

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **02.02.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **02.02.1998**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/19804023**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15.11.2000**
(Věstník č. 11/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/EP99/00654**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/38908**

(21) Číslo dokumentu:

2000 -2836

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 G 69/04

C 08 G 69/28

(71) Přihlašovatel:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE;

(72) Původce:

Mohrschladt Ralf, Schwetzingen, DE;

Hildebrandt Volker, Mannheim, DE;

Fuchs Eberhard, Frankenthal, DE;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Kontinuální způsob výroby polyamidů z
aminonitrilů a polyamidy tímto způsobem
vyrobitelné**

(57) Anotace:

Kontinuální způsob výroby polyamidu zahrnuje následující stupně: (1) reakce nejméně jednoho aminonitrilu s vodou při teplotě 90 až 400°C a tlaku 0,1 až 35 x 10⁶ Pa v průtočné trubce, která obohacuje kyselý Brönsstedův katalyzátor, vybraný z beta-zeolitů, vrstevnatých silikátů nebo z oxidu titaničitého, (2) další reakce reakční směsi při teplotě 150 až 400°C za tlaku, který je nižší než tlak ve stupni 1, přičemž teplota a tlak se volí tak, aby se získala první plynná fáze a první kapalná fáze nebo první pevná fáze nebo směs první pevné a první kapalně fáze, a první plynná fáze se oddělí, a (3) smísení první kapalně a/nebo první pevně fáze s plynnou nebo kapalnou fází, která obsahuje vodu při teplotě 150 až 370°C a tlaku 0,1 až 30 x 10⁶ Pa, přičemž se získá směs produktů. Předmětem řešení jsou také polyamidy tímto způsobem vyrobitelné.

UDR. MILOŠ VŠETČKA
advokát
120 00 PRAHA 2, Hájkova 2

**Kontinuální způsob výroby polyamidů z aminonitrilů
a polyamidy tímto způsobem vyrobitelné**

Oblast techniky

Předložený vynález se týká kontinuálního způsobu výroby polyamidů z aminonitrilů a vody při zvýšené teplotě a zvýšeném tlaku a polyamidů tímto způsobem vyrobitelných.

Dosavadní stav techniky

V US 4 629 776 se popisuje katalytický způsob výroby polyamidů z *omega*-aminonitrilů jako je *omega*-aminokapronitril (ACN). ACN reaguje s vodou v přítomnosti katalytického množství oxidované sloučeniny síry jako katalyzátorem. Příkladně se jako katalyzátor použije kyselina sírová.

V US 4 568 736 se popisuje podobný katalytický způsob výroby polyamidů. Jako katalyzátor se zde používá kyslíkatá sloučenina fosforu, kyselina fosforečná nebo kyselina fosfonová.

Úplné oddělení katalyzátorů v obou postupech prakticky není možné. Přítomnost katalyzátoru v polymeru může zabránit výstavbě vysokomolekulárních polymerů a ztížit pozdější zpracovatelské kroky, příkladně spřádání. Navíc je v získaných polymerech vysoký podíl těkavých součástí, takže se polyamidy obtížně zpracovávají.

V EP-A 0 479 306 se popisuje výroba polyamidů z *omega*-aminonitrilů. *Omega*-aminonitrily přitom reagují s vodou v přítomnosti kyslíkaté sloučeniny fosforu jako katalyzátoru. Při tomto způsobu se po dosažení reakční teploty 200 až 260 °C snížením tlaku kontinuálně odstraňuje amoniak a voda a zároveň se voda kontinuálně přidává, přičemž tlak se volí v rozmezí 14 až 24 x 10⁶ Pa.

DE-A 43 39 648 se týká způsobu výroby kaprolaktamu reakcí nitrilů aminokarboxylových kyselin s vodou, přičemž se pracuje v kapalně fázi za použití heterogenních katalyzátorů. Jako heterogenní katalyzátory se přitom mohou použít kyselé, zásadické nebo amfoterní oxidy prvků 2., 3. nebo 4. hlavní skupiny periodického systému prvků. Příkladně se může použít oxid titaničitý. Katalyzátor se příkladně použije ve formě vytlačovaných profilů.

Znamé způsoby vykazují ještě částečně nedostatečné výtěžky na objem a v čase a molekulovou hmotnost, kterou je třeba zlepšovat. Navíc se produkt nezíská vždy v požadované čistotě.

Úkolem předloženého vynálezu je dát k dispozici způsob výroby polyamidů z aminonitrilů a vody, který zajistí zlepšenou výstavbu molekulové hmotnosti a zlepšený výtěžek na objem a v čase bez znečištění produktu ve srovnání se známými způsoby.

Podstata vynálezu

Úkol se podle vynálezu řeší kontinuálním způsobem výroby polyamidu reakcí nejméně jednoho aminonitrilu s vodou,

který zahrnuje následující stupně :

- (1) Reakce nejméně jednoho aminonitrilu s vodou při teplotě 90 až 400 °C a tlaku 0,1 až 35 x 10⁶ Pa v průtočné trubce, která obsahuje kyselý Brönstedův katalyzátor, vybraný z beta-zeolitů, vrstevnatých silikátů nebo z oxidu titaničitého se 70 až 100 % hmotnostních anatasu a 0 až 30 % hmotnostních rutilu, ve kterém může být až 40 % hmotnostních oxidu titaničitého nahrazeno oxidem wolframu, přičemž se získá reakční směs,
- (2) další reakce reakční směsi při teplotě 150 až 400 °C a za tlaku, který je nižší než tlak ve stupni 1, která se může provádět v přítomnosti kyselého Brönstedova katalyzátoru, vybraného z beta-zeolitů, vrstevnatých silikátů nebo z oxidu titaničitého se 70 až 100 % hmotnostních anatasu a 0 až 30 % hmotnostních rutilu, ve kterém může být až 40 % hmotnostních oxidu titaničitého nahrazeno oxidem wolframu, přičemž teplota a tlak se volí tak, aby se získala první plynná fáze a první kapalná fáze nebo první pevná fáze nebo směs první pevné a první kapalné fáze, a první plynná fáze se oddělí od první kapalné nebo první pevné fáze nebo směsi první kapalné a první pevné fáze a
- (3) smísení první kapalné nebo první pevné fáze nebo směsi z první kapalné a první pevné fáze s plynnou nebo kapalnou fází, která obsahuje vodu při teplotě 150 až 370 °C a tlaku 0,1 až 30 x 10⁶Pa, přičemž se získá směs produktů.

Vynález se dále týká kontinuálního způsobu výroby poly-

amidu reakcí nejméně jednoho aminonitrilu s vodou, který zahrnuje následující stupně :

- (1) Reakce nejméně jednoho aminonitrilu s vodou při teplotě 90 až 400 °C a tlaku 0,1 až 35 x 10⁶ Pa v průtočné trubce, která obsahuje kyselý Brönstedův katalyzátor, vybraný z beta-zeolitů, vrstevnatých silikátů nebo z oxidu titaničitého se 70 až 100 % hmotnostních anatasu a 0 až 30 % hmotnostních rutilu, ve kterém může být až 40 % hmotnostních oxidu titaničitého nahrazeno oxidem wolframu, přičemž se získá reakční směs,
- (2) další reakce reakční směsi při teplotě 150 až 400 °C a za tlaku, který je nižší než tlak ve stupni 1, která se může provádět v přítomnosti kyselého Brönstedova katalyzátoru, vybraného z beta-zeolitů, vrstevnatých silikátů nebo z oxidu titaničitého se 70 až 100 % hmotnostních anatasu a 0 až 30 % hmotnostních rutilu, ve kterém může být až 40 % hmotnostních oxidu titaničitého nahrazeno oxidem wolframu, přičemž teplota a tlak se volí tak, aby se získala první plynná fáze a první kapalná fáze nebo první pevná fáze nebo směs první pevné a první kapalné fáze, a první plynná fáze se oddělí od první kapalné nebo první pevné fáze nebo směsi první kapalné a první pevné fáze a
- (3) smísení první kapalné nebo první pevné fáze nebo směsi z první kapalné a první pevné fáze s plynnou nebo kapalnou fází, která obsahuje vodu při teplotě 150 až 370 °C a tlaku 0,1 až 30 x 10⁶ Pa v průtočné trubce, která obsahuje kyselý Brönstedův katalyzátor, vybraný z beta-zeolitů, vrstevnatých silikátů nebo

z oxidu titaničitého se 70 až 100 % hmotnostních anatasu a 0 až 30 % hmotnostních rutilu, ve kterém může být až 40 % hmotnostních oxidu titaničitého nahrazeno oxidem wolframu, přičemž se získá směs produktů.

S výhodou zahrnuje výše popsany způsob navíc následující stupeň :

- (4) dokončení kondenzace směsi produktů při teplotě 200 až 350°C a za tlaku, který je nižší než tlak ve stupni 3, přičemž teplota a tlak se volí tak, aby se získala druhá plynná fáze obsahující vodu a amoniak a druhá kapalná nebo druhá pevná fáze nebo směs ze druhé kapalně a druhé pevné fáze, které (která) obsahují polyamid.

Vynález se dále týká kontinuálního způsobu výroby polyamidu reakcí nejméně jednoho aminonitrilu s vodou, který zahrnuje následující stupně :

- (1) Reakce nejméně jednoho aminonitrilu s vodou při teplotě 90 až 400 °C a tlaku 0,1 až 35 x 10⁶ Pa v průtočné trubce, která obsahuje kyselé Brönstedův katalyzátor, vybraný z beta-zeolitů, vrstevnatých silikátů nebo z oxidu titaničitého se 70 až 100 % hmotnostních anatasu a 0 až 30 % hmotnostních rutilu, ve kterém může být až 40 % hmotnostních oxidu titaničitého nahrazeno oxidem wolframu, přičemž se získá reakční směs,
- (2) další reakce reakční směsi při teplotě 150 až 400 °C a za tlaku, který je nižší než tlak ve stupni 1, která se může provádět v přítomnosti kyselého Brönstedova

katalyzátoru, vybraného z beta-zeolitů, vrstevnatých silikátů nebo z oxidu titaničitého se 70 až 100 % hmotnostních anatasu a 0 až 30 % hmotnostních rutilu, ve kterém může být až 40 % hmotnostních oxidu titaničitého nahrazeno oxidem wolframu, přičemž teplota a tlak se volí tak, aby se získala první plynná fáze a první kapalná fáze nebo první pevná fáze nebo směs první pevné a první kapalně fáze, a první plynná fáze se oddělí od první kapalně nebo první pevné fáze nebo směsi první kapalně a první pevné fáze a

- (4) dokončení kondenzace první kapalně nebo první pevné fáze nebo směsi první kapalně a první pevné fáze při teplotě 200 až 350°C a za tlaku, který je nižší než tlak ve stupni 3, přičemž teplota a tlak se volí tak, aby se získala druhá plynná fáze obsahující vodu a amoniak a druhá kapalná nebo druhá pevná fáze nebo směs ze druhé kapalně a druhé pevné fáze, které (která) obsahují polyamid.

Principiální postup způsobu podle vynálezu se popisuje v prioritně starším nepředzveřejněném DE-A 197 09 390.

Jako aminonitrily se ve směsi mohou použít v zásadě všechny aminonitrily, to znamená sloučeniny, které obsahují jak nejméně jednu aminoskupinu, tak i nejméně jednu nitrilovou skupinu. Z nich jsou výhodné *omega*-aminonitrily, přičemž z posledně jmenovaných se použijí obzvláště *omega*-aminoalkylnitrily se 4 až 12 uhlíkovými atomy, dále výhodně se 4 až 9 uhlíkovými atomy v alkylenovém zbytku, nebo aminoalkylnitrily s 8 až 13 uhlíkovými atomy, přičemž jsou výhodné takové, které mezi aromatickou jednotkou a amino- a nitrilovou skupinou mají alkylenovou skupinu s nejméně jedním uhlí-

kovým atomem. Z aminoalkylnitrilů jsou výhodné obzvláště takové, které mají aminovou a nitrilovou skupinu ve vzájemné poloze 1,4.

Jako *omega*-aminoalkylnitrily se dále s výhodou použijí lineární *omega*-aminoalkylnitrily, přičemž alkylenový zbytek ($-\text{CH}_2-$) obsahuje s výhodou 4 až 12 uhlíkových atomů, dále s výhodou obsahuje 4 až 9 uhlíkových atomů, jako 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 známým způsobem, který se příkladně popisuje v DE-A 836 938, DE-A 848 654 nebo US 5 151 543.

Mohou se samozřejmě použít také směsi několika aminonitrilů nebo směsi jednoho aminonitrilu s dalšími komonomery, jako je kaprolaktam nebo dále blíže definované směsi.

V jedné zvláštní formě provedení, obzvláště jestliže se požaduje výroba kopolyamidu nebo polyamidu s rozvětveným nebo prodlouženým řetězcem, použije se místo čistého 6-aminokapronitrilu následující směs :

50 až 99,9, s výhodou 80 až 90 % hmotnostních
6-aminokapronitrilu,

0,01 až 50, s výhodou 1 až 30 % hmotnostních nejméně jedné dikarboxylové kyseliny, vybrané ze skupiny sestávající z alifatických *alfa*, *omega*-dikarboxylových kyselin se 4 až 10 uhlíkovými atomy, aromatických dikarboxylových kyselin s 8 až 12 uhlíkovými atomy a cykloalkandikarbo-

xylových kyselin s 5 až 8 uhlíkovými atomy,

0 až 50, s výhodou 0,1 až 30 % hmotnostních *alfa,omega*-diaminu se 4 až 10 uhlíkovými atomy,

0 až 50, s výhodou 0 až 30 % hmotnostních *alfa,omega*-dinitrilu se 2 až 12 uhlíkovými atomy a dále

0 až 50, s výhodou 0 až 30 % hmotnostních *alfa,omega*-amino-kyseliny s 5 až 12 uhlíkovými atomy nebo odpovídajícího laktamu,

0 až 10 % hmotnostních nejméně jedné anorganické kyseliny nebo její soli,

přičemž součet jednotlivých procentních údajů činí 100 %.

Jako dikarboxylové kyseliny se mohou použít alifatické *alfa, omega*-dikarboxylové kyseliny se 4 až 10 uhlíkovými atomy jako kyseliny jantarová, kyselina glutarová, kyselina adipová, kyselina pimelová, kyselina korková, kyselina azelainová, kyselina sebaková, s výhodou kyselina adipová a sebaková, obzvláště výhodně kyselina adipová, a aromatické dikarboxylové kyseliny s 8 až 12 uhlíkovými atomy jako kyselina tereftalová a rovněž cykloalkandikarboxylové kyseliny s 5 až 8 uhlíkovými atomy jako kyselina cyklohexandikarboxylová.

Jako *alfa,omega*-diaminy se 4 až 10 uhlíkovými atomy se může použít tetramethylendiamin, pentamethylendiamin, hexamethylendiamin, heptamethylendiamin, oktamethylendiamin, nonamethylendiamin a dekamethylendiamin, s výhodou hexamethylendiamin.

Dále je také možné použít soli jmenovaných dikarboxylových kyselin a diaminů, obzvláště sůl kyseliny adipové a hexamethyldiaminu, tak zvanou AH-sůl.

Jako *alfa,omega*-dinitrily se 2 až 12 uhlíkovými atomy se s výhodou použijí alifatické dinitrily, jako 1,4-dikyanbutan (adiponitril), 1,5-dikyanpentan, 1,6-dikyanhexan, 1,7-dikyanheptan, 1,8-dikyanoktan, 1,9-dikyannonan, 1,10-dikyandekan, obzvláště výhodně adiponitril.

Pokud je to žádoucí, mohou se použít také diaminy, dinitrily a aminonitrily, které se odvozují od rozvětvených alkylen-, nebo arylen- nebo alkylarylenů.

Jako *alfa,omega*-aminokyseliny s 5 až 12 uhlíkovými atomy se může použít kyselina 5-aminopentanová, 6-aminohexanová, 7-aminoheptanová, 8-aminooktanová, 9-aminononanová, 10-aminodekanová, 11-aminoundekanová a 12-aminododekanová, s výhodou kyselina 6-aminohexanová.

Podle vynálezu se v první stupni (stupeň 1) zahřeje aminonitril s vodou při teplotě asi 90 °C až asi 400 °C, s výhodou přibližně 180 °C až asi 310 °C a obzvláště výhodně asi 220 °C až asi 270 °C, přičemž tlak se nastaví na asi 0,1 až 15 x 10⁶ Pa, s výhodou asi na 1 až asi 10 x 10⁶ Pa a obzvláště výhodně asi na 4 až asi 9 x 10⁶ Pa. Přitom se může v tomto stupni tlak a teplota vzájemně upravit tak, aby se získala kapalná nebo pevná fáze a směs kapalně nebo pevně fáze a plynná fáze.

Podle vynálezu se použije voda v molárním poměru aminolakylitril k vodě v rozmezí 1 : 1 až 1 : 10, obzvláště vý-

hodně 1 : 2 až 1 : 8, zcela obzvláště výhodně 1 : 2 až 1 : 6, přičemž je výhodné použít vodu v přebytku, vztaženo na použitý aminoalkylnitril.

Při této formě provedení odpovídá kapalná nebo pevná fáze nebo směs z kapalné a pevné fáze reakční směsi, zatímco plynná fáze se oddělí. Přitom se může v rámci tohoto stupně okamžitě oddělit plynná fáze od kapalné nebo pevné fáze nebo směsi kapalné a pevné fáze, nebo reakční směs tvořící se v rámci tohoto stupně může být dvoufázová kapalná-plynná, pevná-plynná nebo kapalná/pevná-plynná. Samozřejmě se mohou tlak a teplota vzájemně upravit tak, aby reakční směs byla jednofázová pevná nebo kapalná.

Oddělení plynné fáze se může provádět za použití míchaných nebo nemíchaných odlučovacích kotlů nebo kaskád kotlů a rovněž za použití odpařovacích aparátů, příkladně oběžnými odparkami nebo filmovými odparkami, které příkladně vytvořením filmu nebo jako reaktor s kruhovými patry garantují zvětšenou plochu fázového rozhraní. Případně může být ke zvětšení plochy fázového rozhraní nutné přečerpání reakční směsi nebo použití smyčkového reaktoru. Dále se může oddělení plynné fáze podporovat přidáním vodní páry nebo inertního plynu do kapalné fáze.

Výhodné je upravit při předvolené teplotě tlak tak, aby byl nižší než rovnovážný tlak par amoniaku, avšak vyšší než rovnovážný tlak par ostatních složek reakční směsi při předem dané teplotě. Tímto způsobem se může zlepšit obzvláště odloučení amoniaku a tím urychlit hydrolyza skupin amidů kyseliny.

S výhodou se při dvoufázovém způsobu práce zvolí tlak,

který je vyšší než tlak par čisté vody odpovídající teplotě hmoty reakční směsi avšak nižší než rovnovážný tlak par amoniaku.

Při jedné obzvláště výhodné formě provedení se při dvoufázovém způsobu práce použije kolmo stojící průtočný reaktor, který je protékán zespoda nahoru a podle potřeby může být opatřen nad odvodem produktu dalším otvorem k odvodu plynů. Tento trubkový reaktor může být zcela nebo částečně naplněn granulovaným katalyzátorem. Při jedné výhodné formě provedení je kolmo stojící reaktor při dvoufázovém způsobu práce naplněn materiálem katalyzátoru maximálně k fázovému rozhraní.

V další obzvláště výhodné formě provedení prvního stupně se tlak vodlí tak, aby reakční směs byla jednofázová kapalná, to znamená, že v reaktoru není žádná plynná fáze. Při tomto jednofázovém způsobu práce je výhodnou formou provedení průtočná trubka, plněná výhradně materiálem katalyzátoru.

Podle vynálezu se směs aminonitril/voda před uvedením do prvního stupně kontinuálně zahřívá s pomocí tepelného výměníku. Samozřejmě se může aminonitril a voda zahřívát také odděleně od sebe a smísit v prvním stupni použitím směšovacích prvků.

Pokud se týká doby prodlevy reakční směsi v prvním stupni, nejsou zde žádná omezení; obecně se však volí v rozmezí asi 10 minut až asi 10 hodin, s výhodou mezi asi 30 minutami a asi 6 hodinami.

Ačkoliv ani co se týká reakce nitrilových skupin ve

stupni 1 neexistují žádná omezení, činí obzvláště z důvodů hospodárnosti konverze nitrilových skupin ve stupni 1 obecně ne méně než asi 70 % molových, s výhodou nejméně 95 % molových a obzvláště asi 97 až asi 99 % molových, vždy vztaženo na počet molů použitého aminonitrilu.

Konverze nitrilových skupin se obvykle zjišťuje pomocí infračervené spektroskopie (kmitání CN-valencí při vlnové délce 2247), NMR nebo HPLC, s výhodou infračervenou spektroskopii.

Dále není podle vynálezu vyloučeno provádět reakci ve stupni 1 také v přítomnosti sloučenin fosforu obsahujících kyslík, obzvláště kyseliny fosforečné, kyseliny fosforité a kyseliny fosforičité a rovněž jejich solí alkalických kovů a kovů alkalických zemin a amonné soli jako 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 , přičemž molární poměr *omega*-aminonitrilu ke sloučeninám fosforu je v rozmezí 0,01 : 1 až 1 : 1, s výhodou 0,01 : 1 až 0,1 : 1.

Reakce se ve stupni 1 provádí v průtočné trubce, která obsahuje kyselý Brönstedův katalyzátor, vybraný z beta-zeolitů, vrstevnatých silikátů nebo z oxidu titaničitého se 70 až 100 % hmotnostních anatasu a 0 až 30 % hmotnostních rutilu, ve kterém může být až 40 % hmotnostních oxidu titaničitého nahrazeno oxidem wolframu. Pokud se použije čistý aminokapronitril, měl by být podíl anatasu v titandioxidovém katalyzátoru pokud možno vysoký. S výhodou se použije čistý anatasový katalyzátor. Obsahuje li použitý aminokapronitril, nečistoty. příkladně 1 až 3 % hmotnostních nečistot, pak se s výhodou použije titandioxidový katalyzátor, který

obsahje směs abatasu a rutilu. S výhodou činí podíl anatasu 70 až 80 % hmotnostních 20 až 30 % hmotnostních rutilu. Obzvláště výhodně se v tomto případě použije titandioxidový katalyzátor z asi 70 % hmotnostních anatasu a asi 30 % hmotnostních rutilu. Katalyzátor vykazuje s výhodou objem pórů 0,1 až 5 ml/g, obzvláště výhodně 0,2 až 0,5 ml/g. Střední průměr pórů činí s výhodou 0,005 až 0,1 μm , obzvláště výhodně 0,01 až 0,06 μm . Pokud se pracuje s vysoce viskozními produkty, měla by se střední velikost póru volit velká. Tvrdost ve stříhu je s výhodou větší než 20 N, obzvláště výhodně > 25 N. Povrch BET činí s výhodou více jak 40 m^2/g , obzvláště výhodně více jak 100 m^2/g . Při menším zvoleném povrchu BET by měl být sytný objem zvolen odpovídajícím způsobem vyšší, aby se zaručila dostatečná aktivita katalyzátoru. Obzvláště výhodné katalyzátory vykazují následující vlastnosti : 100 % anatasu; 0,3 ml/g objem pórů; 0,02 μm střední průměr pórů; tvrdost ve stříhu 32 N; BET-povrch 116 m^2/g nebo 84 % hmotnostních anatasu; 16 % hmotnostních rutilu; objem pórů 0,3 ml/g; 0,03 μm střední průměr pórů; tvrdost ve stříhu 26 N; BET-povrch 46 m^2/g . Katalyzátory se přitom mohou vyrábět z běžně dodávaných prášků, jak je příkladně nabízí firmy Degussa, Finti nebo Kemira. Při použití podílu oxidu wolframu se až 40 % hmotnostních, s výhodou až 30 % hmotnostních, obzvláště výhodně 15 až 25 % hmotnostních oxidu titaničitého nahradí oxidem wolframu. Konfekcionace katalyzátoru se může provádět způsobem popsaným v Ertl, Knözinger, Weitkamp : "Handbook of heterogeneous catalysis", VCH Weinheim, 1997, strany 98 a další. Katalyzátor se může použít v každé libovolné vhodné formě. S výhodou se použije ve formě tvarových těles, vytlačovaných profilů nebo granulátu, obzvláště granulátu. Granulát je s výhodou tak veliký, aby se od směsi produktu dobře oddělil a při reakci neovlivňoval negativně schopnost

tečení produktu.

Granulovaná forma katalyzátoru umožňuje jeho mechanické oddělení na výstupu z prvního stupně. Příkladně se k tomu použijí mechanické filtry nebo síta na výstupu z prvního stupně. Pokud se katalyzátor rovněž použije dále ve druhém a/nebo třetím stupni, pak je s výhodou ve stejné formě.

Podle vynálezu reaguje dále reakční směs získaná v prvním stupni 1 ve stupni 2 při teplotě asi 200 °C (150 °C) až 350 °C (400 °C), s výhodou při teplotě v rozmezí asi 210 °C (200 °C) až asi 330 °C (330 °C) a obzvláště výhodně v rozmezí asi 230 °C (230 °C) až asi 270 °C (290 °C) a při tlaku, který je nižší než tlak ve stupni 1. S výhodou je tlak ve druhém stupni přibližně o $0,5 \times 10^6$ Pa nižší než tlak ve stupni 1, přičemž obecně je tlak v rozmezí od asi 0,1 do přibližně 45×10^6 Pa, s výhodou přibližně $0,5$ až asi 15×10^6 Pa a obzvláště výhodně přibližně 2 až asi 6×10^6 Pa.
(Hodnoty v závorkách : bez katalyzátoru).

Přitom se ve stupni 2 volí teplota a tlak tak, aby se získala první plynná fáze a první kapalná nebo pevná fáze nebo směs z první kapalně fáze a první pevné fáze, a první plynná fáze se oddělí od první kapalně fáze nebo první pevné fáze nebo od směsi první kapalně fáze a první pevné fáze.

První plynná fáze, která v podstatě sestává z amoniaku a vodní páry, se obecně odstraňuje kontinuálně s pomocí destilačního zařízení, jako je destilační kolona. Organické složky destilátu, které se při destilaci případně zároveň odloučí, převážně nezreagovaný aminonitril, se mohou zcela nebo částečně vrátit zpět do stupně 1 a/nebo stupně 2.

Doba zdržení reakční směsi ve stupni 2 nepodléhá žádným omezením, činí však obecně přibližně 10 minut až asi 5 hodin, s výhodou přibližně 30 minut až asi 3 hodiny.

Potrubí s produktem mezi prvním a druhým stupněm obsahuje případně náplňová tělíska, jako jsou Raschigovy kroužky nebo mísicí elementy Sulzer, které umožňují řízené odtlakování reakční směsi. To se týká obzvláště jednofázového způsobu způsobu práce.

S výhodou obsahuje také reaktor druhého stupně materiál katalyzátoru podle vynálezu, obzvláště ve formě granulátu. Bylo objeveno, že reaktor ve srovnání s reaktorem bez katalyzátoru obzvláště při vyšších tlacích a/nebo velkém přebytku vody v reakční směsi umožňuje další zlepšení vlastností produktu. Teplota a tlak se mají volit tak, aby viskozita reakční směsi zůstala dostatečně nízká, aby se zamezilo zanesení povrchu katalyzátoru. Podle vynálezu se také na výstupu z druhého procesního stupně použije síto nebo filtr, který zaručuje čistotu reakční směsi a oddělí katalyzátor od reakční směsi.

Ve stupni 3 se první kapalná fáze nebo první pevná fáze nebo směs první kapalně fáze a první pevné fáze smísí s plynnou nebo s kapalnou fází, která obsahuje vodu, s výhodou s vodou nebo vodní parou. To se provádí kontinuálně. Množství přidané vody (jako kapalina) leží s výhodou v rozmezí přibližně 50 až asi 1500 ml, dále s výhodou přibližně 100 až asi 500 ml, vztaženo vždy na 1 kg první kapalně fáze nebo první pevné fáze nebo směs první kapalně fáze a první pevné fáze. Tímto přídavkem vody se především kompenzují

ztráty vody vzniklé ve stupni 2 a podporuje se hydrolyza skupin amidů kyselin v reakční směsi. Z toho vyplývá další výhoda tohoto vynálezu, podle které se výchozí směs produktu, jak se použije ve stupni 1, může použít pouze s malým přebytkem vody.

S výhodou se plynná nebo kapalná fáze obsahující vodu před uvedením do stupně 3 předejde v tepelném výměníku a následně se smísí s první kapalnou fází nebo první pevnou fází nebo směsí z první kapalně a první pevné fáze. Přitom se v reaktoru případně mohou použít směšovací prvky, které podporují promíchání složek.

Stupeň 3 se může provádět při teplotě 150 až 370 °C a při tlaku 0,1 až 30 x 10⁶ Pa, při použití násypu katalyzátoru podle vynálezu se mohou uplatnit podmínky platné pro stupeň 1. Teplota jinak činí výhodně 180 °C až 300 °C, obzvláště výhodně 220 °C až 280 °C. Tlak je s výhodou 1 až 10 x 10⁶ Pa, obzvláště výhodně 2 až 7 x 10⁶ Pa.

Přitom se mohou teplota a tlak vzájemně upravit tak, aby reakční směs byla jednofázová kapalná nebo jednofázová pevná. Při jiné formě provedení se teplota a tlak volí tak, aby se získala kapalná fáze nebo pevná fáze nebo směs kapalně a pevné fáze a rovněž plynná fáze. Při této formě provedení odpovídá kapalná nebo pevná fáze nebo směs kapalně a pevné fáze směsi produktů, zatímco plynná fáze se oddělí. Přitom se může v rámci tohoto stupně plynná fáze okamžitě oddělit od kapalně a pevné fáze nebo směsi kapalně a pevné fáze, nebo reakční směs tvořící se v průběhu tohoto stupně může být dvoufázová kapalná - plynná, pevná - plynná nebo kapalná/pevná - plynná.

Při předem zvolené teplotě se může tlak nastavit tak, aby byl menší než rovnovážný tlak par amoniaku, avšak vyšší než rovnovážný tlak par ostatních složek reakční směsi při předem dané teplotě. Tímto způsobem se může zlepšit obzvláště odloučení amoniaku a tím urychlit hydrolyza skupin amidů kyseliny.

Aparáty a reaktory, použitelné v tomto stupni, mohou být identické s aparáty a reaktory ze stupně 1, které byly výše diskutovány.

Doba zdržení v tomto stupni rovněž nepodléhá žádným omezením, z důvodů hospodárnosti se však obecně volí v rozmezí mezi asi 10 minutami až asi 10 hodinami, s výhodou mezi asi 60 minutami až asi 8 hodinami, zcela obzvláště výhodně mezi asi 60 minutami až asi 6 hodinami.

Směs produktů získaná ve stupni 3 se může dále zpracovávat jak se popisuje dále.

Při jedné výhodné formě provedení se směs produktů ze stupně 3 podrobí ve stupni 4 dokončení kondenzace při teplotě přibližně 200 °C až asi 350 °C, s výhodou při teplotě přibližně 220 °C až asi 300 °C, a obzvláště výhodně při teplotě přibližně 240 °C až asi 270 °C. Stupeň 4 se provádí za tlaku, který leží pod tlakem stupně 3, s výhodou v rozmezí asi 5 až 1000 x 10³ Pa, výhodněji v rozmezí asi 10 až asi 300 x 10³ Pa. V rámci tohoto stupně se teplota a tlak volí tak, aby se získala druhá plynná fáze a druhá kapalná nebo pevná fáze nebo směs druhé kapalně a druhé pevné fáze, které obsahují polyamid.

S výhodou se dokončení kondenzace ve stupni 4 provádí

tak, aby relativní viskozita (měřená při teplotě 25 °C a koncentraci 1 g polymeru na 100 ml v 96 % kyselině sírové) polyamidu měla hodnotu v rozmezí asi 1,6 až asi 3,5.

Při výhodné formě provedení se může voda případně přítomná v kapalně fázi odstranit pomocí inertního plynu jako je dusík.

Doba zdržení reakční směsi ve stupni 4 se řídí obzvláště požadovanou relativní viskozitou, teplotou, tlakem a množstvím vody přidané ve stupni 3.

Pokud se stupeň 3 provádí jednofázově, může potrubí s produktem mezi stupněm 3 a stupněm 4 obsahovat případně náplňová tělíska, sestávající příkladně z Raschigových kroužků nebo míchacích elementů Sulzer, které umožňují řízené odtlačování reakční směsi v plynnou fázi.

Také čtvrtý stupeň se může provádět s katalyzátorem podle vynálezu. Bylo objeveno, že použití katalyzátoru v procesním stupni čtyři zlepší výstavbu molekulové hmotnosti obzvláště tehdy, jestliže relativní viskozita na výstupu z třetího nebo - v případě třístupňového způsobu práce - druhého stupně je menší než $RV = 1,6$ - a/nebo molární obsah nitrilových skupin a skupin amidů kyseliny je větší než 1 %, vždy vztaženo na molární číslo použitého aminonitrilu.

V další formě provedení se podle vynálezu může vypustit stupeň 3 a k výrobě polyamidu se provedou stupně (1), (2) a (4).

S výhodou se tato varianta provádí následovně :

Stupeň 1 se provádí stejně, jak se popisuje výše.

Reakční směs se ve stupni 2 zpracuje stejně, jak se popisuje výše nebo při teplotě v rozmezí od asi 220 °C do asi 300 °C a za tlaku v rozmezí přibližně 1 až 7×10^6 Pa, přičemž tlak ve druhém stupni je nejméně o $0,5 \times 10^6$ Pa nižší než ve stupni 1. Zároveň se oddělí vzniklá první plynná fáze od první kapalné fáze.

První kapalná fáze získaná ve stupni 2 se ve stupni 4 jako ve stupni 1 zpracuje při teplotě v rozmezí asi 220 °C až 300 °C a při tlaku v rozmezí od asi 10 do asi 300×10^3 Pa, přičemž se přitom vznikající druhá plynná fáze obsahující vodu a amoniak oddělí od druhé kapalné fáze. V průběhu tohoto stupně se upraví relativní viskozita (měřená stejně jako je definováno výše) získaného polyamidu na požadovanou hodnotu v rozmezí asi 1,6 až asi 3,5 volbou teploty a doby zdržení.

Následně se takto získaná druhá kapalná fáze obvyklými metodami izoluje a pokud je to nutné, dále zpracuje.

V další výhodné formě provedení předloženého vynálezu se může nejméně jedna plynná fáze získaná v daných stupních zpětně uvést do nejméně jednoho z předcházejících stupňů.

Dále je výhodné zvolit teplotu a tlak ve stupni 1 nebo ve stupni 3 nebo jak ve stupni 1 tak i ve stupni 3 tak, aby se získala kapalná nebo pevná fáze nebo směs kapalné a pevné fáze a plynná fáze, a plynná fáze se oddělí.

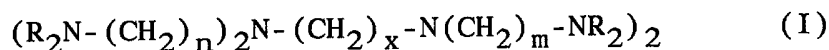
Dále se může v rámci způsobu podle vynálezu provést také prodloužení řetězce nebo jeho rozvětvení nebo kombinace

obou způsobů. K tomu se mohou do jednotlivých stupňů přidávat odborníkům známé substance k rozvětvení případně prodloužení řetězce. S výhodou se tyto substance přidávají do stupňů 3 nebo 4.

Jako použitelné substance lze jmenovat :

Trifunkční aminy nebo karboxylové kyseliny jako látky k rozvětvení nebo zesíťení. Příklady vhodných nejméně trifunkčních aminů nebo karboxylových kyselin se popisují v EP-A 0 345 648. Nejméně trifunkční aminy vykazují nejméně tři aminoskupiny, které jsou schopné reakce se skupinami karboxylových kyselin. S výhodou neobsahují žádné karboxylové skupiny. Nejméně trifunkční karboxylové kyseliny obsahují nejméně tři karboxylové skupiny schopné reakce s aminy, které mohou být k dispozici příkladně ve formě jejich derivátů, jako esterů. Karboxylové kyseliny neobsahují s výhodou žádné aminoskupiny schopné reakce s karboxylovými skupinami. Příklady vhodných karboxylových kyselin jsou kyselina trimesinová, trimerované mastné kyseliny, které se příkladně mohou vyrábět z kyseliny olejové a mohou obsahovat 50 až 60 uhlíkových atomů, kyseliny naftalenpolykarboxylové, jako kyselina naftalen-1,3,5,7-tetrakarboxylová. S výhodou jsou karboxylové kyseliny definované organické sloučeniny a nikoliv polymerní sloučeniny.

Aminy s nejméně třemi aminoskupinami jsou příkladně nitrilotrialkylamin, obzvláště nitrilotriethanamin, dialkylentriaminy, obzvláště diethylentriamin, trialkylentetraminy a tetraalkylenpentaminy, přičemž alkylenové zbytky jsou s výhodou ethylenové zbytky. Dále se mohou jako aminy použít dendrimery. S výhodou mají dendrimery obecný vzorec I



kde znamená

- R vodík nebo $-(CH_2)_n-NR^1_2$ kde
 R^1 vodík nebo $-(CH_2)_n-NR^2_2$ kde
 R^2 vodík nebo $-(CH_2)_n-NR^3_2$ kde
 R^3 vodík nebo $-(CH_2)_n-NH_2$,
n celé číslo od 2 do 6 a
x celé číslo od 2 do 14.

S výhodou má n hodnotu celého čísla 3 nebo 4, obzvláště 3 a x hodnotu celého čísla 2 až 6, s výhodou 2 až 4, obzvláště 2. Zbytky R mohou mít také nezávisle na sobě mít uvedený význam. S výhodou je zbytek R vodíkový atom nebo zbytek $-(CH_2)_n-NH_2$.

Vhodnými karboxylovými kyselinami jsou kyseliny se 3 až 10 karboxylovými skupinami, s výhodou se 3 nebo 4 karboxylovými skupinami. Vhodnými karboxylovými kyselinami jsou kyseliny s aromatickým a/nebo heterocyklickým jádrem. Příklady jsou benzylové, naftylové, antracenové, bifenylové, trifenylové zbytky nebo heterocykly jako pyridin, bipyridin, pyrrol, indol, furan, thiofen, purin, chinolin, fenantren, porfyrin, ftalokyanin, naftalokyanin. Výhodné jsou kyselina 3,5,3,5 -bifenyltetrakarboxylová-ftalokyanin, naftalokyanin, kyselina 3,5,5,5 -bifenyltetrakarboxylová, kyselina 1,3,5,7-naftalentetrakarboxylová, kyselina 2,4,6-pyridin-trikarboxylová, kyselina 3,5,3,5 -bipyridyltetrakarboxylová, kyselina 3,5,3,5 -benzofenontetrakarboxylová, kyselina 1,3,6,8-akridintetrakarboxylová, obzvláště výhodně kyselina benzentrikarboxylová (kyselina trimesinová) a 1,2,4,5-benzentetrakarboxylová. Takové sloučeniny jsou technicky

dostupné nebo se mohou vyrobit způsoby popsanými v DE-A 43 12 182. Při použití orto-substituovaných aromatických sloučenin se s výhodou zabrání tvorbě imidu volbou vhodných teplot pro reakci.

Tyto sloučeniny jsou nejméně trifunkční, s výhodou nejméně tetrafunkční. Přitom může počet funkčních skupin činit 3 až 16, s výhodou 4 až 10, obzvláště výhodně 4 až 8. Při způsobu podle vynálezu se použijí buďto nejméně trifunkční aminy nebo nejméně trifunkční karboxylové kyseliny, avšak nikoli směsi odpovídajících aminů nebo karboxylových kyselin. Nepatrná množství nejméně trifunkčních aminů však mohou být obsažena v trifunkčních karboxylových kyselinách a naopak.

Tyto substance se použijí v množství 1 až 50 $\mu\text{mol/g}$ polyamidu, s výhodou 1 až 35 $\mu\text{mol/g}$ polyamidu, obzvláště výhodně 1 až 20 $\mu\text{mol/g}$ polyamidu. S výhodou jsou substance obsaženy v množství 3 až 150, obzvláště 5 až 100, obzvláště výhodně 10 až 70 $\mu\text{mol/g}$ polyamidu na ekvivalent. Ekvivalenty se přitom vztahují na počet funkčních aminoskupin nebo karboxylových skupin.

Difunkční karboxylové skupiny nebo difunkční aminy slouží jako prostředky k prodloužení řetězce. Vykazují 2 karboxylové skupiny, které mohou reagovat s aminoskupinami nebo 2 aminoskupiny, které mohou reagovat s karboxylovými kyselinami. Difunkční karboxylové kyseliny nebo aminy neobsahují kromě karboxylových skupin nebo aminoskupin žádné další funkční skupiny, které by mohly reagovat s karboxylovými skupinami nebo s aminoskupinami. S výhodou neobsahují žádné další funkční skupiny. Příklady vhodných difunkčních aminů jsou takové, které s difunkčními karboxylovými kyseli-

nami tvoří soli. Mohou být lineární alifatické, jako alky-lendiaminy s 1 až 14 uhlíkovými atomy, s výhodou alkylendia-miny se 2 až 6 uhlíkovými atomy, příkladně hexylendiamin. Mohou být také cykloalifatické. Příklady jsou isoforondia-min, dicycycan, laromin. Použitelné jsou rovněž rozvětvené alifatické diaminy, příklad je vestamin TMD (trimethylhexa-methylendiamin, vyráběný firmou Hüls AG). Všechny aminy mo-hou být na uhlíkové struktuře substituovány alkylovými zbytk-y s 1 až 12 uhlíkovými atomy, s výhodou s 1 až 14 uhlíkovými atomy.

Difunkční karboxylové kyseliny jsou příkladně takové, které s difunkčními diaminy tvoří soli. Mohou to být line-ární alifatické dikarboxylové kyseliny, které mají s výhodou 4 až 20 uhlíkových atomů. Příklady jsou kyselina adipová, kyselina azelainová, kyselina sebaková, kyselina suberinová. Dále mohou být aromatické. Příklady jsou kyselina isoftalo-vá, kyselina tereftalová, kyselina naftalendikarboxylová, a rovněž dimerizované mastné kyseliny.

Difunkční stavební prvky (c) se použijí s výhodou v množství 1 až 55, výhodně 1 až 30, obzvláště výhodně v množství 1 až 15 $\mu\text{m/g}$ polyamidu.

Podle vynálezu se z reakční nádoby vyjme směs produktů získaná ve stupni 3 nebo druhá kapalná fáze nebo druhá pevná fáze nebo směs druhé kapalně a druhé pevné fáze (ze stupně 4), které obsahují polyamid, s výhodou taveninu polymeru, obvyk-lými metodami, příkladně s pomocí čerpadla. Následně se mů-že získaný polyamid zpracovat známými metodami, které se podrobně popisují příkladně v DE-A 43 21 683 (viz strana 3, řádek 54 až strana 4, řádek 3).

Ve výhodné formě provedení se může obsah cyklického dimery v polyamidu-6 získaném podle vynálezu dále redukovat tím, že se polyamid nejprve extrahuje vodným roztokem kaprolaktamu a následně vodou a/nebo se podrobí extrakci v plynné fázi (příkladně popisované v EP-A 0 284 968). Nízkomolekulární součásti získané při tomto následném zpracování jako kaprolaktam a jeho lineární a rovněž cyklické oligomery se mohou uvést zpět do prvního a/nebo druhého a/nebo třetího stupně.

K výchozí směsi a k reakční směsi se mohou ve všech stupních přidat regulátory řetězce, jako alifatické a aromatické karboxylové a dikarboxylové kyseliny, a katalyzátory, jako sloučeniny fosforu obsahující kyslík, v množství v rozmezí od 0,01 do 5 % hmotnostních, s výhodou 0,2 až 3 % hmotnostní, vztaženo na množství použitých monomerů a aminonitrilů tvořících polyamid. Vhodnými regulátory řetězce jsou například kyselina propionová, kyselina octová, kyselina benzoová, kyselina tereftalová a rovněž triacetondiamin.

Přídavné látky a plniva, jako pigmenty, barviva a stabilizátory se zpravidla k reakční směsi přidávají před granulací, s výhodou ve druhém, třetím a čtvrtém stupni. Obzvláště výhodně se plniva a přídavné látky použijí tehdy, jestliže reakční směs případně polymerní směs v dalším průběhu procesu již nereaguje v přítomnosti katalyzátoru s pevným ložem. Jako přídavné látky mohou být obsaženy přípravky jednoho nebo několika kaučuků modifikujících rázovou houževnatost v množství 0 až 40 % hmotnostních, s výhodou 1 až 30 % hmotnostních, vztaženo na veškerou směs.

Mohou se například použít přísady k modifikaci rázové houževnatosti, které jsou vhodné pro polyamidy a/nebo

polyarylenethery.

Kaučuky, které zvyšují houževnatost polyamidu, vykazují obecně dva podstatné znaky : obsahují podíl elastomeru, který má teplotu skelného přechodu méně než -10°C , s výhodou méně než -30°C , a obsahují nejméně jednu funkční skupinu, která na sebe může s polyamidem vzájemně působit. Vhodnými funkčními skupinami jsou příkladně karboxylové skupiny, dále skupiny anhydridů karboxylových kyselin, esterů karboxylových kyselin, amidů karboxylových kyselin, imidů karboxylových kyselin, aminoskupiny, hydroxylové skupiny, epoxidové skupiny, urethanové a oxazolinové skupiny.

Jako kaučuky, které zvyšují houževnatost směsi, lze jmenovat následující :

EP-kaučuky případně EPDM-kaučuky, které jsou roubovány výše uvedenými funkčními skupinami. Vhodnými roubovacími látkami jsou příkladně anhydrid kyseliny maleinové, kyselina itakonová, kyselina akrylová, glycidylakrylát a glycidylmetakrylát.

Tyto monomery se mohou na polymery naroubovat v tavenině nebo v roztoku, případně v přítomnosti radikálového starteru jako kumolhydroperoxid.

Jako polymery A popsané kopolymery α -olefinů, mezi nimi obzvláště kopolymery ethylenu, se mohou použít jako polymery A i jako kaučuky a jako takové přimísit ke směsím podle vynálezu.

Jako další skupinu vhodných elastomerů lze jmenovat roubované kaučuky jádro-obal. Přitom se jedná o roubované

kaučuky vyrobené v emulzi, které sestávají z nejméně jedné tvrdé složky a jedné měkké složky. Jako tvrdá složka se obvykle rozumí polymer s teplotou skelného přechodu nejméně 25 °C, jako měkká složka polymer s teplotou skelného přechodu nejvýše 0 °C. Tyto produkty vykazují strukturu jednoho jádra a nejméně jednoho obalu, přičemž struktura vyplývá z pořadí přidávání monomerů.

Měkké složky se obecně odvozují od butadienu, isoprenu, alkylakrylátů, alkylmetakrylátů nebo siloxanů a případně dalších komonomerů. Vhodná siloxanová jádra se mohou příkladně vyrábět z cyklického oligomerního oktamethyltetrasiloxanu nebo tetravinyltetramethyltetrasiloxanu. Tyto mohou příkladně s α -merkaptopropylmethyldimethoxysilanem reagovat kationickou polymerací za otevření kruhu, s výhodou v přítomnosti sulfonových kyselin, na měkká siloxanová jádra. Siloxany se mohou také zesíťovat tím, že se příkladně polymerační reakce provádí v přítomnosti silanů s hydrolyzovatelnými skupinami jako halogen nebo alkoxy skupiny jako tetraethoxysilan, methyltrimethoxysilan nebo fenyltrimethoxysilan. Jako vhodné komonomery lze zde jmenovat příkladně styren, akrylnitril a zasíťující monomery nebo monomery aktivní k roubování s více než jednou polymerovatelnou dvojnou vazbou jako diallylftalát, divinylbenzen, butandioldiakrylát nebo triallyl(iso)kyanurát.

Tvrdé složky se obecně odvozují od styrenu, α -methylstyrenu a jejich kopolymerů, přičemž zde lze jako komonomery uvést s výhodou akrylnitril, metakrylnitril a methylmetakrylát.

Výhodné roubované kaučuky jádro-obal obsahují měkké jádro a tvrdý obal nebo tvrdé jádro, první měkký obal a nej-

méně jeden další tvrdý obal. Vestavba funkčních skupin jako jsou skupiny karbonylová, karboxylová, derivátů kyselin jako jsou anhydridy, amidy, imidy, estery, dále skupiny aminová, hydroxylová, epoxidová, oxazolinová, urethanová, močovinová, laktamová nebo halogenbenzylová se přitom provádí s výhodou přidavkem vhodného funkcionalizovaného monomeru při polymeraci posledního obalu. Vhodnými funkcionalizovanými monomery jsou například kyselina maleinová, anhydrid kyseliny maleinové, mono- nebo diestery kyseliny maleinové, terc.-butyl(met)akrylát, kyselina akrylová, glycidyl(met)akrylát a vinyloxazolin. Podíl monomerů s funkčními skupinami činí obecně 0,1 až 25 % hmotnostních, s výhodou 0,25 až 15 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost roubovaného kaučuku jádro-obal. Hmotnostní poměr měkké složky ke tvrdé složce činí obecně 1 : 9 až 9 : 1, s výhodou 3 : 7 až 8 : 2.

Takové kaučuky, které zvyšují houževnatost polyamidů, jsou známy a popisují se například v EP-A 0 208 187.

Další skupinou modifikátorů rázové houževnatosti jsou termoplastické polyesterové elastomery. Jako polyesterové elastomery se přitom rozumí segmentované kopolyetherestery, které obsahují segmenty s dlouhým řetězcem, které se zpravidla odvozují od poly(alkylen)etherglykolů a segmenty s krátkým řetězcem, které se odvozují od nízkomolekulárních diolů a dikarboxylových kyselin. Produkty tohoto druhu jsou známy a popisují se v literatuře, například v US 3 651 014. Odpovídající produkty jsou také komerčně dodávány pod označením Hytrel^R (Du Pont), Arnitel^R (Akzo) a Pelprene^R (Toyobo Co.Ltd.).

Samozřejmě se mohou použít také směsi různých kaučuků.

Jako další přísady lze uvést příkladně pomocné prostředky pro zpracování, stabilizátory a zpomalovače oxidace, prostředky proti rozkladu teplem a rozkladu ultrafialovým světlem, kluzné prostředky a prostředky k usnadnění vyjímání z formy, prostředky na ochranu proti plameni, barviva a pigmenty a změkčovadla. Jejich podíl činí obecně až 40 % hmotnostních, s výhodou až do 15 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost směsi.

Pigmenty a barviva jsou obecně obsaženy v množství do 4 % hmotnostních, s výhodou 0,5 až 3,5 % hmotnostních a obzvláště výhodně 0,5 až 3 % hmotnostní.

Pigmenty ke zbarvování termoplastů jsou obecně známé, viz příkladně B.R.Gächter a H.Müller, Taschenbuch der Kunststoffadditive, Carl Hanser Verlag, 1983, strany 494 až 510. Jako první výhodnou skupinu pigmentů lze jmenovat bílé pigmenty jako oxid zinečnatý, sulfid zinečnatý, olověná běloba ($2 \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$), litopon, antimonovou bělobu a oxid titaničitý. Z obou nejběžnějších krystalových modifikací (rutilový typ a anatasový typ) oxidu titaničitého se používá obzvláště rutilová forma k bílému probarvení tvarovacích hmot podle vynálezu.

Černé pigmenty, které se mohou použít podle vynálezu, jsou čern oxidu železa (FeO), spinelová čern (Cu(CR,FE) O), manganová čern (směs oxidu manganičitého, oxidu křemičitého a oxidu železa), kobaltová čern a antimonová čern a rovněž obzvláště výhodně saze, které se většinou používají ve formě kelímkových sazí nebo plynových sazí (k tomu viz G.Benzing, Pigmente für Anstrichmittel, Expert-Verlag (1988), strana 78 a další).

Samozřejmě se mohou podle vynálezu k nastavení určitého barevného tónu použít pestré anorganické pigmenty jako chromoxidová zeleň nebo pestré organické pigmenty jako azobarviva a ftalokyaniny. Takové pigmenty jsou obecně v obchodě běžné.

Dále může být výhodné, použít uvedené pigmenty případně barviva ve směsi, příkladně saze s měďnými ftalokyaniny, protože se obecně usnadňuje dispergace barviva v termoplastech.

Zpomalovače oxidace a stabilizátory proti teplu, které se podle vynálezu mohou přidávat, jsou příkladně halogenidy kovů první skupiny periodického systému prvků, příkladně halogenidy sodíku, draslíku a lithia, případně ve spojení s měďnými halogenidy, příkladně chloridy, bromidy nebo jodidy. Halogenidy, obzvláště halogenidy mědi, mohou také ještě obsahovat p-ligandy bohaté na elektrony. Jako příklad pro měďné komplexy takového druhu lze jmenovat komplexy měďných halogenidů s příkladně trifenylyfosfinem. Dále se může použít fluorid zinečnatý a chlorid zinečnatý. Dále jsou použitelné stericky chráněné fenoly, hydrochinony, substituovaní zástupci této skupiny, sekundární aromatické aminy, případně ve spojení s kyselinami obsahujícími fosfor případně jejich solemi, a směsi těchto sloučenin, s výhodou při koncentraci až do 1 % hmotnostního, vztaženo na hmotnost směsi.

Příklady UV-stabilizátorů jsou různé substituované resorciny, salicyláty, benzotriazoly a benzofenony, které se obecně použijí v množství až do 2 % hmotnostních.

Kluzné prostředky a prostředky pro usnadnění vyjímání

z formy, které se zpravidla přidávají v množství až do 1 % hmotnostního termoplastické hmoty, jsou kyselina stearová, stearylalkohol, alkylestery kyseliny stearové a amidy a rovněž estery pentaerythritu s mastnými kyselinami s dlouhým řetězcem. Mohou se použít také soli vápníku, zinku nebo hliníku kyseliny stearové a rovněž dialkylketony, příkladně distearylketon.

Dále se předložený vynález týká polyamidu, výrobitelného podle některého z uvedených způsobů.

Vysvětlení obrázků na výkresech

Na nákresu na obrázku 1 je znázorněno zařízení k provádění způsobu podle vynálezu.

Přitom znamená :

<u>V</u>	předloha
<u>ACN</u>	nitřil kyseliny aminokapronové
<u>1</u>	stupeň 1
<u>2</u>	stupeň 2
<u>3</u>	stupeň 3
<u>4</u>	stupeň 4
<u>A</u>	výstup

Příklady provedení vynálezu

Vynález bude blíže vysvětlen pomocí dále uvedených příkladů.

Příprava vzorků a analytika

Tak zvaná relativní viskozita (RV) jako míra pro molekulovou hmotnost a stupeň polymerace se stanovuje v 1 % hmotnostní roztoku v extrahovaném materiálu a v 1,1 % hmotnostní roztoku v neextrahovaném polymeru v 96 % kyselině sírové při teplotě 25 °C pomocí viskozimetru podle Uhbelohde. Neextrahované polymery se před analýzou suší 20 hodin ve vakuu.

Stanovení obsahu aminoskupin a koncových karboxylových skupin se provádí na extrahovaném polykaprolaktamu a provádí se jako acidimetrická titrace. Aminoskupiny se titrují kyselinou perchlorovou ve směsi fenol/methanol 70 : 30 (hmotnostní díly) jako rozpouštědla. Karboxylové koncové skupiny se titrují roztokem hydroxidu draselného v benzylalkoholu jako rozpouštědla.

K extrakci se pod zpětným chladičem míchá případně extrahuje 100 hmotnostních dílů polykaprolaktamu se 400 hmotnostními díly deionizované vody při teplotě 100 °C po dobu 32 hodin a po odstranění vody se mírně, to znamená bez dokončení kondenzace vysuší ve vakuu při teplotě 100 °C po dobu 20 hodin.

Katalyzátory

Katalyzátor 1

Prášek beta-zeolitu

Jako katalyzátor se použije prášek beta-zeolitu od Uetikon (Zeokat-beta) následujícího složení : $\text{SiO}_2 = 91 \%$,

$\text{Al}_2\text{O}_3 = 7,8 \%$, $\text{Na}_2\text{O} = 0,5 \%$, $\text{K}_2\text{O} = 0,7 \%$, povrch BET = $700 \text{ m}^2/\text{g}$, velikost pórů v Å = $7,6 \times 6,7$; $5,5 \times 5,5$, velikost částic $0,2 - 0,5 \text{ }\mu\text{m}$.

Katalyzátor 2

Vvytlačené profily beta-zeolitu

220 g β -zeolitu z příkladu 1 se zahušťuje ve hnětiči s 5 % Walocel^R a 230 g vody po dobu 45 minut. Následně se hmota tvaruje za lisovacího tlaku 7 MPa na 2 mm profily. Tyto profily se vysuší při teplotě $110 \text{ }^\circ\text{C}$ a kalcinují se při teplotě $500 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 5 hodin.

195 g těchto profilů se zpracuje s 3 l 20 % roztoku chloridu amonného při teplotě $80 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 2 hodin a následně se promyje 10 l vody. Potom se provede druhé zpracování rovněž s 3 l 20 % roztoku chloridu amonného při teplotě $80 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 2 hodin a produkt se promyje do nepřítomnosti Cl. Po vysušení při teplotě $110 \text{ }^\circ\text{C}$ se kalcinuje po dobu 5 hodin při teplotě $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

Katalyzátor 3

Vrstvený silikát typ K10^R

K10^R montmorillonit ošetřený kyselinou firmy Süd-Chemie. Jeho povrch BET činí $180\text{-}220 \text{ m}^2/\text{g}$ a iontoměničový ekvivalent $40\text{-}50 \text{ mVal}/100 \text{ g}$.

Katalyzátory 4 a 5

Profily TiO_2 ze 100 % případně 84 % anatasu

Výroba se provádí podle popisu v Ertl, Knözinger, Weitkamp : "Handbook of heterogeneous catalysis", VCH Weinheim, 1997, strany 98 a další. Modifikace TiO_2 výše popsané jako obzvláště výhodné se smísí s vodou, silikasolem a glycerinem, extrudují se a při teplotě 550 °C se kalcinují.

Katalyzátor 6

Katalyzátor oxid titaničitý-oxid wolframičitý

Použitý katalyzátor se získá intenzivním promícháním obchodně dodávaného oxidu titaničitého VKR 611 (od firmy Sachtleben) s oxidem wolframu a následným vytlačením do profilu podle příkladu 2 nebo 4.

Katalyzátor má následující specifikaci : 20 % hmotnostních WO_3 , 80 % hmotnostních TiO_2 , povrch BET = 73 m^2/g , celková acidita ($\text{pK}_3 = 6,8$) = 0,56 mmol/g; celková acidita ($\text{pK}_3 = -3$) = 0,035 mmol/g.

Provedení pokusů

Veškeré pokusy se provádí ve vícestupňovém miniprovozním zařízení s nitrilem kyseliny aminokapronové (ACN) a vodou (H_2O) jako reaktandy z předlohy V, jak je znázorněné na obrázku 1. První procesní stupeň (1) s objemem naprázdno 1 l a vnitřní délkou 1000 mm je zcela zaplněn náplňovými tělísky Raschigovými kroužky (průměr 3 mm, délka 3 mm, pro účely srovnání) nebo granulátem oxidu titaničitého (katalyzátor 4). Granulát sestává ze 100 % z oxidu titaničitého, který je v tak zvané modifikaci anatas a má délku vytlačeného profilu mezi 2 a 14 mm, tloušťku profilu asi 4 mm a spe-

cifický povrch přibližně $50 \text{ m}^2/\text{g}$. Jako druhý stupeň (2) se použije odlučovací kotlík o objemu 2 l. Třetí stupeň (3) je průtočná trubka plněná Raschigovými kroužky (průměr 6 mm, délka 6 mm, pro účely srovnání) nebo výše popsáním granulátem oxidu titaničitého (objem 1 l, délka 1000 mm). Čtvrtý procesní stupeň (4) sestává opět z odlučovacího kotlíku (objem 2 l), ze kterého se vyrobená tavenina polymeru odebírá ve formě profilu pomocí čerpadla s ozubenými koly (A).

Tabelární znázornění výsledků

Procesní parametry a vlastnosti produktů jsou dále uvedeny ve formě tabulek. Jako "prosazení" se označuje hmotnostní tok reakční směsi prvním procesním stupněm.

Procesní parametry

Příklady	1.1	V 1.1	2.1	V 2.1	3.1	3.2	3.3
ACN : H ₂ O (molárně)	1:2	1:2	1:4	1:4	1:4	1:6	1:6
S t u p e ň 1							
Katalyzá- tor ²	TiO ₂	bez	TiO ₂	bez	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂
P [MPa]	5,5	9,0	5,5	9,0	5,0	5,5	5,5
T [°C]	220	270	240	275	230	240	240
S t u p e ň 2							
Stav [%]	25	50	25	50	10	25	25
P [MPa]	3,0	3,0	3,0	2,5	3,0	3,0	3,0
T [°C]	250	240	250	270	246	246	246
S t u p e ň 3							
Katalyzá- tor ²	bez	bez	bez	bez	bez	bez	bez
PV ¹ [%]	10	17	10	17	10	10	10
P [MPa]	5,0	3,4	5,0	3,4	5,5	3,4	3,4
T [°C]	250	240	250	250	250	251	251

Reakční směsi případně taveniny ze třetího stupně se podrobí dokončení kondenzace ve čtvrtém stupni při teplotě 250 °C.

¹PV přidavek vody do třetího stupně, vztaženo na vstupní proud reakční směsi v prvním procesním kroku.

² "bez" znamená násyp Raschigovými kroužky

Příklady	4.1 a 4.2	4.3	5.1	5.2	6.1	6.2	6.3
ACN : H ₂ O (molárně)	1:6	1:6	1:4	1:4	1:4	1:4	1:4
S t u p e ň 1							
Katalyzá- tor ²	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂
P [MPa]	5,5	5,5	6,0	6,0	6,0	6,0	5,5
T [°C]	240	240	240	240	250	250	240
S t u p e ň 2							
Stav [%]	25	25	25	25	25	10	25
P [MPa]	3,0	3,0	4,0	4,0	3,0	1,5	3,0
T [°C]	247	250	250	250	250	260	250
S t u p e ň 3							
Katalyzá- tor ²	TiO ₂	bez	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	bez	bez
PV ¹ [%]	10	10	0	10	10	30	10
P [MPa]	3,7	5,0	3,8	3,8	4,1	5,5	5,0
T [°C]	243	250	240	240	242	257	250

Výsledky ve srovnání

Příklad 1 :

Zdvojnásobení průsady při stejné molekulové hmotnosti konečného produktu s použitím katalyzátoru v procesním stupni 1

Čistota použitého aminokapronitrilu : 99 %

Příklad	Katalyzátor	Průsada [g/h]	Relativní viskozita produktu
1.1	TiO ₂	600	1,48
V 1.1	bez katal.	600	1,30
V 1.2	bez katal.	300	1,49

Příklad 2 :

Zlepšení relativní viskozity produktu při současném zvýšení průsady o 50 % použitím katalyzátoru v procesním stupni 1

Čistota použitého aminokapronitrilu : 99 %

Příklad	Katalyzátor	Průsada [g/h]	Relativní viskozita produktu
2.1	TiO ₂	600	1,68
V 2.1	bez katal.	600	1,51
V 2.2	bez katal.	400	1,52

Příklad 3 :

Závislost relativní viskozity produktu na čistotě použitého aminokapronitrilu a na procesních parametrech. Použití katalyzátoru v procesním stupni 1.

Čistota použitého aminokapronitrilu : 99 %

Příklad	Katalyzátor	Čistota ACN [%]	Průsada [g/h]	Relativní viskozita produktu
3.1	TiO ₂	99,0	300	1,81
3.2	TiO ₂	99,0	600	1,86
3.3	TiO ₂	99,5	600	2,03

Příklad 4 :

Zlepšení vlastností produktu, to znamená zvýšení molekulové hmotnosti a počtu koncových karboxylových skupin (CEG) konečného produktu s použitím katalyzátoru v procesních stupních 1 a 2.

Čistota použitého aminokapronitrilu : 99 %

Molární směšovací poměr ACN : voda = 1 : 6

Příklad	Katalyzátor(st.1)	Katalyzátor(st.2)	Průsada [g/h]	Relativní viskozita produktu	CEG
4.1	TiO ₂	TiO ₂	200	1,81	81
4.2	TiO ₂	TiO ₂	600	1,77	91
4.3	TiO ₂	bez katal	600	1,65	59

Příklad 5 :

Zlepšení vlastností produktu, to znamená zvýšení molekulové hmotnosti a počtu koncových karboxylových skupin (CEG) konečného produktu kontinuálním přívodem vody do třetího procesního stupně, který je plněn granulátem katalyzátoru.

Čistota použitého aminokapronitrilu : 99 %

Použití katalyzátoru v procesních stupních 1 a 2.

Příklad 5	Katalyzá- tor(st.1)	Katalyzá- tor(st.2)	¹ PV	Průsada [g/h]	Rel. viskozi- zita produktu	CEG
5.1	TiO ₂	TiO ₂	10	600	1,66	77
5.2	TiO ₂	TiO ₂	0	600	1,58	59

¹PV přídavek vody do třetího stupně v %

Příklad 6 :

Zlepšení vlastností produktu, to znamená zvýšení molekulové hmotnosti a počtu koncových karboxylových skupin (CEG) konečného produktu s použitím katalyzátoru v procesních stupních 1 a 2.

Čistota použitého aminokapronitrilu : 99 %

Molární směšovací poměr ACN : voda = 1 : 4

Příklad	Katalyzá- tor(st.1)	Katalyzá- tor(st.2)	Průsada [g/h]	Relativní visko- zita produktu	CEG
6.1	TiO ₂	TiO ₂	600	1,73	94
6.2	TiO ₂	bez katal	600	1,68	71
6.3	TiO ₂	bez katal	600	1,64	67

Procesní parametry

Příklady	V 7.1	V 7.2	V 7.3	7
ACN : H ₂ O (molárně)	1 : 6	1 : 6	1 : 6	1 : 6
S t u p e ň 1				
Katalyzá- tor ²	bez	bez	bez	TiO ₂
P [MPa]	8,7	9,0	8,9	5,5
T [°C]	261	252	270	240
S t u p e ň 2				
Stav [%]	25	26	25	25
P [MPa]	3,2	3,0	3,1	3,0
T [°C]	246	248	246	246
S t u p e ň 3				
Katalyzá- tor	bez	bez	bez	bez
PV ¹ [%]	10	10	10	10
P [MPa]	3,4	3,4	3,2	3,4
T [°C]	251	252	250	251

Reakční směsi případně taveniny ze třetího stupně se podrobí dokončení kondenzace ve čtvrtém stupni při teplotě 250 °C.

¹PV přidavek vody do třetího stupně, vztaženo na vstupní proud reakční směsi v prvním procesním kroku.

Výsledky ve srovnání

Příklad 7 :

Zvýšení konečné viskozity, zvýšení výtěžku na objem a čas, případně průsady a snížení reakčního tlaku a teploty použitím katalyzátoru v procesním stupni 1.

Čistota použitého aminokapronitrilu : 99,5 %

Příklad	Katalyzátor	Prūsada [g/h]	T (st.1) [°C]	P (st.1) [g/h]	Relativní viskozita produktu
7	TiO ₂	600	240	55	2,03
V 7.1	bez	155	261	87	1,56
V 7.2	bez	300	252	90	1,30
V 7.3	bez	460	270	89	1,25

ČESKÝ ÚŘAD
PRO VÝCHOVU
A VĚDU
150 000 000 000 000

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Kontinuální způsob výroby polyamidu reakcí nejméně jednoho aminonitrilu s vodou, který zahrnuje následující stupně :

- (1) Reakce nejméně jednoho aminonitrilu s vodou při teplotě 90 až 400 °C a tlaku 0,1 až 35 x 10⁶ Pa v průtočné trubce, která obsahuje kyselý Brönstedův katalyzátor, vybraný z beta-zeolitů, vrstevnatých silikátů nebo z oxidu titaničitého se 70 až 100 % hmotnostních anatasu a 0 až 30 % hmotnostních rutilu, ve kterém může být až 40 % hmotnostních oxidu titaničitého nahrazeno oxidem wolframu, přičemž se získá reakční směs,
- (2) další reakce reakční směsi při teplotě 150 až 400 °C a za tlaku, který je nižší než tlak ve stupni 1, která se může provádět v přítomnosti kyselého Brönstedova katalyzátoru, vybraného z beta-zeolitů, vrstevnatých silikátů nebo z oxidu titaničitého se 70 až 100 % hmotnostních anatasu a 0 až 30 % hmotnostních rutilu, ve kterém může být až 40 % hmotnostních oxidu titaničitého nahrazeno oxidem wolframu, přičemž teplota a tlak se volí tak, aby se získala první plynná fáze a první kapalná fáze nebo první pevná fáze nebo směs první pevné a první kapalné fáze, a první plynná fáze se oddělí od první kapalné nebo první pevné fáze nebo směsi první kapalné a první pevné fáze a
- (3) smísení první kapalné nebo první pevné fáze nebo směsi

z první kapalně a první pevně fáze s plynnou nebo kapalnou fází, která obsahuje vodu při teplotě 150 až 370 °C a tlaku 0,1 až 30 x 10⁶Pa, přičemž se získá směs produktů.

2. Kontinuální způsob výroby polyamidu reakcí nejméně jednoho aminonitrilu s vodou, který zahrnuje následující stupně :

- (1) Reakce nejméně jednoho aminonitrilu s vodou při teplotě 90 až 400 °C a tlaku 0,1 až 35 x 10⁶ Pa v průtočné trubce, která obsahuje kyselý Brönstedův katalyzátor, vybraný z beta-zeolitů, vrstevnatých silikátů nebo z oxidu titaničitěho se 70 až 100 % hmotnostních anatasu a 0 až 30 % hmotnostních rutilu, ve kterém může být až 40 % hmotnostních oxidu titaničitěho nahrazeno oxidem wolframu, přičemž se získá reakční směs,
- (2) další reakce reakční směsi při teplotě 150 až 400 °C a za tlaku, který je nižší než tlak ve stupni 1, která se může provádět v přítomnosti kyselého Brönstedova katalyzátoru, vybraného z beta-zeolitů, vrstevnatých silikátů nebo z oxidu titaničitěho se 70 až 100 % hmotnostních anatasu a 0 až 30 % hmotnostních rutilu, ve kterém může být až 40 % hmotnostních oxidu titaničitěho nahrazeno oxidem wolframu, přičemž teplota a tlak se volí tak, aby se získala první plynná fáze a první kapalná fáze nebo první pevná fáze nebo směs první pevné a první kapalně fáze, a první plynná fáze se oddělí od první kapalně nebo první pevně fáze nebo směsi první kapalně a první pevně fáze a

- (3) smísení první kapalné nebo první pevné fáze nebo směsi z první kapalné a první pevné fáze s plynnou nebo kapalnou fází, která obsahuje vodu při teplotě 150 až 370 °C a tlaku 0,1 až 30×10^6 Pa v průtočné trubce, která obsahuje kyselý Brönstedův katalyzátor, vybraný z beta-zeolitů, vrstevnatých silikátů nebo z oxidu titaničitého se 70 až 100 % hmotnostních anatasu a 0 až 30 % hmotnostních rutilu, ve kterém může být až 40 % hmotnostních oxidu titaničitého nahrazeno oxidem wolframu, přičemž se získá směs produktů.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, který zahrnuje navíc následující stupeň :

- (4) dokončení kondenzace směsi produktů při teplotě 200 až 350 °C a za tlaku, který je nižší než tlak ve stupni 3, přičemž teplota a tlak se volí tak, aby se získala druhá plynná fáze obsahující vodu a amoniak a druhá kapalná nebo druhá pevná fáze nebo směs ze druhé kapalné a druhé pevné fáze, které (která) obsahují polyamid.

4. Kontinuální způsob výroby polyamidu reakcí nejméně jednoho aminonitrilu s vodou, který zahrnuje následující stupně :

- (1) Reakce nejméně jednoho aminonitrilu s vodou při teplotě 90 až 400 °C a tlaku 0,1 až 35×10^6 Pa v průtočné trubce, která obsahuje kyselý Brönstedův katalyzátor, vybraný z beta-zeolitů, vrstevnatých silikátů nebo z oxidu titaničitého se 70 až 100 % hmotnostních anatasu a 0 až 30 % hmotnostních rutilu, ve

kterém může být až 40 % hmotnostních oxidu titaničitého nahrazeno oxidem wolframu, přičemž se získá reakční směs,

- (2) další reakce reakční směsi při teplotě 150 až 400 °C a za tlaku, který je nižší než tlak ve stupni 1, která se může provádět v přítomnosti kyselého Brönstedova katalyzátoru, vybraného z beta-zeolitů, vrstevnatých silikátů nebo z oxidu titaničitého se 70 až 100 % hmotnostních anatasu a 0 až 30 % hmotnostních rutilu, ve kterém může být až 40 % hmotnostních oxidu titaničitého nahrazeno oxidem wolframu, přičemž teplota a tlak se volí tak, aby se získala první plynná fáze a první kapalná fáze nebo první pevná fáze nebo směs první pevné a první kapalné fáze, a první plynná fáze se oddělí od první kapalné nebo první pevné fáze nebo směsi první kapalné a první pevné fáze a
- (4) dokončení kondenzace první kapalné nebo první pevné fáze nebo směsi první kapalné a první pevné fáze při teplotě 200 až 350°C a za tlaku, který je nižší než tlak ve stupni 3, přičemž teplota a tlak se volí tak, aby se získala druhá plynná fáze obsahující vodu a amoniak a druhá kapalná nebo druhá pevná fáze nebo směs ze druhé kapalné a druhé pevné fáze, které (která) obsahují polyamid.

5. Způsob podle některého z nároků 1 až 4, přičemž se zvolí teplota a tlak ve stupni 1 nebo ve stupni 3 nebo jak ve stupni 1 tak i ve stupni 3 tak, aby se získala kapalná nebo pevná fáze nebo směs kapalné a pevné fáze a plynná fáze, a plynná fáze se oddělí.

6. Způsob podle některého z nároků 1 až 5, při kterém se reakce podle stupně 1 provádí s molárním poměrem aminonitrilu k vodě od 1 : 1 do 1 : 30.
7. Způsob podle některého z nároků 1 až 6, přičemž se ve stupni 3 přidá plynná nebo kapalná fáze, která obsahuje vodu v množství 50 až 1500 ml vody na 1 kg první kapalně nebo první pevné fáze nebo směsi z první kapalně a první pevné fáze.
8. Způsob podle některého z nároků 1 až 7, přičemž se nejméně jedna plynná fáze získaná z daných stupňů uvádí zpět do nejméně jednoho z předcházejících stupňů.
9. Způsob podle některého z nároků 1 až 8, přičemž se jako aminonitril nechá reagovat *omega*-aminoalkylnitril s alkylenovým zbytkem ($-\text{CH}_2$)- se 4 až 12 uhlíkovými atomy nebo aminoalkylarylnitril s 8 až 13 uhlíkovými atomy.
10. Způsob podle některého z nároků 1 až 9, přičemž se použije následující směs :
- 50 až 99,9 % hmotnostních 6-aminokapronitrilu,
- 0,01 až 50 % hmotnostních nejméně jedné dikarboxylové kyseliny, vybrané ze skupiny sestávající z alifatických *alfa*, *omega*-dikarboxylových kyselin se 4 až 10 uhlíkovými atomy, aromatických dikarboxylových kyselin s 8 až 12 uhlíkovými atomy a cykloalkandikarboxylových kyselin s 5 až 8 uhlíkovými atomy,
- 0 až 50 % hmotnostních *alfa*,*omega*-diaminu se 4 až 10 uhlíko-

vými atomy,

0 až 50 % hmotnostních *alfa,omega*-dinitrilu se 2 až 12 uhlíkovými atomy a dále

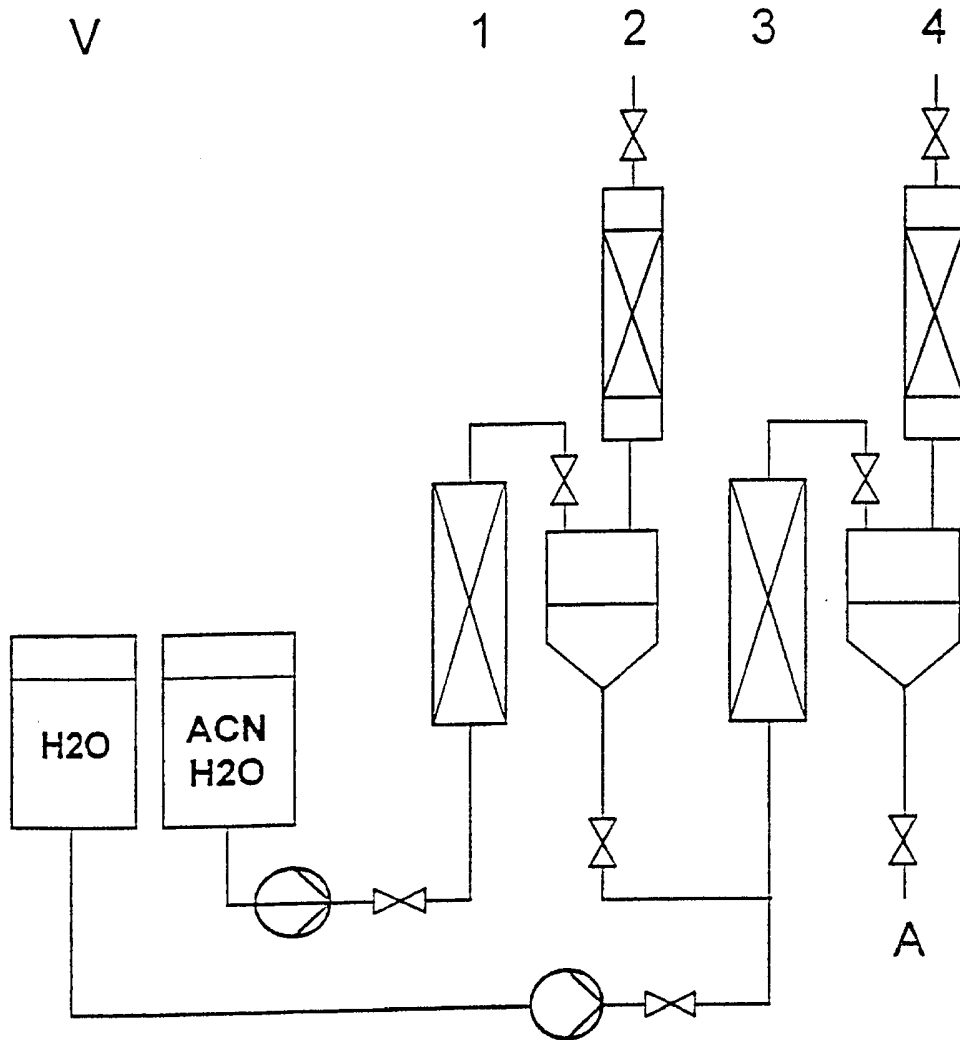
0 až 50 % hmotnostních *alfa,omega*-aminokyseliny s 5 až 12 uhlíkovými atomy nebo odpovídajícího laktamu,

0 až 10 % hmotnostních nejméně jedné anorganické kyseliny nebo její soli,

přičemž součet jednotlivých procentních údajů činí 100 %.

11. Polyamid, vyrobitelný způsobem podle některého z nároků 1 až 10.

1/1



obr. 1