

(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **276 290 A1**

4(51) C 08 G 69/48

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

---

(21)	WP C 08 G / 320 712 B	(22)	13.10.88	(44)	21.02.90
------	-----------------------	------	----------	------	----------

---

(71)	Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD
(72)	Lehmann, Dieter, Dr. rer. nat.; Eichhorn, Klaus-Jochen, Dr. rer. nat.; Rätzsch, Manfred, Prof. Dr. rer. nat. habil.; Gittel, Dieter, Dipl.-Ing.-Ök.; Leetsch, Norbert, Dipl.-Ing., DD

---

(54) **Verfahren zur Herstellung von difunktionalisierten Prepolymeren mit Carboxylendgruppen und definiertem Molekulargewichtsbereich**

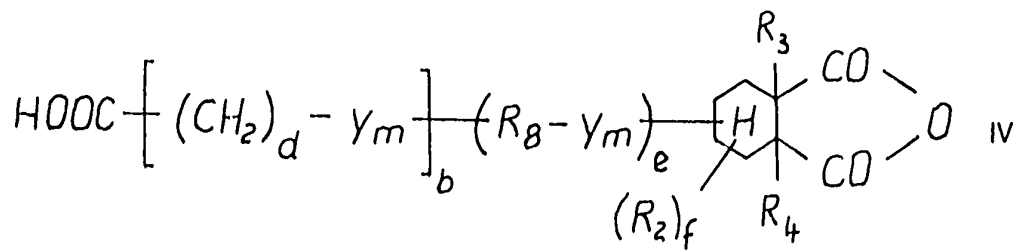
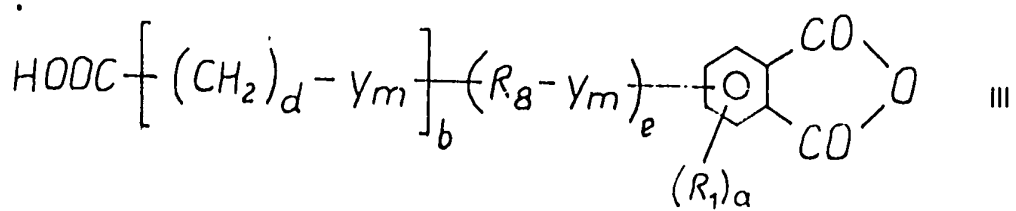
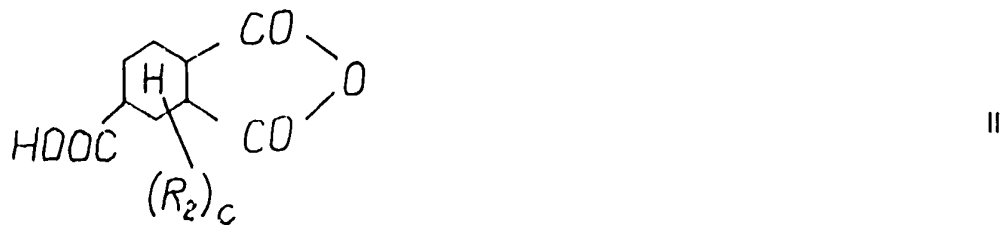
---

(55) difunktionalisierte Prepolymere, Amidgruppen enthaltende Polymere, Polyamid-6, Polyamid-6,6, Tricarbonsäureanhydrid, Blockcokondensation zum Polymer ABA-Typ

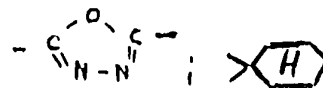
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von difunktionalisierten Prepolymeren mit Carboxylendgruppen und definiertem Molekulargewichtsbereich, indem Amidgruppen enthaltende Polymere definiert abgebaut werden. Diese Substanzen können als Ausgangsstoff für Blockcokondensation zum Polymer vom ABA-Typ eingesetzt werden.

**Patentansprüche:**

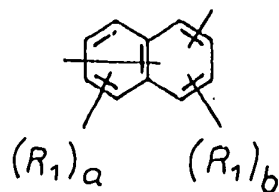
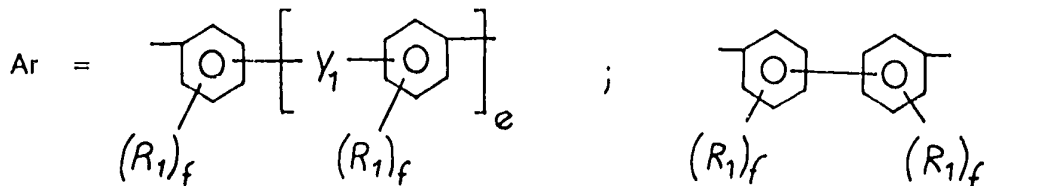
1. Verfahren zur Herstellung von difunktionalisierten Prepolymeren mit Carboxylendgruppen und definiertem Molekulargewichtsbereich, **dadurch gekennzeichnet**, daß Amidbindungen enthaltende Polymere im Temperaturbereich von 120°C bis 350°C unter intensiver Durchmischung mit einer Menge an Tricarbonsäureanhydrid, die indirekt proportional zum vorausberechneten Molekulargewicht ist, innerhalb von 0,1 bis 5 min, ohne Katalysatoren, gegebenenfalls unter Inertgasatmosphäre, umgesetzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Tricarbonsäureanhydride Verbindungen der allgemeinen Formel



mit $R_1$	=	$-C_{x+1}-H(\text{Alkyl}); -C_x-\text{Phenyl}; -C_x-\text{Aryl}; -C_x-\text{CN}; -\text{CO}-C_{x+1}-H;$ $-\text{CO}-C_x-\text{Phenyl}; -(O-C_x-(\text{Aryl})); -O-C_{x+1}-H(\text{Alkoxy});$ $-O-C_x-\text{Phenyl}; -O-C_x-\text{Aryl}; -O-C_{x+1}-\text{CN}; -\text{NO}_2; \text{Halogen}$
$R_2$	=	$-C_{x+1}-H(\text{Alkyl}); -C_x-\text{Phenyl}; -C_x-\text{Aryl}; -C_x-\text{CN}; -\text{CO}-C_{x+1}-H;$ $-\text{CO}-C_x-\text{Phenyl}; -\text{CO}-C_x-\text{Aryl}; -O-C_{x+1}-H(\text{Alkoxy}); -O-C_x-\text{Phenyl};$ $-O-C_x-\text{Aryl}; -O-C_{x+1}-\text{CN}$
$R_3, R_4, R_5, R_6$	=	$-H; -C_{x+1}-H(\text{Alkyl}); -C_x-\text{Phenyl}; -C_x-\text{Aryl}; -C_x-\text{CN};$ $-O-C_{x+1}-H(\text{Alkoxy}); -O-C_x-\text{Phenyl}; -O-C_x-\text{Aryl}; -O-C_{x+1}-\text{CN};$
$R_7$	=	$-H; -C_{x+1}-H(\text{Alkyl})$
$R_8$	=	Alkylen; Phenylen; Arylen
$Y_m = Y_1$	=	$-O-; -\text{CO}-; -\text{CR}_{11}=\text{N}-; -\text{CO}-\text{NR}_{11}-; -\text{C}(\text{CF}_3)_2-; -\text{CR}_9\text{R}_{10}-; -\text{S}-;$ $-\text{SO}_2-; -\text{NR}_{11}-; -\text{CH}=\text{CH}-; -\text{O}[\text{C}_{x+2}\text{O}]_n-; -\text{NR}_{11}-\text{C}_x-\text{NR}_{11}-;$



$Y_m = Y_2$	=	$-\text{NR}_{11}-\text{Ar}-\text{NR}_{11}-; -\text{O}-\text{Ar}-\text{O}-;$
$R_9, R_{10}$	=	$-H; -C_{x+1}-H(\text{Alkyl}); -C_x-\text{Phenyl}; -C_x-\text{Aryl}$
$R_{11}$	=	$-C_{x+1}-H(\text{Alkyl}); -C_x-\text{Phenyl}; -C_x-\text{Aryl}$



$C_x$	=	Alkylengruppe mit x $\text{CH}_2$ -Einheiten
a	=	0 bis 3
b	=	0 bis 2
c	=	0 bis 6
d	=	1 bis 6
e	=	0 oder 1
f	=	0 bis 4
x	=	0 bis 20
n	=	1 bis 20
m	=	1 oder 2

in reiner Form oder als Gemisch eingesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Tricarbonsäureanhydrid Trimellitsäureanhydrid eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Amidbindungen enthaltende Polymere rein aliphatische, aliphatisch-aromatische oder aromatische, schmelzbare Polyamide eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Amidbindungen enthaltende Polymere, Polymerverbindungen mit tertiären Imin-, Ester-, Ether-, Imid-, Sulfid- oder Sulfonbindungen eingesetzt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1 und 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Amidbindungen enthaltende Polymere Polyamid-6 oder Polyamid-6,6 eingesetzt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Umsetzung im Temperaturbereich von 150°C bis 290°C erfolgt.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Tricarbonsäureanhydrid mit den Amidbindungen enthaltenden Polymeren zusammen aufgeschmolzen oder in die Polymerschmelze als Festsubstanz, Lösung oder Schmelze unter intensiver Durchmischung zudosiert wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die erhaltene Prepolymersubstanz in der Schmelze nachgetempert wird, gegebenenfalls unter Inertgasatmosphäre.

#### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von difunktionalisierten Prepolymeren mit Carboxylendgruppen und definiertem Molekulargewichtsbereich, die als Ausgangsstoff zur Cokondensation mit niedermolekularen und hochmolekularen Verbindungen zum Polymer vom A-B-A-Typ sowie zur Compoundierung eingesetzt werden.

#### Charakteristik des bekannten Standes der Technik

In der Literatur wird der Aufbau von hochmolekularem Polyamid beschrieben (Chem. Technol., Band 6, 1982; Hochpolymere und ihre Herstellung, 1973; Polyamide, Kunststoff-Handbuch 1966, Bd. VI, Abschn. 2), wobei als Molekulargewichtsregler niedermolekulare Monocarbonsäuren und zum Teil Dicarbonsäuren zugesetzt werden.

Oligomere oder Prepolyamide mit niedrigeren Schmelzpunkten können aus Dicarbonsäurediestern und Diaminen hergestellt werden (Angew. Chem. 74 [1962], 531; J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. 57 [1954], 212). Nach dieser Methode treten unerwünschte Nebenreaktionen auf (IUPAC-Symposium über Makromoleküle in Wiesbaden, Kurzmitteilungen, Sektion IV, Bd. 6, 1959). Bei der Herstellung von Polyamid-6 werden etwa 11% Caprolactam und cyclische Oligomere erhalten, die aus dem Polyamid-6 vor der Weiterverarbeitung abgetrennt werden (Hochpolymere und ihre Herstellung s. o.).

Bei der Direktsynthese von Prepolyamid-6 aus Niedermolekularen ergeben sich hinsichtlich der Abtrennung des Niedermolekularen und der Oligomere Schwierigkeiten.

Weiterhin ist bekannt, daß Amide und Lactame reaktiv genug sind und sich mit Carbonsäurechloriden und Carbonsäureanhydriden, wie Acetanhydrid, acylieren lassen. Acylactame werden z. B. als Aktivatoren bei der anionischen Lactampolymerisation eingesetzt (Polyamide, Kunststoff-Handbuch, Bd. VI, Abschn. 2, s. o.).

#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein neuartiges und zugleich einfaches Verfahren zur Herstellung von difunktionalisierten Prepolymeren mit Carboxylendgruppen und definiertem Molekulargewichtsbereich zu entwickeln, das im (Reaktions-) Extruder und/oder Rühr-(Kessel-) Reaktor durchführbar ist.

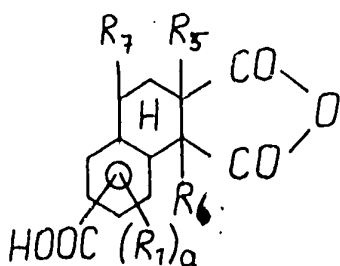
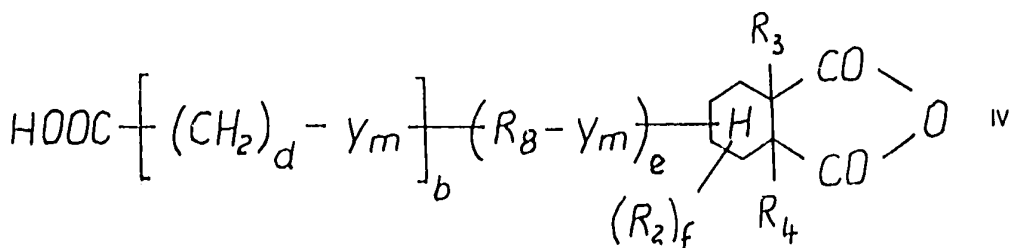
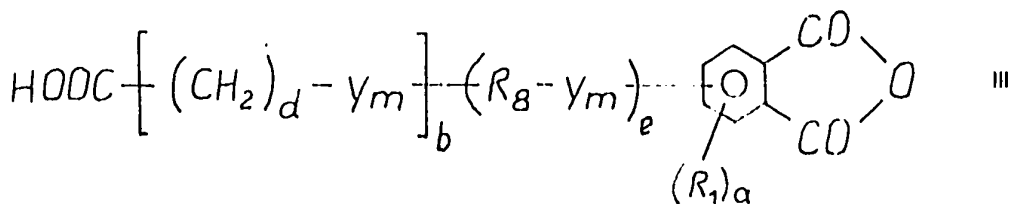
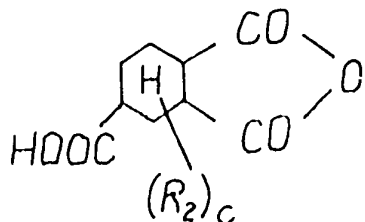
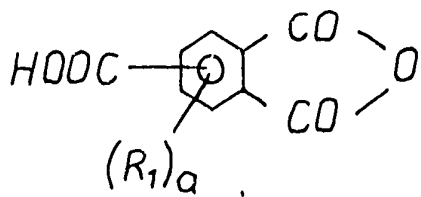
#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, difunktionalisierte Prepolymere mit Carboxylendgruppen und definiertem Molekulargewichtsbereich nach einem neuartigen Verfahren herzustellen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß ein hochmolekulares Amidbindungen enthaltendes Polymer mit definierten Mengen an Tricarbonsäureanhydrid im Temperaturbereich von 120°C bis 350°C, vorzugsweise 150°C bis 290°C, unter intensiver Durchmischung und gegebenenfalls unter Inertgasatmosphäre umgesetzt wird, wobei das Tricarbonsäureanhydrid ohne Katalysator mit den Amidbindungen enthaltenden Polymer vermischt, zusammen unter intensiver Durchmischung aufgeschmolzen oder in die Polymerschmelze als Festsubstanz, Lösung oder Schmelze unter intensiver Durchmischung zudosiert wird. Die Reaktion ist überraschenderweise nach dem Aufschmelzen der Substanzen oder der Zugabe der Anhydridverbindungen in die Polymerschmelze nach wenigen Sekunden bis spätestens 5 Minuten beendet. Katalysatoren sind nicht erforderlich. Eine thermische Nachbehandlung in der Schmelze zur Vereinheitlichung des Molekulargewichtes kann angeschlossen werden, ist aber in den meisten Fällen nicht erforderlich.

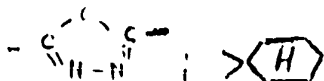
Die Reaktion ist im (Reaktions-) Extruder und/oder Rühr-(Kessel-)Reaktor durchführbar. Ausgehend vom mittleren Molekulargewicht des Amidbindungen enthaltenden Polymeren mit den allgemeinen Strukturen  $[\text{CO}-\text{R}^I-\text{NH}]$  und/oder  $[\text{CO}-\text{R}^I-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}^{II}-\text{NR}^{IV}]$  mit  $\text{R}^I, \text{R}^{II}, \text{R}^{III} = \text{Alkylen}, \text{Phylen}, \text{Arylen}$  und  $\text{R}^{IV} = \text{H}, \text{Alkyl}, \text{Phenyl}, \text{Aryl}$  kann überraschenderweise über die entsprechende Zugabe an Tricarbonsäureanhydrid das gewünschte mittlere Molekulargewicht eingestellt werden.

Vorzugsweise wird PA-6 und/oder PA-6,6 eingesetzt.

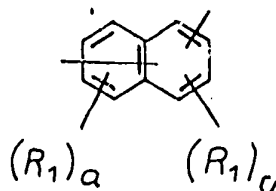
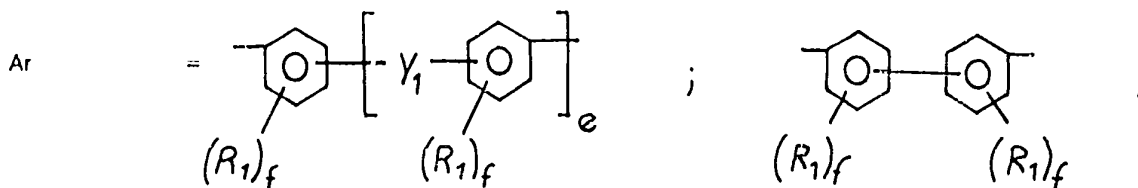
Als Ausgangspolymere sind weiterhin alle aliphatischen, aromatisch-aliphatischen und aromatischen, schmelzbaren Polyamide sowie auch Polymere mit Amidbindungen, die zusätzlich tertiäre Imin-, Ester-, Ether-, Imid-, Sulfid- und Sulfonbindungen enthalten, einsetzbar. Als Tricarbonsäureanhydrid werden folgende Verbindungen



- mit  $R_1$  =  $-C_{x+1}-H(\text{Alkyl}); -C_x-\text{Phenyl}; -C_x-\text{Aryl}; -C_x-\text{CN}; -CO-C_{x+1}-H;$   
 $-CO-C_x-\text{Phenyl}; -O-C_x-\text{Aryl}; -O-C_{x+1}-H(\text{Alkoxy});$   
 $-O-C_x-\text{Phenyl}; -O-C_x-\text{Aryl}; -O-C_{x+1}-CN; -NO_2; \text{Halogen}$
- $R_2$  =  $-C_{x+1}-H(\text{Alkyl}); -C_x-\text{Phenyl}; -C_x-\text{Aryl}; -C_x-\text{CN}; -CO-C_{x+1}-H;$   
 $-CO-C_x-\text{Phenyl}; -CO-C_x-\text{Aryl}; -O-C_{x+1}-H(\text{Alkoxy}); -O-C_x-\text{Phenyl};$   
 $-O-C_x-\text{Aryl}; -O-C_{x+1}-CN$
- $R_3, R_4, R_5, R_6$  =  $-H; -C_{x+1}-H(\text{Alkyl}); -C_x-\text{Phenyl}; -C_x-\text{Aryl}; -C_x-\text{CN}; -O-C_{x+1}-H(\text{Alkoxy}); -O-C_x-\text{Phenyl};$   
 $-O-C_x-\text{Aryl}; -O-C_{x+1}-CN;$
- $R_7$  =  $-H; -C_{x+1}-H(\text{Alkyl})$
- $R_8$  = Alkylen; Phenylen; Arylen
- $Y_m = Y_1$  =  $-O-; -CO-; -CR_{11} = N-; -CO-NR_{11}-; -C(CF_3)_{2-}; -CR_9R_{10}-; -S-;$   
 $-SO_{2-}; -NR_{11}-; -CH=CH-; -O[C_{x+2}O]_n; -NR_{11}-C_x-NR_{11}-;$



$Y_m = Y_2$  =  $-NR_{11}-Ar-NR_{11}; -O-Ar-O;$   
 $R_9, R_{10}$  =  $-H; -C_{x+1}-H(Alkyl); -C_x-Phenyl; -C_x-Aryl$   
 $R_{11}$  =  $-C_{x+1}-H(Alkyl); -C_x-Phenyl; -C_x-Aryl$



$C_x$  = Alkylengruppe mit x  $CH_2$ -Einheiten  
 $a$  = 0 bis 3  
 $b$  = 0 bis 2  
 $c$  = 0 bis 6  
 $d$  = 1 bis 6  
 $e$  = 0 oder 1  
 $f$  = 0 bis 4  
 $x$  = 0 bis 20  
 $n$  = 1 bis 20  
 $m$  = 1 oder 2

in reiner Form oder als Gemisch eingesetzt werden.

Als Tricarbonsäureanhydrid wird vorzugsweise Trimellitsäureanhydrid verwendet. Während und nach der Spaltungsreaktion entstehen keine cyclischen Oligoamide.

### Ausführungsbeispiele

Nachstehend soll die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert werden:

#### Beispiel 1

1 mmol  $\Delta$  22,6g PA-6 (Leuna,  $\bar{M} \sim 22600$ ) werden je nach gewünschtem theoretischen Molekulargewicht mit x mmol Trimellitsäureanhydrid (s. Tab. 1) gemischt und im Rührreaktor bei 275°C unter Rühren aufgeschmolzen. Bei Vorliegen der homogenen Schmelze wird noch 5 Minuten nachgerührt. Nach dem Abkühlen wird die Lösungsviskosität  $\eta_{LV}$  in conc. Schwefelsäure bestimmt.

#### Beispiel 2

1 mmol  $\Delta$  22,6g PA-6 (Leuna,  $\bar{M} \sim 22600$ ) werden im Rührreaktor bei 270°C aufgeschmolzen. In die gut gerührte Schmelze werden je nach gewünschtem theoretischen Molekulargewicht x mmol Trimellitsäureanhydrid (s. Tab. 1) zugegeben und 5 Minuten weitergerührt. Nach dem Abkühlen wird die Lösungsviskosität  $\eta_{LV}$  in conc. Schwefelsäure bestimmt.

#### Beispiel 3

Je nach gewünschtem theoretischen Molekulargewicht werden die gut durchmischten Komponenten PA-6 (Leuna,  $\bar{M} \sim 22600$ ) und Trimellitsäureanhydrid (Verhältnisse proportional Angaben in Tab. 1) im Extruder bei 250°C zusammen aufgeschmolzen, gefördert und nach der Düse als Strang im Wasserbad abgekühlt. Von dem getrockneten, granulierten PA-6-Prepolymerprodukt wird in conc. Schwefelsäure die Lösungsviskosität  $\eta_{LV}$  bestimmt. Durch Titration konnte nachgewiesen werden, daß keine freien Aminoendgruppen im Prepolymer existieren.

Tabelle 1:

PA-6	$\bar{M} \sim 22600 \text{ g/mol}$	$\eta_{LV} = 2,75$			
TMAAn =	Trimellitsäureanhydrid	[192 g/mol]			
$\eta_{LV} =$	1,0 g Polymer auf 100 ml $\text{H}_2\text{SO}_4$ (93%) bei 25°C				
Lfd. Nr.	1 mmol PA-6	:	x mmol TMAAn	$\bar{M}_{th}^*$	$\eta_{LV}^{**}$
1.	22,6 g		1,51 mmol (289,3 mg)	15000	1,86
2.	22,6 g		2,26 mmol (433,9 mg)	10000	1,74
3.	22,6 g		3,01 mmol (578,6 mg)	7500	1,60
4.	22,6 g		4,52 mmol (867,8 mg)	5000	1,42
5.	22,6 g		9,04 mmol (1735,7 mg)	2500	1,26
6.	22,6 g		22,6 mmol (4339,2 mg)	1000	1,13

\*  $\bar{M}_{th}$  – aus mittlerem Molekulargewicht  $\bar{M}$  des PA-6 und der eingesetzten Menge an TMAAn in x mmol – theoretisch vorausgerechnetes Molekulargewicht

\*\*  $\eta_{LV}$  – Lösungsviskosität