

---

Octroiraad



⑩ A Terinzagelegging ⑪ 7900425

Nederland

⑲ NL

---

⑤④ Werkwijze voor de bereiding van polypyrrolidon.

⑤① Int.Cl.<sup>3</sup>: C08G69/24, C08G69/04.

⑦① Aanvrager: Stamicarbon B.V. te Geleen.

⑦④ Gem.: Dr. H.B. van Leeuwen c.s.  
Octroibureau DSM  
Postbus 9  
6160 MA Geleen.

---

②① Aanvraag Nr. 7900425.

②② Ingediend 19 januari 1979.

③② --

③③ --

③① --

②③ --

⑥① --

⑥② --

---

④③ Ter inzage gelegd 22 juli 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

---

STAMICARBON B.V.

Uitvinders: Edmond H.J.P. BOUR te Limbricht  
Johannes A.L. BROUWERS te Echt  
Jean M.M. WARNIER te Urmond

1

#### WERKWIJZE VOOR DE BEREIDING VAN POLYPYRROLIDON

De uitvinding betreft een werkwijze voor de bereiding van polypyrrolidon door polymerisatie van pyrrolidon-2 met een of meer anionische katalysatoren en een of meer polymerisatieversnellers.

Zoals bekend kan de polymerisatie worden uitgevoerd in de 5 massa, of in suspensie in een inert vloeibaar verdeelmiddel waarin het te vormen polymeer niet of weinig oplosbaar is. In het eerste geval verkrijgt men een klomp vast polymeer of, als men onder roeren polymeriseert en de conversie beperkt, een polymeerkruim. In het tweede geval verkrijgt men een korrel- of poedervormig polymeer. In alle 10 gevallen dient het gevormde polymeer gewassen te worden om onomgezet monomeer en katalysatorresten te verwijderen. In verband hiermee voert men bijvoorkeur de polymerisatie uit in suspensie, omdat het daarbij gevormde product gemakkelijk uitwasbaar is.

Uit eigen onderzoek van aanvraagster is gebleken dat, bij 15 een gelijke polymerisatietijd, in de meeste gevallen de polymerisatie in de massa een hogere conversie oplevert, terwijl de polymerisatie in suspensie een polymeer met een hoger molecuulgewicht oplevert. Het doel van de uitvinding is een werkwijze voor het polymeriseren van pyrrolidon waarbij in een zo kort mogelijke tijd een korrel- of 20 poedervormig polymeer verkregen wordt met een molecuulgewicht dat tenminste even hoog is als dat bereikt met de conventionele werkwijzen.

Volgens de uitvinding wordt dit doel bereikt door pyrrolidon, eventueel gemengd met tot 25 mol %, berekend op pyrrolidon, van een 25 ander copolymeriseerbaar lactam, met een of meer anionische

790 0423

katalysatoren en een of meer versnellers te polymeriseren, waarbij men de polymerisatie uitvoert in twee stappen, door in een eerste stap (A) de polymerisatie uit te voeren in de massa tot een conversie van tenminste 10 % bereikt is, maar de reactiemassa nog in een vloeistof suspendeerbaar is, en aansluitend in een tweede stap (B) het reactiemengsel te suspenderen in een inert vloeibaar verdeelmiddel waarin het te vormen polymeer onoplosbaar is en de polymerisatie voort te zetten tot de gewenste conversie en molecuulgewicht bereikt zijn.

Het voordeel van de werkwijze volgens de uitvinding is dat in relatief korte tijd een bevredigende conversie bereikt wordt, terwijl het molecuulgewicht van het polymeer zeker even hoog en vaak hoger is als dat van polymeer bereid door zuivere massapolymerisatie of zuivere suspensiepolymerisatie. Het gevormde product is gemakkelijk uit te wassen. Een ander voordeel is dat er in stap B veel minder of in het geheel geen afzetting van polymeer op de wand en op de roerder optreedt dan bij zuivere suspensiepolymerisatie.

In stap A wordt de polymerisatie uitgevoerd in de massa tot een conversie van tenminste 10 % bereikt is. Onder conversie wordt hier begrepen het gewichtspercentage van het ingezette monomeer dat in polymeer omgezet is. Onder polymerisatie in de massa wordt hier een polymerisatie verstaan waarbij naast de reactanten ten hoogste ongeveer 15 volume %, berekend op het volume van de reactanten, van een vloeibaar verdeelmiddel of andere vloeistof aanwezig is. Liefst is er in het geheel geen verdeelmiddel of andere vloeistof aanwezig. Om ten volle te profiteren van de relatief snel stijgende conversie die optreedt bij massapolymerisatie zet men de polymerisatie in stap A bij voorkeur voort tot een conversie van tenminste 20 % bereikt is. In alle gevallen beëindigt men stap A voordat de polymerisatie zo ver is voortgeschreden dat de reactiemassa niet meer in een vloeistof gesuspendeerd kan worden. Bij een conversie van ongeveer 10 tot 15 % is de reactiemassa nog een viskeuze vloeistof die met de bekende technieken in het verdeelmiddel te dispergeren is. Bij een conversie van meer dan ongeveer 20 % is de reactiemassa vast. Door de massapolymerisatie onder roeren uit te voeren wordt echter een kruimelige massa verkregen die door roeren goed in de vorm van kleine deeltjes in het verdeel-

790 0425

middel te suspenderen is. Door regeling van de verblijftijd in stap A, en daardoor van de conversie in stap A, kunnen de uiteindelijk te behalen conversie en molecuulgewicht beïnvloed worden. Door de conversie in stap A laag te houden bereikt men uiteindelijk een 5 relatief hoog molecuulgewicht bij een relatief lage conversie. Door de conversie in stap A te vergroten wordt een polymeer met een wat lager molecuulgewicht verkregen bij een wat hogere conversie. De polymerisatie in de massa kan in een al dan niet geroerd vat uitgevoerd worden, waarna men overgaat op suspensie-polymerisatie 10 door ofwel de reactiemassa in een geroerd vat met verdeelmiddel te brengen, ofwel door verdeelmiddel bij de reactiemassa te voegen en de massa door krachtig roeren te suspenderen. Stap A kan ook uitgevoerd worden in een kogelmolen. Bij een continue uitvoering van de werkwijze volgens de uitvinding kan de polymerisatie in de massa 15 ook in een buis, al dan niet voorzien van in-line mengers, of in een extruder uitgevoerd worden.

Na het beëindigen van de eerste stap wordt de reactiemassa in een inert vloeibaar verdeelmiddel gesuspendeerd. Dit kan gebeuren door ofwel het verdeelmiddel onder roeren bij de reactie- 20 massa te voegen of omgekeerd de reactiemassa in een met verdeelmiddel gevulde reactor te brengen. De reactiemassa kan in één stroom of in een aantal stromen toegevoerd worden.

Het laatste is bijvoorbeeld het geval als bij een continue uitvoering meerdere buisvormige reactoren, waarin de massapolymerisatie uitge- 25 voerd wordt, aangesloten zijn op één reactor voor de suspensie-polymerisatie. Ook kan men de reactiemassa en het verdeelmiddel gezamenlijk door een voor het maken van suspensies geschikt apparaat leiden, bijvoorbeeld door een kolloid-molen of een in-line menger. Het toevoegen van verdeelmiddel aan de reactiemassa kan uitgevoerd 30 worden door de gehele hoeveelheid verdeelmiddel in een keer toe te voegen of door het verdeelmiddel stapsgewijs toe te voegen.

Desgewenst kunnen tijdens de polymerisatie in suspensie hulpstoffen aanwezig zijn die de aangroei van polymeer tegengaan, zoals bijvoorbeeld fijn verdeelde polyamiden of andere organisch of anorganische 35 vaste stoffen, alkalistearaten of andere vetzuren zouten. Het is

7900425

echter gebleken dat ook bij afwezigheid van deze hulpstoffen bij de werkwijze volgens de uitvinding geen of vrijwel geen afzetting van polymeer of brokvorming optreedt.

Als inert vloeibaar verdeelmiddel komen vooral de verzadigde alifatische en cyclo-alifatische koolwaterstoffen met 5-20 koolstofatomen in aanmerking zoals pentaan, hexaan, cyclohexaan, heptaan, octaan, dodecaan, pentamethylheptaan en benzinefracties met wel omschreven kooktrajecten. Andere inerte vloeistoffen zoals o.a. toluen en tetrahydrofuraan kunnen ook toegepast worden. In het algemeen past men tussen 1,5 en 3 volumedelen verdeelmiddel per volumedeel reactiemassa toe.

De stappen A en B kunnen bij dezelfde temperatuur of bij onderling verschillende temperaturen uitgevoerd worden. Bij de homopolymerisatie van pyrrolidon-2 wordt een temperatuur tussen 15 20 °C en 70 °C en bij voorkeur tussen 35 °C en 55 °C toegepast. Bij copolymerisatie kan een wat hogere temperatuur toegepast worden. Indien een mengsel van pyrrolidon-2, katalysator en versneller in een apart voorraadvat aangemaakt wordt, verdient het de aanbeveling om het mengsel op een temperatuur van tenminste 100 °C, en liefst 20 115 tot 120 °C, te houden, teneinde voortijdige polymerisatie te verhinderen.

De druk waarbij de reactie uitgevoerd wordt heeft voorzover bekend geen invloed op het polymerisatieverloop. In de meeste gevallen werkt men daarom bij ongeveer atmosferische druk. Hogere drukken 25 kunnen wel toegepast worden en zullen ook voorkomen als de massapolymerisatie in een extruder of buisvormige reactor uitgevoerd wordt, of als een laagkokend verdeelmiddel toegepast wordt.

Als katalysator kunnen de bekende katalysatoren toegepast worden zoals alkali-lactamaten, quaternaire ammoniumlactamaten, 30 verbindingen die in situ met pyrrolidon reageren onder vorming van deze lactamaten, en quaternaire ammoniumverbindingen van anorganische zuren of zure verbindingen. De katalysator-concentratie bedraagt in het algemeen tussen 0,1 en 10 mol. %, berekend op het monomere pyrrolidon. Mengsels van katalysatoren kunnen ook toegepast worden.

35 Als versneller komen die verbindingen in aanmerking die alleen of gemengd met een andere versneller in staat zijn om in

790 04 25

aanwezigheid van een katalysator pyrrolidon om te zetten in een thermostabiel verspinbaar polymeer. In het bijzonder geschikt zijn kooldioxyde, zwaveldioxyde en N-(2 caprolactim)- $\epsilon$ -caprolactam.

De versnellers kunnen in het algemeen in een concentratie tussen 0,01 en 10 mol. %, berekend op het monomeer, toegepast worden. Bijvoorkeur past men de versneller toe in een concentratie tussen 0,1 en 3,0 mol %.

De voor de uitvoering van stappen A en B nodige tijd hangt af van de temperatuur, de aard en hoeveelheid van de katalysator en versneller, de in stap A gewenste conversiegraad en de uiteindelijk gewenste conversie en molecuulgewicht. In het algemeen zal de voor stap A nodige tijd tussen 5 minuten en 4 uur bedragen. In het bijzonder zal bij toepassing van een grote hoeveelheid katalysator en/of een zeer actieve katalysator-versnellercombinatie een tijd tussen 5 minuten en 1 uur gekozen worden, terwijl bij een lagere katalysatorconcentratie en/of een relatief minder actief polymerisatiesysteem een wat langere tijd aangehouden kan worden. Langere polymerisatietijden dan 4 uur in stap A zijn mogelijk, maar leiden veelal tot een lager molecuulgewicht. De voor stap B nodige tijd bedraagt tenminste 1 uur en liefst tussen 1 en 10 uur. Langere tijden zijn mogelijk maar lijken weinig voordeel te bieden. In veel gevallen kan men volstaan met een tijd tussen 2 en 6 uur. Bijvoorkeur kiest men de reactiecondities zo dat de uiteindelijke conversie tenminste 50 % en liefst 60 % of meer bedraagt. Bij toepassing van CO<sub>2</sub> of SO<sub>2</sub> als versneller moeten de condities zo gekozen worden dat het eindproduct een molecuulgewicht van minstens 250.000 en liefst minstens 400.000 heeft ( $\eta_{rel}$  respectievelijk 20 en 40). Bij toepassing van een versneller zoals N-(2-caprolactim)- $\epsilon$ -caprolactam kiest men de condities zo dat een product met een molecuulgewicht tussen 20.000 en 120.000 ( $\eta_{rel}$  respectievelijk 2,25 en 7,0) en liefst tenminste 45.000 ( $\eta_{rel}$  3,0) verkregen wordt.

De gehele polymerisatie wordt uitgevoerd onder uitsluiting van storende verbindingen zoals water, lagere alcoholen en amino-verbindingen.

799 04 25

Men gaat uit van een zo zuiver mogelijk pyrrolidon-2. Eventueel kan een mengsel toegepast worden van pyrrolidon met tot 25 mol %, berekend op pyrrolidon, van een copolymeriseerbaar lactam, zoals  $\epsilon$ -caprolactam.

- 5 De uitvinding zal worden toegelicht aan de hand van de volgende voorbeelden, zonder tot de daarin beschreven uitvoeringsvorm beperkt te zijn.

#### Voorbeeld I

10 Pyrrolidon-2 werd gepolymeriseerd met kaliumpyrrolidonaat als katalysator en N-(2-caprolactim)- $\epsilon$ -caprolactam als versneller.

In stap A werd 100 g pyrrolidon, gemengd met katalysator en versneller, gedurende een bepaalde tijd bij verhoogde temperatuur onder langzaam roeren in de massa gepolymeriseerd. Hierbij werd in alle gevallen een deeltjesvormige reactiemassa verkregen die geleek  
15 op vochtig zand. De conversie is dan tenminste 15 %.

In stap B werd deze reactiemassa bij gelijkblijvende temperatuur onder roeren in 200 cm<sup>3</sup> pentamethylheptaan gedispergeerd, waarna de polymerisatie nog gedurende een bepaalde tijd als suspensiepolymerisatie voortgezet werd. Daarna werd het gevormde polymeer  
20 afgefiltreerd, met water gewassen en bij 75 °C onder verminderde druk gedroogd. De gehele polymerisatie werd in een droge stikstofatmosfeer uitgevoerd. In proeven 1-3 was de temperatuur in stappen A en B 50 °C, in proef 4. 30 °C.

De relatieve viscositeit (20 °C, 1 g polymeer in 100 cm<sup>3</sup> 96 %  
25 zwavelzuur) van het na stap A verkregen product werd bepaald aan de hand van een monster. De uiteindelijke conversie en relatieve viscositeit van het in stap B verkregen product werden eveneens bepaald.

De reactiecondities en resultaten zijn samengevat in tabel 1.

790 04 25

Tabel 1

proef	katalysator mol %	K/V <sup>**</sup>	tijd		$\eta_{rel}$		conversie %
			uren stap A	stap B	stap A	stap B	
5 1	2,50	4	3,5	6,0	3,7	4,3	62
2	3,75	4	1,1	6,9	3,7	4,3	70
3	5,14	4	0,75	5,25	-	3,6	64
4 <sup>*</sup>	2,50	4	4,0	5,5	4,3	5,2	27

\* deze proef werd uitgevoerd bij 30 °C.

10 \*\* molaire verhouding tussen katalysator en versneller.

#### Voorbeeld II

Op de in voorbeeld I beschreven wijze werd 586 g door herhaalde destillatie extra gezuiverd pyrrolidon (ex GAF Corporation) gepolymeriseerd met 3,8 mol % kaliumpyrrolidonaat als katalysator en  
 15 1,04 mol % N-(2-caprolactim)- $\epsilon$ -caprolactam als versneller. Er werd gedurende 0,5 uur in de massa onder roeren gepolymeriseerd bij 50 °C, waarna 1000 cm<sup>3</sup> pentamethylheptaan werd toegevoegd en de polymerisatie bij dezelfde temperatuur onder roeren als suspensiepolymerisatie werd voortgezet gedurende 2,5 uur. Op deze wijze werd een polymeer met  
 20 een relatieve viscositeit van 3,8 verkregen bij een conversie van 44 %.

De proef werd nog tweemaal op geheel dezelfde manier uitgevoerd. In beide gevallen werd een polymeer met een relatieve viscositeit van 3,8 verkregen, bij een conversie van 40 % respectievelijk  
 25 47 %.

De proef werd nog eens herhaald, maar nu werd het verdeelmiddel in porties van ongeveer 100 cm<sup>3</sup> toegevoegd gedurende 20 minuten, te beginnen 10 minuten vanaf de start van de polymerisatie in de massa. De conversie was nu 52 % en de relatieve viscositeit 4,1.

30 Uit deze proeven blijkt dat bij een totale polymerisatieduur van 3 uur al een bevredigende conversie bereikt kan worden. Door verlenging van de polymerisatietijd in de tweede stap kan de conversie verhoogd worden zonder significante verlaging van de relatieve viscositeit.

7900425

Vergelijkende proeven

Ter vergelijking werden polymeren bereid door polymerisatie bij 50 °C uitsluitend in de massa of uitsluitend in suspensie, proeven 6 tm 8, samengevat in tabel 2. Uit deze vergelijkende proeven blijkt dat de werkwijze volgens de uitvinding in vergelijking met suspensiepolymerisatie een hogere opbrengst en een tenminste even hoog molecuulgewicht verschaft en in vergelijking met polymerisatie in de massa een hoger molecuulgewicht bij een soms iets lagere conversie verschaft.

10 Tabel 2

proef	type	kat mol %	K/V	tijd uur	$\eta_{rel}$	conversie %
6	suspensie	2,5	4	8,0	3,4	48
7	suspensie	2,5	4	10,5	3,2	58
15 8	massa	2,5	4	9,5	3,1	70

790 04 25

## C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor de bereiding van polypyrrolidon door polymerisatie van pyrrolidon-2, eventueel gemengd met tot 25 mol %, berekend op pyrrolidon, van een copolymeriseerbaar ander lactam, met een of meer anionische katalysatoren en een of meer polymerisatie-  
5 versnellers, met het kenmerk, dat men de polymerisatie uitvoert in twee stappen door in een eerste stap (A) de polymerisatie uit te voeren in de massa tot een conversie van tenminste 10 % is bereikt, maar het reactiemengsel nog in een vloeistof suspendeerbaar is en aansluitend in een tweede stap (B) het reactiemengsel  
10 te suspenderen in een inert vloeibaar verdeelmiddel, waarin het te vormen polymeer onoplosbaar is en de polymerisatie voort te zetten tot de gewenste conversie en molecuulgewicht bereikt zijn.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de polymerisatie in stap A zo wordt uitgevoerd, dat de conversie tenminste  
15 20 % bedraagt.
3. Werkwijze volgens conclusie 1-2, met het kenmerk, dat de polymerisatietijd in stap A tussen 5 minuten en 4 uur is.
4. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat de polymerisatietijd in stap A tussen 5 minuten en 1 uur is.
- 20 5. Werkwijze volgens conclusie 1-4, met het kenmerk, dat de polymerisatietijd in stap B tenminste 1 uur is.
6. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat de polymerisatietijd in stap B tussen 2 en 6 uur is.

7900425

7. Werkwijze voor de polymerisatie van pyrrolidon-2 volgens de uitvinding, zoals beschreven in de tekst en voorbeelden.
8. Polypyrrolidon, verkregen met de werkwijze volgens een of meer der conclusies 1-6.

790 0425