí od přibližně 10×10^3 Pa do přibližně 300×10^3 Pa. V kontextu tohoto kroku se teplota a tlak zvolí tak, aby byla získána druhá plynná fáze a druhá kapalná nebo pevná fáze nebo směs druhé kapalně a druhé pevné fáze, z nichž každá obsahuje polyamid.

Postkondenzace v kroku 4 se výhodně provádí takovým způsobem, aby relativní viskozita polyamidu (měřená za teploty 25°C a koncentrace 1 g polymeru na 100 ml v 96 % hmotn. kyselině sírové) měla hodnotu v rozmezí od přibližně 1,6 do přibližně 3,5.

Ve výhodném provedení může být veškerá voda přítomná v kapalně fázi vypuzena prostřednictvím inertního plynu jako je dusík.

Doba setrvání reakční směsi v kroku 4 závisí obzvláště na požadované relativní viskozitě, teplotě, tlaku a množství vody přidané v kroku 3.

Jestliže se krok 3 provádí v režimu s jedinou fází, produktové vedení mezi krokem 3 a krokem 4 může popřípadě obsahovat prvky jako jsou například Raschigovy kruhy nebo Sulzerovy míchací prvky, které umožňují řízenou expanzi reakční směsi v plynné fázi.

Čtvrtý krok může být také prováděn použitím katalyzátoru podle předloženého vynálezu. Použití katalyzátoru v kroku 4

zlepšuje složení molekulové hmotnosti obzvláště pokud relativní viskozita produktu z třetího nebo - v případě procedury se třema kroky - druhého kroku je menší než $RV = 1,6$ a/nebo molární obsah nitrilové skupiny a amidu kyseliny v polymeru je větší než 1 %, vše vztaženo k molům použitého aminonitrilu.

V dalším provedení předloženého vynálezu krok 3 může být vynechán a polyamid se připraví prováděním kroků (1), (2) a (4).

Tato varianta se výhodně provádí následujícím způsobem:

V kroku 1 se reakce provádí jak je popsáno výše.

Reakční směs se zpracovává v kroku 2 jak je popsáno výše nebo za teploty v rozmezí od přibližně 220 °C do přibližně 300 °C a za tlaku v rozmezí od přibližně 1×10^6 Pa do přibližně 7×10^6 Pa, přičemž tlak v kroku 2 je o alespoň $0,5 \times 10^6$ Pa nižší než v kroku 1. Ve stejné době se výsledná první plynná fáze separuje od první kapalné fáze.

První kapalná fáze získaná v kroku 2 se zpracovává v kroku 4 jako v kroku 1 nebo za teploty v rozmezí od přibližně 220 °C do 300 °C a tlaku v rozmezí od přibližně 10×10^6 Pa do přibližně 300×10^6 Pa, výsledná druhá plynná fáze, která obsahuje vodu a čpavek s nebo bez organického ředidla, je separována od druhé kapalné fáze. V tomto kroku se relativní viskozita (měřená jak bylo definováno výše) výsledného polyamidu upraví na požadovanou hodnotu v

rozmezí od přibližně 1,6 do přibližně 3,5 volbou teploty a doby trvání reakce.

Výsledná druhá kapalná fáze se potom obvyklým způsobem odvede z reaktoru a, je-li to požadováno, zpracovává.

V ještě výhodnějším provedení předloženého vynálezu může být alespoň jedna plynná fáze, získaná v odpovídajícím kroku, recyklována do alespoň jednoho z předcházejících kroků. Je dále vhodné zvolit teplotu a tlak v kroku 1 nebo v kroku 3 nebo v obou krocích 1 a 3 tak, aby byla získána kapalná nebo pevná fáze nebo směs kapalně a pevně fáze a plynná fáze a oddělit plynnou fázi.

Zařízení pro provádění způsobu podle předloženého vynálezu je popsáno například v DE-A-19804023 a schematické uspořádání je zřejmé z Obr. 1 tam uvedeného.

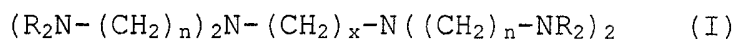
Dále je možno v kontextu způsobu podle předloženého vynálezu provádět prodlužování řetězce nebo větvení nebo jejich kombinaci. K tomu se v jednotlivých krocích přidávají látky, způsobující větvení polymeru nebo prodlužování řetězce, známé odborníkům v oboru. Tyto látky se výhodně přidávají v kroku 3 nebo 4.

Použitelné látky jsou:

Aminy nebo karboxylové kyseliny s třemi funkčními skupinami jako činidla pro větvení nebo zesíťování. Příklady vhodných aminů nebo karboxylových kyselin s alespoň třemi funkčními

skupinami jsou popsány v EP-A-0 345 648. Aminy s alespoň třemi funkčními skupinami mají alespoň tři aminové skupiny, které jsou schopny reakce se skupinami karboxylové kyseliny. Výhodně nemají žádné skupiny karboxylové kyseliny. Karboxylové kyseliny s alespoň třemi funkčními skupinami mají alespoň tři skupiny karboxylové kyseliny, které jsou schopny reakce s aminy a které také mohou být přítomny například ve formě jejich derivátů jako jsou estery. Karboxylové kyseliny výhodně neobsahují žádné aminové skupiny, schopné reakce se skupinami karboxylové kyseliny. Příklady vhodných karboxylových kyselin jsou kyselina trimesinová, trimerizované mastné kyseliny, které lze připravit například z kyseliny olejové a které mají od 50 do 60 atomů uhlíku, naftalenpolykarboxylové kyseliny, jako je kyselina naftalen-1,3,5,7-tetrakarboxylová. Karboxylové kyseliny jsou výhodně definované organické sloučeniny a nikoli polymerní sloučeniny.

Příklady aminů, které mají alespoň 3 aminové skupiny, jsou nitrilotrialkylamin, obzvláště nitrilotriethanamin, dialkylentriaminy, obzvláště diethylentriamin, trialkylentetraminy a tetraalkylenpentaminy, kde alkylenové části jsou výhodně ethylenové skupiny. Dále mohou být jako aminy použity dendrimery. Dendrimery mají výhodně obecný vzorec I



ve kterém

R je H nebo $-(CH_2)_n-NR_2^1$, kde

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

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

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

n je celé číslo od 2 do 6, a

x je celé číslo od 2 do 14.

Výhodně je n rovno 3 nebo 4, obzvláště 3 a x je celé číslo od 2 do 6, výhodně od 2 do 4, obzvláště 2. Zbytky R také mohou mít uvedené významy navzájem nezávisle. Výhodně je R atom vodíku nebo zbytek $-(CH_2)_n-NH_2$.

Vhodné karboxylové kyseliny jsou takové, které mají od 3 do 10 skupin karboxylové kyseliny, výhodně 3 nebo 4 skupiny karboxylové kyseliny. Výhodné karboxylové kyseliny jsou takové, které mají aromatické a/nebo heterocyklické jádro. Příklady jsou zbytky benzyl, naftyl, anthracen, bifenylyl, trifenylyl nebo heterocykly jako je pyridin, bipyridin, pyrrol, indol, furan, thiofen, purin, chinolin, fenanthren, porfyrin, ftalokyanin, naftalokyanin. Výhodné jsou 3,5,3',5'-bifenylyltetrakarboxylové kyseliny, ftalokyanin, naftalokyanin, 3,5,3',5'-bifenylyltetrakarboxylová kyselina, 1,3,5,7-naftalentetrakarboxylová kyselina, 2,4,6-pyridintrikarboxylová kyselina, 3,5,3',5'-bipyridyltetrakarboxylová kyselina, 3,5,3',5'-benzofenontetrakarboxylová kyselina, 1,3,6,8-akridintetrakarboxylová kyselina, obzvláště výhodně 1,3,5-benzentrikarboxylová kyselina (kyselina trimesinová) a 1,2,4,5-benzentetrakarboxylová

kyselina. Takové sloučeniny jsou komerčně dostupné nebo mohou být připraveny způsoby popsány v DE-A-4 312 182. Jestliže jsou použity ortho-substituované aromatické sloučeniny, vytváření imidů se výhodně předejde volbou vhodných reakčních teplot.

Tyto látky mají alespoň tři funkční skupiny, výhodně alespoň čtyři funkční skupiny. Počet funkčních skupin může být od 3 do 16, výhodně od 4 do 10, obzvláště výhodně od 4 do 8. Způsoby podle předloženého vynálezu se provádí použitím buď aminů s alespoň třemi funkčními skupinami nebo použitím karboxylových kyselin s alespoň třemi funkčními skupinami, ale nikoli se směsemi takových aminů nebo karboxylových kyselin. Malé množství aminů s alespoň třemi funkčními skupinami však může být přítomno v karboxylových kyselinách s alespoň třemi funkčními skupinami a naopak.

Uvedené látky jsou přítomny v množství od 1 do 50 mmol/kg polyamidu, výhodně od 1 do 35 mmol/kg polyamidu, obzvláště výhodně od 1 do 20 mmol/kg polyamidu. Látky jsou výhodně přítomny v množství od 3 do 150, obzvláště výhodně od 5 do 100, obzvláště od 10 do 70 mmolárních ekvivalentů/kg polyamidu. Ekvivalenty jsou vztaženy k počtu funkčních aminových skupin nebo skupin karboxylových kyselin.

Karboxylové kyseliny se dvěma funkčními skupinami nebo aminy se dvěma funkčními skupinami slouží jako činidla prodlužování řetězce. Tyto látky mají 2 skupiny karboxylové kyseliny, které mohou reagovat s aminovými skupinami, nebo 2 aminové skupiny, které mohou reagovat s karboxylovými

kyselinami. Karboxylové kyseliny nebo aminy se dvěma funkčními skupinami neobsahují kromě skupin karboxylové kyseliny nebo aminových skupin žádné další funkční skupiny, schopné reakce s aminovými skupinami nebo skupinami karboxylové kyseliny. Výhodně neobsahují žádné další funkční skupiny. Příklady vhodných aminů se dvěma funkčními skupinami jsou aminy, které vytvářejí sole s karboxylovými kyselinami se dvěma funkčními skupinami. Mohou být lineární alifatické, jako jsou C_{1-14} -alkylendiaminy, výhodně C_{2-6} -alkylendiaminy, například hexylendiamin. Mohou také být cykloalifatické. Příklady jsou isofofondiamin, dikyan, laromin. Rozvětvené alifatické diaminy jsou také použitelné, příkladem je Vestamin TMD (trimethylhexamethylendiamin společnosti Hüls AG). Diaminy mohou být aromatické/alifatické; může být například použit m-xylylendiamin. Uvedené aminy mohou každý být substituovaný skupinami C_{1-12} -alkyl, výhodně C_{1-14} -alkyl, na uhlíkové kostře.

Karboxylové kyseliny se dvěma funkčními skupinami jsou například kyseliny, které vytvářejí sole s diaminy se dvěma funkčními skupinami. Mohou být lineárními alifatickými dikarboxylovými kyselinami, kterými jsou výhodně C_{4-20} -dikarboxylové kyseliny. Příklady jsou kyselina adipová, kyselina azelaová, kyselina sebaková, kyselina korková. Mohou také být aromatické. Příklady jsou kyselina isoftalová, kyselina tereftalová, kyselina naftalendikarboxylová, stejně tak jako dimerizované mastné kyseliny.

Bázický stavební blok nebo bloky se dvěma funkčními skupinami se výhodně používají v množstvích od 1 do 55, obzvláště výhodně od 1 do 30, obzvláště od 1 do 15 mm/kg polyamidu.

Podle předloženého vynálezu se produktová směs získaná v kroku 3, nebo druhá kapalná nebo druhá pevná fáze nebo směs druhé kapalně a druhé pevné fáze (z kroku 4) která obsahuje polyamid, výhodně polymerní tavenina, odvádí z reakční nádoby obvyklým způsobem, například prostřednictvím pumpy. Následně se získaný polyamid může zpracovávat obvyklými způsoby, obšírně popsány například v DE-A 4 321 683 (str. 3 řádka 54 až str. 4 řádka 3).

Ve výhodném provedení může být hladina cyklických dimerů v nylonu-6 získaném podle předloženého vynálezu dále snížena extrakcí polyamidu nejprve vodným roztokem kaprolaktamu a potom vodou a/nebo vystavením extrakci plynnou fází (například popsanou v EP-A-0 284 968,) a/nebo extrakci použitím aminonitrilu, jako je 6-aminokapronitril. Složky s nízkou molekulovou hmotností, získané v tomto následném zpracování, jako je kaprolaktam, lineární oligomery kaprolaktamu a cyklické oligomery kaprolaktamu, mohou být recyklovány do prvního a/nebo druhého a/nebo třetího kroku.

Výchozí směs a reakční směs mohou být smíchány ve všech krocích s regulátory řetězce jako jsou alifatické a aromatické karboxylové a dikarboxylové kyseliny, a katalyzátory jako jsou kyselou skupinu obsahující sloučeniny fosforu v množství v rozmezí od 0,01 do 5 %

hmotn., výhodně v rozmezí od 0,2 do 3 % hmotn., vztaženo k množství použitých polyamid vytvářejících monomerů a aminonitrilů. Vhodné regulátory řetězce zahrnují například kyselinu propionovou, kyselinu octovou, kyselinu benzoovou, kyselinu tereftalovou a triacetondiamin.

Do reakční směsi se obecně před peletizací přidávají aditiva a plnidla jako jsou pigmenty, barviva a stabilizátory, výhodně v druhém, třetím nebo čtvrtém kroku. Obzvláště výhodné je použití plnidel a aditiv, pokud reakční nebo polymerní směs nepříjde do styku s pevným ložem katalyzátorů ve zbytku zpracování. Jeden nebo více kaučuků pro úpravu rázové pevnosti může být přítomen v kompozicích jako aditivum v množstvích od 0 do 40 % hmotn., výhodně od 1 do 30 % hmotn., vztaženo k celkové kompozici.

Je možno používat používat například obvyklé modifikátory rázové pevnosti, které jsou vhodné pro polyamidy a/nebo polyarylenové ethery.

Kaučuky, které zlepšují pevnost polyamidů mají obecně dva podstatné znaky: mají elastomerní část, která má teplotu skelného přechodu nižší než -10°C , výhodně nižší než -30°C a obsahují alespoň jednu funkční skupinu, která je schopna interakce s polyamidem. Vhodné funkční skupiny zahrnují například karboxylovou kyselinu, anhydrid karboxylové kyseliny, ester karboxylové kyseliny, amid karboxylové kyseliny, imid karboxylové kyseliny, skupiny amino, hydroxy, epoxid, uretan a oxazolin.

Kaučuky, které zlepšují pevnost směsí, jsou například:

EP a EPDM kaučuky roubované výše uvedenými funkčními skupinami. Vhodná roubovací činidla zahrnují například anhydrid kyseliny maleinové, kyselinu itakonovou, kyselinu akrylovou, glycidylakrylát a glycidylmethakrylát.

Tyto monomery mohou být naroubovány na polymer v tavenině nebo v roztoku, v přítomnosti nebo nepřítomnosti iniciátoru volných radikálů, jako jsou kumenperoxid.

Další skupina vhodných elastomerů jsou roubované kaučuky typu jádro-slupka. Jsou to roubované kaučuky, které se vyrábějí v emulzi a které mají alespoň jednu tvrdou a jednu měkkou složku. Tvrdá složka je obvykle polymer, který má teplotu skelného přechodu alespoň 25 °C, zatímco měkká složka je polymer, který má teplotu skelného přechodu nejvýše 0 °C. Tyto produkty mají strukturu vytvořenou z jádra a alespoň jedné slupky, přičemž struktura je výsledkem pořadí, ve kterém se přidají monomery. Měkké složky jsou obecně odvozeny od butadienu, isoprenu, alkylakrylátů, alkylmethakrylátů nebo siloxanů a popřípadě dalších komonomerů. Vhodná siloxanová jádra mohou být připravena například vycházejíce z cyklických oligomerních oktamethyltetrasiloxanů nebo tetravinyltetramethyltetrasiloxanů. Ty mohou být například ponechány reagovat s γ -merkaptopropylmethyldimethoxysilanem za kationtové polymerace s otevřením kruhu, výhodně v přítomnosti sulfonových kyselin, pro vytvoření měkkých siloxanových jader. Siloxany také mohou být zesíťovány například

prováděním polymerační reakce v přítomnosti silanů, které mají hydrolyzovatelné skupiny, jako jsou halogenové nebo alkoxy skupiny, jako je tetraethoxysilan, methyltrimethoxysilan nebo fenyltrimethoxysilan. Vhodné komonomery zde zahrnují například styren, akrylonitril a zesítující nebo roubovací monomery, které mají více než jednu polymerovatelnou dvojnou vazbu, jako je diallylftalát, divinylbenzen, butandioldiakrylát nebo triallyl(iso)kyanurát. Tvrdé složky jsou obecně odvozeny od styrenu, α -methylstyrenu a jejich kopolymerů, výhodné komonomery jsou akrylonitril, methakrylonitril a methylmethakrylát.

Výhodné roubované kaučuky typu jádro-slupka mají měkké jádro a tvrdou slupku nebo tvrdé jádro, první měkkou slupku a alespoň jednu další tvrdou slupku. Zabudování funkčních skupin jako je karbonyl, karboxylová kyselina, anhydrid kyseliny, amid kyseliny, imid kyseliny, ester karboxylové kyseliny, skupiny amino, hydroxy, epoxy, oxazolin, uretan, močovina, laktam nebo halogenbenzyl se zde výhodně provádí přidáním vhodně funkcionalizovaných monomerů během polymerace poslední slupky. Vhodné funkcionalizované monomery zahrnují například kyselinu maleinovou, anhydrid kyseliny maleinové, mono- nebo diestery nebo kyselinu maleinovou, terc.-butyl(meth)akrylát, kyselinu akrylovou, glycidyl(meth)akrylát a vinyloxazolin. Podíl monomerů, které mají funkční skupiny, je obecně v rozmezí od 0,1 do 25 % hmotn., výhodně v rozmezí od 0,25 do 15 % hmotn., vztaženo k celkové hmotnosti roubovaného kaučuku typu jádro-slupka. Hmotnostní poměr měkké a tvrdé složky je

24.03.03

obecně v rozmezí od 1:9 do 9:1, výhodně v rozmezí od 3:7 do 8:2.

Takové kaučuky, které zlepšují pevnost polyamidů, jsou samy o sobě známy a jsou popsány například v EP-A-0 208 187.

Další skupina vhodných rázových modifikátorů jsou thermoplastické polyesterové elastomery. Polyesterové elastomery jsou segmentované kopolyetherestery, obsahující segmenty s dlouhým řetězcem, obecně odvozené od poly(alkylen)etherglykolů a segmenty s krátkým řetězcem, odvozené od diolů a dikarboxylových kyselin s nízkou molekulovou hmotností. Takové produkty jsou samy o sobě známy a jsou popsány v literatuře, například v US 3,651,014. Odpovídající produkty jsou také komerčně dostupné pod jmény Hytrel® (Du Pont), Arnitel® (Akzo) a Pelprene® (Toyobo Co. Ltd.).

Je samozřejmé, že je také možné používat směsi různých kaučuků.

Další aditiva, která mohou být uvedena, jsou například pomocná činidla pro zpracování, stabilizátory a retardéry oxidace, činidla zabraňující tepelné dekompozici a dekompozici ultrafialovým zářením, lubrikační činidla a činidla usnadňující vyjmutí z formy, činidla snižující hořlavost, barviva a pigmenty a plastifikátory. Množství těchto činidel je obecně až do 40 % hmotn., výhodně až do 15 % hmotn., vztaženo k celkové hmotnosti kompozice.

Pigmenty a barviva jsou obecně přítomna v množstvích až do 4 % hmotn., výhodně od 0,5 do 3,5 % hmotn., obzvláště od 0,5 do 3 % hmotn.

Pigmenty pro barvení thermoplastů jsou obecně známy, viz například R. Gächter a H. Müller, Taschenbuch der Kunststoffadditive, Carl Hanser Verlag, 1983, str. 494 až 510. První výhodná skupina pigmentů, která může být uvedena, jsou bílé pigmenty jako je oxid zinečnatý, sirník zinečnatý, olovnatá běloba ($2 \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$), lithopon, antimonová běloba a oxid titaničitý. Ze dvou nejběžnějších krystalických polymorfů oxidu titaničitého (rutil a anatas) je rutilová forma výhodná pro použití jako bílý pigment pro odlévané kompozice podle předloženého vynálezu.

Černé pigmenty, které mohou být použity podle předloženého vynálezu, jsou černý oxid železa (Fe_3O_4), spinelová čern ($\text{Cu(Cr,Fe)}_2\text{O}_4$), manganová čern (směs oxidu mangančitého, oxidu křemičitého a oxidu železa), kobaltová čern a antimonová čern a také, obzvláště výhodně, uhlíková čern, která je obvykle používána ve formě sazí (viz G. Benzing, Pigmente für Anstrichmittel, Expert-Verlag (1988), str. 78ff).

Je zřejmé, že pro získání jistých odstínů polymerů podle předloženého vynálezu mohou být použity anorganické barevné pigmenty jako je zelený oxid chromitý nebo organické barevné pigmenty jako jsou azo pigmenty a ftalokyaniny. Takové pigmenty jsou obecně komerčně dostupné.

Může být dále výhodné používat výše uvedené pigmenty nebo barviva ve směsi, například saze s ftalokyaniny mědi, neboť to obecně usnadňuje disperzi barvy v thermoplastu.

Retardanty oxidace a tepelné stabilizátory, které mohou být přidány do thermoplastových kompozic podle předloženého vynálezu, zahrnují například halogenidy kovů skupiny I periodické tabulky, například halogenidy sodíku, halogenidy draslíku, halogenidy lithia, popřípadě společně s halogenidy jednomocné mědi, například chloridy, bromidy nebo jodidy. Halogenidy, obzvláště halogenidy mědi, mohou také obsahovat na elektrony bohaté p-ligandy. Příklady takových mědných komplexů jsou komplexy halogenidů mědi například s trifenylfosfinem. Je dále možné používat fluorid zinečnatý a chlorid zinečnatý. Dalšími možnostmi jsou stericky bráněné fenoly, hydrochinony, substituované představitelé těchto skupin, sekundární aromatické aminy, popřípadě společně s kyselinami obsahujícími fosfor a jejich solemi a směsi těchto sloučenin, výhodně v koncentraci až do 1 % hmotn., vztaženo k hmotnosti směsi.

Příklady UV stabilizátorů jsou různé substituované resorcinoly, salicyláty, benzotriazoly a benzofenony, které se obecně používají v množství až do 2 % hmotn.

Lubrikační činidla a činidla usnadňující vyjímání z formy, které se obecně v termoplastických materiálech používají v množství až do 1 % hmotn., jsou kyselina stearová, stearylalkohol, alkylstearany a N-alkylstearamidy a také estery pentaerythritolu s mastnými kyselinami s dlouhým

řetězcem. Je také možné používat vápenaté, zinečnaté nebo hlinité soli kyseliny stearové a také dialkylketony, například distearylketon.

Předložený vynález se dále týká polyamidu, který je možno připravit výše uvedenými způsoby.

Příklady provedení vynálezu

Následující příklady ilustrují předložený vynález.

Analýza

Relativní viskozita (RV), míra složení molekulové hmotnosti a stupně polymerace, byla měřena v 1 % hmotn. roztoku extrahovaného materiálu v 96 % kyselině sírové, za teploty 25 °C použitím viskozimetru Ubbelohde.

Sekundární aminy byly určeny celkovou hydrolýzou vzorku ve vodné kyselině chlorovodíkové. Látky s jednotkami sekundárních aminů byly identifikovány způsoby popsány detailně ve WO 00/24808. Produkt hydrolýzy iminobishexanová kyselina, který je mírou počtu rozvětvení v polymerním řetězci, byl derivatizován prostřednictvím N-dimethylformamid dimethyl acetalu, aby bylo možné jej kvantitativně detekovat plynovou chromatografií. Počet rozvětvení byl potom určen v miliekvivalentech iminobishexanové kyseliny (IBHA) na jeden kilogram polymeru.

Pro extrakci se míchá 100 hmotnostních dílů polymeru s 400 hmotnostními díly plně deionizované vody za teploty 100 °C po dobu 32 hodin za zahřívání na teplotu zpětného toku a s mírným sušením po odstranění vody, to znamená bez postkondenzace, za teploty 100 °C za sníženého tlaku po dobu 20 hodin.

Příklady podle předloženého vynálezu a srovnávací příklady byly prováděny v zařízení znázorněném na Obr. 1 v DE-A-19804023 použitím aminokapronitrilu (ACN) a vody (H₂O) jako reakčních činidel. Použité organické ředidlo byl ethanol (EtOH). Reakční činidla a organická ředidla byla na začátku vložena do nádoby V uvedeného zařízení.

Reakční nádoba pro první krok (1), která má prázdný objem 1 litr a vnitřní délku 1000 mm, byla naplněna tabletami oxidu titaničitého, připravenými postupem, který popsali Ertl, Knözinger, Weitkamp: "Handbook of heterogeneous catalysis", VCH Weinheim, 1997; str. 98ff. Tablety obsahovaly 100 % TiO₂ ve formě anatasu a měly délku v rozmezí od 2 do 14 mm, tloušťku přibližně 2 mm a specifický povrch 110 m²/g.

Reakční nádoba pro druhý krok (2) byla separační nádoba o kapacitě 2 litry.

Reakční nádoba pro třetí krok (3), která má prázdný objem 1 litr a vnitřní délku 1000 mm, byla naplněna tabletami oxidu titaničitého popsanými pro první krok (1). V této proudové

trubce může být reakční směs dodatečně míchána s vodou z napájecí nádrže (viz výše uvedený Obr. 1).

Reakční nádoba pro čtvrtý krok (4) byla separační nádoba (kapacita 5 litrů), ze které byla připravená polymerní tavenina vytlačována vláknovou formou (A) pomocí pumpy.

Výsledky pro příklady podle předloženého vynálezu a srovnávací příklady jsou patrný z následující tabulky. Zkratky použité v tabulce mají následující významy:

Výkon D je hmotnost proudu reakční směsi z plnicí nádrže první etapou/krokem procesu.

Aby bylo možno porovnávat příklady, je uváděna prostorová rychlost ACN první etapy způsobu výroby. Je to poměr rychlosti výroby ACN (kg/h) v etapě 1 a prázdného objemu nádoby použité v první etapě (litry).

WZ znamená množství vody přidané v třetí etapě. Je vztaženo k množství reakční směsi za jednotku času v první etapě a je uváděno v procentech.

Čísla 1, 2, 3 a 4 připojená v tabulce k údajům o teplotě (T) a tlaku (P) značí data vztahující se k prvnímu, druhému, třetímu a čtvrtému stupni zařízení.

IBHA obsah označuje počet rozvětvení v miliekvivalentech iminobishexanové kyseliny (IBHA) na jeden kilogram polymeru.

Doba setrvání reakční směsi v druhé etapě byla 1 hodinu ve všech příkladech. Aby to bylo umožněno, s přihlédnutím k různým výkonům v první etapě, objem náplně druhé etapy byl upraven. Doba setrvání reakční směsi v čtvrté etapě byla 5 hodin ve všech příkladech.

Příkl.	Reakční číslo	D [kg/h]	Prostorová rychlost [kg/(h*lit r)]	T(1) [°C]	P(1) [bar]	T(2) [°C]	P(2) [bar]	T(3) [°C]	P(3) [bar]	WZ [%]	T(4) [°C]	P(4) [bar]	RV	Obsah IBHA
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

Zastupuje:

Dr. Otakar Švorčík

24.03.03

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Kontinuální způsob přípravy polyamidu reakcí alespoň jednoho aminonitrilu s vodou, vyznačující se tím, že zahrnuje následující kroky:

(1) reakce alespoň jednoho aminonitrilu s vodou v přítomnosti organického kapalného ředidla za teploty od 90 °C do 400 °C a tlaku od $0,1 \times 10^6$ Pa do 35×10^6 Pa v trubkovém reaktoru, obsahujícím katalyzátor, tvořený Brönstedovou kyselinou, zvolený ze souboru, zahrnujícího katalyzátor, tvořený beta-zeolitem, katalyzátor, tvořený deskovým silikátem nebo katalyzátor, tvořený oxidem titaničitým, obsahujícím od 70 do 100 % hmotn. anatasu a od 0 do 30 % hmotn. rutilu a ve kterém až 40 % hmotn. oxidu titaničitého může být nahrazeno oxidem wolframu, pro získání reakční směsi,

(2) další reakce reakční směsi za teploty od 150°C do 400 °C a tlaku, který je nižší než tlak v etapě 1 v přítomnosti katalyzátoru, tvořeného Brönstedovou kyselinou, zvoleného ze souboru, zahrnujícího katalyzátor, tvořený beta-zeolitem, katalyzátor, tvořený deskovým silikátem nebo katalyzátor, tvořený oxidem titaničitým, obsahujícím od 70 do 100 % hmotn. anatasu a od 0 do 30 % hmotn. rutilu a ve kterém až 40 % hmotn. oxidu titaničitého může být nahrazeno oxidem wolframu, přitom teplota a

tlak se zvolí pro získání první plynné fáze a první kapalné fáze nebo první pevné fáze nebo směsi první pevné a první kapalné fáze a pro separaci první plynné fáze od první kapalné fáze nebo první pevné fáze nebo směsi první pevné a první kapalné fáze, a

- (3) smíchání první kapalné fáze nebo první pevné fáze nebo směsi první kapalné a první pevné fáze s plynnou nebo kapalnou fází obsahující vodu za teploty od 150 °C do 370 °C a za tlaku od 0,1 do 30×10^6 Pa pro získání produktové směsi.

2. Kontinuální způsob přípravy polyamidu reakcí alespoň jednoho aminonitrilu s vodou, vyznačující se tím, že zahrnuje následující kroky:

- (1) reakce alespoň jednoho aminonitrilu s vodou v přítomnosti organického kapalného ředidla za teploty od 90 do 400 °C a tlaku od $0,1 \times 10^6$ Pa do 35×10^6 Pa v trubkovém reaktoru, obsahujícím katalyzátor, tvořený Brönstedovou kyselinou, zvolený ze souboru, zahrnujícího katalyzátor, tvořený beta-zeolitem, katalyzátor, tvořený deskovým silikátem nebo katalyzátor, tvořený oxidem titaničitým, obsahujícím od 70 do 100 % hmotn. anatasu a od 0 do 30 % hmotn. rutilu a ve kterém až 40 % hmotn. oxidu titaničitého může být nahrazeno oxidem wolframu, pro získání reakční směsi,

- (2) další reakce reakční směsi za teploty od 150 °C do 400 °C a tlaku, který je nižší než tlak v etapě 1 v přítomnosti katalyzátoru, tvořeného Brönstedovou kyselinou, zvoleného ze souboru, zahrnujícího katalyzátor, tvořený beta-zeolitem, katalyzátor, tvořený deskovým silikátem nebo katalyzátor, tvořený oxidem titaničitým, obsahujícím od 70 do 100 % hmotn. anatasu a od 0 do 30 % hmotn. rutilu a ve kterém až 40 % hmotn. oxidu titaničitého může být nahrazeno oxidem wolframu, přitom teplota a tlak se zvolí pro získání první plynné fáze a první kapalné fáze nebo první pevné fáze nebo směsi první pevné a první kapalné fáze a pro separaci první plynné fáze od první kapalné fáze nebo první pevné fáze nebo směsi první pevné a první kapalné fáze, a
- (3) smíchání první kapalné fáze nebo první pevné fáze nebo směsi první kapalné a první pevné fáze s plynnou nebo kapalnou fází obsahující vodu za teploty od 150 °C do 370 °C a za tlaku od $0,1 \times 10^6$ Pa do 30×10^6 Pa v trubkovém reaktoru, obsahujícím katalyzátor, tvořený Brönstedovou kyselinou, zvolený ze souboru, zahrnujícího katalyzátor, tvořený beta-zeolitem, katalyzátor, tvořený deskovým silikátem nebo katalyzátor, tvořený oxidem titaničitým, obsahujícím od 70 do 100 % hmotn. anatasu a od 0 do 30 % hmotn. rutilu a ve kterém až 40 % hmotn. oxidu titaničitého může být nahrazeno oxidem wolframu pro získání produktové směsi.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, vyznačující se tím, že dále zahrnuje následující etapu:

(4) postkondenzace produktové směsi za teploty od 200 °C do 350 °C a tlaku, který je nižší než tlak v etapě 3, přičemž teplota a tlak se zvolí pro získání druhé vody a čpavek obsahující plynné fáze a druhé kapalně nebo druhé pevné fáze nebo směsi druhé kapalně a druhé pevné fáze, z nichž každá obsahuje polyamid.

4. Kontinuální způsob přípravy a polyamidu reakcí alespoň jednoho aminonitrilu s vodou, vyznačující se tím, že zahrnuje následující kroky:

(1) reakce alespoň jednoho aminonitrilu s vodou v přítomnosti organického kapalného ředidla za teploty od 90 °C do 400 °C a tlaku od $0,1 \times 10^6$ Pa do 35×10^6 Pa v trubkovém reaktoru, obsahujícím katalyzátor, tvořený Brönstedovou kyselinou, zvolený ze souboru, zahrnujícího katalyzátor, tvořený beta-zeolitem, katalyzátor, tvořený deskovým silikátem nebo katalyzátor, tvořený oxidem titaničitým, obsahujícím od 70 do 100 % hmotn. anatasu a od 0 do 30 % hmotn. rutilu a ve kterém až 40 % hmotn. oxidu titaničitého může být nahrazeno oxidem wolframu, pro získání reakční směsi,

- (2) další reakce reakční směsi za teploty od 150 do 400 °C a tlaku, který je nižší než tlak v etapě 1 v přítomnosti katalyzátoru, tvořeného Brönstedovou kyselinou, zvoleného ze souboru, zahrnujícího katalyzátor, tvořený beta-zeolitem, katalyzátor, tvořený deskovým silikátem nebo katalyzátor, tvořený oxidem titaničitým, obsahujícím od 70 do 100 % hmotn. anatasu a od 0 do 30 % hmotn. rutilu a ve kterém až 40 % hmotn. oxidu titaničitého může být nahrazeno oxidem wolframu, přitom teplota a tlak se zvolí pro získání první plynné fáze a první kapalné fáze nebo první pevné fáze nebo směsi první pevné a první kapalné fáze a pro separaci první plynné fáze od první kapalné fáze nebo první pevné fáze nebo směsi první pevné a první kapalné fáze, a
- (4) postkondenzace první kapalné fáze nebo první pevné fáze nebo směsi první kapalné a první pevné fáze za teploty od 200 °C do 350 °C a tlaku, který je nižší než tlak v etapě 3, přičemž teplota a tlak se zvolí pro získání druhé vody a čpavek obsahující plynné fáze a druhé kapalné nebo druhé pevné fáze nebo směsi druhé kapalné a druhé pevné fáze, z nichž každá obsahuje polyamid.
5. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 4, vyznačující se tím, že teplota a tlak v etapě 1 nebo v etapě 3 nebo v etapě 1 i v etapě 3 se zvolí pro získání kapalné nebo pevné fáze nebo směsi kapalné a pevné fáze a plynné fáze a tak, že se plynná fáze oddělí.

6. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 5, vyznačující se tím, že reakce v etapě 1 se provádí použitím molárního poměru od 1:1 do 1:30 aminonitrilu k vodě.
7. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 6, vyznačující se tím, že v etapě 3 se přidá plynná nebo kapalná fáze, která obsahuje vodu, v množství od 50 do 1500 ml vody na 1 kg první kapalně nebo první pevně fáze nebo směsi první kapalně a první pevně fáze.
8. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 7, vyznačující se tím, že alespoň jedna z plynných fází, získaných v odpovídajících etapách se recykluje do alespoň jedné z předcházejících etap.
9. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 8, vyznačující se tím, že použitý aminonitril je ω -aminoalkylnitril, který má alkylenovou část ($-\text{CH}_2-$) s od 4 do 12 atomy uhlíku nebo aminoalkylarylnitril, který má od 8 do 13 atomů uhlíku.
10. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 9, vyznačující se tím, že je použita následující směs:

od 50 do 99,99 % hmotn. 6-aminokapronitrilu,

od 0,01 do 50 % hmotn. alespoň jedné dikarboxylové kyseliny, zvolené ze souboru, zahrnujícího alifatické C_4 - C_{10} - α, ω -dikarboxylové kyseliny,

aromatické C_8 - C_{12} -dikarboxylové kyseliny a
 C_5 - C_8 -cykloalkandikarboxylové kyseliny,
od 0 do 50 % hmotn. α,ω -diaminu, který má 4 - 10 atomů
uhlíku,
od 0 do 50 % hmotn. α,ω - C_2 - C_{12} -dinitrilu a
od 0 do 50 % hmotn. α,ω - C_5 - C_{12} -aminokyseliny nebo
odpovídajícího laktamu,
od 0 do 10 % hmotn. alespoň jedné anorganické kyseliny
nebo její soli,
přičemž jednotlivá hmotnostní procenta dávají v součtu
100 %.

11. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 10, vyznačující se tím, že použité organické kapalně ředidlo je zvoleno ze souboru, zahrnujícího C_1 - C_4 -alkanoly, glykoly, ethery, C_6 - C_{10} -alkany, C_5 - C_{10} -cykloalkany, C_6 - C_{10} -aromatické sloučeniny, N- C_1 - C_4 -alkyllaktamy a laktamy s výjimkou kaprolaktamu.
12. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 11, vyznačující se tím, že použité organické kapalně ředidlo je zvoleno ze souboru, zahrnujícího benzen, toluen, o-xylen, m-xylen a p-xylen.
13. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 12, vyznačující se tím, že použité organické kapalně ředidlo je použito v množství od 0,1 do 90 % hmotn., vztaženo k celkovému množství směsi použité v první etapě.

14. Polyamid připravitelný způsobem podle kteréhokoli z
nároků 1 až 13.

Zastupuje:

Dr. Otakar Švorčík