



MINISTERIE VAN ECONOMISCHE ZAKEN

PUBLICATIENUMMER : 1006896A3  
INDIENINGSNUMMER : 09300187  
Internat. klassif. : C08G  
Datum van verlening : 17 Januari 1995

De Minister van Economische Zaken,

Gelet op de wet van 28 Maart 1984 op de uitvindingsoctrooien  
inzonderheid artikel 22;  
Gelet op het Koninklijk Besluit van 2 December 1986, betreffende het aanvragen,  
verlenen en in stand houden van uitvindingsoctrooien, inzonderheid artikel 28;  
Gelet op het proces-verbaal opgesteld door de Dienst voor Industriële Eigendom op  
01 Maart 1993 te 10u00

## BESLUIT :

ARTIKEL 1.- Er wordt toegekend aan : DSM N.V.  
Het Overloon 1, NL-6411 TE HEERLEN(NEDERLAND)

vertegenwoordigd door : HOOGSTRATEN Willem, OCTROOIBUREAU DSM, Postbus 9 - 6160 MA  
Geleen THE NETHERLANDS.

een uitvindingsoctrooi voor de duur van 20 jaar, onder voorbehoud van de betaling van  
de jaartaksen voor : LACTAMPOLYMERISATIE IN AANWEZIGHEID VAN CYCLISCHE  
POLYISOCYANAAT-TRIMEREN.

UITVINDER(S) : Mertens Marcel Dion Marie, Bachstraat 20 I, NL-6137 RW Sittard  
(NL);Kerssemakers Arnoldus Maria, Weth. Meertensstraat 10, NL-6325 DB Valkenburg a/d  
Geul (NL)

ARTIKEL 2.- Dit octrooi is toegekend zonder voorafgaand onderzoek van zijn  
octrooieerbaarheid, zonder waarborg voor zijn waarde of van de juistheid van  
de beschrijving der uitvinding en op eigen risico van de aanvrager(s).

Brussel, 17 Januari 1995  
BIJ SPECIALE MACHTIGING :

G. DE CUYPERE  
Bestuurssecretaris

LACTAMPOLYMERISATIE IN AANWEZIGHEID VAN CYCLISCHE  
POLYISOCYANAAT-TRIMEREN

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de bereiding van polyamiden door geactiveerde  
5 anionische polymerisatie van lactamen in aanwezigheid van katalysatoren en aktivatoren en eventueel verdere copolymeriseerbare componenten.

Een dergelijke werkwijze is niet nieuw en wordt onder andere beschreven in EP-B-167907. In dit  
10 octrooischrift wordt een werkwijze beschreven voor de bereiding van polyamiden via een geactiveerde anionische polymerisatie van lactamen in aanwezigheid van katalysatoren en aktivatoren waarbij biuretgroepen bevattende polyisocyanaten op basis van niet-aromatische  
15 diisocyanaten als aktivatoren worden toegepast.

Een nadeel van biuretgroepen bevattende polyisocyanaten op basis van niet-aromatische diisocyanaten is de ontleding van deze polyisocyanaten in vluchtige isocyanaten waardoor giftige stoffen kunnen  
20 vrijkomen.

Aanvraagster heeft nu gevonden dat dit nadeel kan worden opgeheven door het toepassen van cyclische trimeren van polyisocyanaten als aktivatoren tijdens de polymerisatie van lactamen tot polyamiden.

25 In het algemeen zijn cyclische trimeren van polyisocyanaten met tenminste twee isocyanaatgroepen en 4-25 koolstofatomen toepasbaar. Bij voorkeur worden cyclische trimeren van alifatische diisocyanaten, zoals 1,4-butaandiisocyanaat, 1,5-hexaandiisocyanaat en  
30 1,6-hexaandiisocyanaat toegepast, maar cyclische trimeren van aralifatische, cycloalifatische en aromatische isocyanaten zijn ook toepasbaar. Voorbeelden zijn cyclische trimeren van isoforondiisocyanaat, 2,4- en 2,6-tolueendiisocyanaat, 2,2-, 2,4- en 4,4-difenylmethaandiisocyanaat

(MDI). Deze cyclische trimeren kunnen worden verkregen volgens verschillende bereidingswijzen onder andere de methode beschreven in EP-B-047452. Dergelijke cyclische trimeren zijn vloeibaar bij kamertemperatuur en dientengevolge eenvoudig doseerbaar, hebben een zeer lage dampspanning en zijn een goede aktivator voor de bij de polyamidenbereiding toegepaste katalysatoren. Verder hebben deze cyclische trimeren het voordeel dat deze niet ontleden en vluchtige isocyanaten vormen. Bij voorkeur wordt het cyclisch trimeer van 1,6-hexaandiisocyanaat als aktivator toegepast.

De werkwijze voor de bereiding van polyamiden wordt uitgevoerd met een alkalilactamaat of aardalkalibislactamaat zoals natriumlactamaat, kaliumlactamaat of magnesiumbislactamaat of lactammagnesiumhalogenide als katalysator. Bij voorkeur wordt natriumlactamaat toegepast.

De werkwijze volgens de uitvinding is vooral geschikt voor de polymerisatie van lactamen met ten minste vijf ringatomen zoals bij voorbeeld  $\alpha$ -pyrrolidon,  $\epsilon$ -caprolactam, C-gestubstitueerd caprolactam, capryllactam, laurinolactam of mengsels van genoemde lactamen. Bij voorkeur wordt caprolactam toegepast.

De werkwijze volgens de uitvinding kan worden uitgevoerd door in een gedeelte van het lactam de katalysator op te lossen en in het andere gedeelte het cyclisch trimeer van het polyisocyanaat of het lactamgeblokte cyclisch trimeer van het polyisocyanaat. Door beide componenten samen te voegen, kan via de bekende gietnylon werkwijze het polyamide worden verkregen. Doordat de aktivator bij kamertemperatuur vloeibaar is, kan deze ook in een apart niet verwarmd voorraadvat opgeslagen worden en tijdens het gieten aan de lactamstroom, welke de katalysator bevat, gedoseerd worden waarna het polyamide wordt gevormd.

Ook is de werkwijze volgens de uitvinding geschikt voor de bereiding van nylonblokcopolymeren via de

RIM werkwijze (RIM = Reaction Injection Moulding). Met nylonblokcopolymeren worden hier bedoeld polymeren met de  
5 algemene formule:



10 waarin A een polyamidesegment voorstelt en B een elastomeersegment.

Hierbij laat men een polyol of een met hydroxylgroepen gemodificeerd elastomeer reageren met een lactamgeblokt cyclisch trimeer van een polyisocyaanat volgens de werkwijze beschreven in EP-A-135233. Het aldus verkregen  
15 prepolymeer kan met lactam en met behulp van bovengenoemde katalysator worden omgezet in het nylonblokcopolymeer.

Polyolen welke toegepast kunnen worden zijn polyolen met de volgende algemene formule:

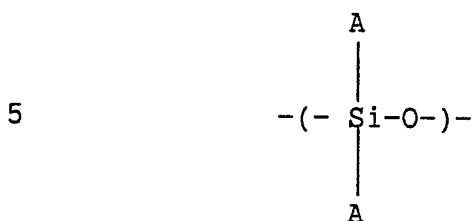


waarbij x een getal groter of gelijk aan 2 is en bij voorkeur 2 tot 4.

25 De R groep in de formule  $R-(OH)_x$  kan een koolwaterstof- (bij voorkeur met een moleculairgewicht van tenminste 100), een polyether-, polyester- of een polysiloxaangroep voorstellen.

30 Wanneer in dit kader gesproken wordt van moleculairgewichten van polymeren of polymerensegmenten wordt het aantal gemiddelde moleculairgewicht bedoeld welk bepaald kan worden met bekende technieken zoals gelphase chromatografie.

35 Wanneer gesproken wordt van polysiloxaangroepen of polysiloxaansegmenten worden groepen of segmenten bedoeld welke ten minste 50 gewichtsprocenten bevatten van een of meer eenheden met de volgende formule:



waarin A methyl of phenyl voorstelt.

10 Polysiloxaangroepen of polysiloxaansegmenten bevatten meestal nog andere groepen zoals bij voorbeeld ethergroepen met lagere alkylen zoals ethaan of methaan. Dergelijke ethergroepen zijn vaak eindstandige groepen aan de keten van de zich herhalende siloxaan eenheden. Deze  
15 ethergroepen kunnen tot 50 gewichtsprocenten van de polysiloxaan groep uitmaken doch liggen bij voorkeur beneden 30 gewichtsprocenten. Bij voorkeur is R echter een koolwaterstofgroep, een polyethergroep of een polyestergroep. Voorbeelden van koolwaterstofgroepen zijn  
20 alkyleengroepen in het geval van diolen zoals ethyleenglycol of polymere koolwaterstoffen zoals segmenten van polybutadien welke twee of meer hydroxyl groepen bevatten. Een polyoxypropyleensegment welk twee of meer hydroxylgroepen bevat is een voorbeeld van een  
25 polyethergroep.

Voorbeelden van hydroxylgroepen bevattende verbindingen welke toepasbaar zijn in bovengenoemde werkwijze zijn diolen, triolen en tetraolen zoals ethyleenglycol, propyleenglycol, poly(oxybutyleen)glycol,  
30 poly(oxyethyleen)glycol, poly(oxypropyleen)diol, poly(oxypropyleen)triol, poly(oxypropyleen)tetrol, polybutadien diol, hydroxylgroepen bevattende polydimethylsiloxanen en combinaties daarvan bijvoorbeeld blokpolymeren van hydroxylgroepen bevattende  
35 poly(oxypropyleen) en poly(oxyethyleen). Het is echter ook goed mogelijk een polyol toe te passen dat verkregen is door ethoxylering en/of propoxylering van bij voorbeeld ethyleenamine, glucose, fructose, saccharose en dergelijke. Ook toepasbaar zijn polyesterpolyolen zoals

caprolactondiol.

De hierin beschreven polyolen zijn in hoofdzaak  
5 polymere polyolen. Het gewichtsgemiddelde  
moleculairgewicht van deze polyolen is minimaal 500, meer  
in het bijzonder tussen 1000 en 10000 terwijl  
moleculairgewichten tussen 2000 en 8000 de voorkeur  
genieten. Het polyol zorgt voor een elastomeer segment in  
10 het uiteindelijk te bereiden polyamide terwijl de lactam  
polymerisatie voor het harde kristallijne segment in het  
polyamide zorg draagt.

Ook is het mogelijk in plaats van polyolen  
polyamines of mengsels van polyamines en polyolen te  
15 gebruiken. De in de werkwijze volgens de uitvinding  
toegepaste polyamines zijn polyamines met minstens twee  
primaire aminegroepen en worden bij voorkeur gekozen uit  
de groep bestaande uit polyoxyalkyleen polyamines,  
polyalkadien polyamines, polyalkeen polyamines en  
20 combinaties hiervan.

Het polyamine heeft een gemiddeld  
moleculairgewicht tussen 300 en 10000, bij voorkeur tussen  
1000 en 8000 en wordt zodanig gekozen dat het polyamine  
zorgt voor een elastomeer segment in het uiteindelijk te  
25 bereiden polyamide terwijl de lactam polymerisatie voor  
het harde kristallijne segment in het polyamide zorg  
draagt. Elastomere segmenten dragen bij aan een  
glasovergangstemperatuur  $T_g$  van minder dan  $0^{\circ}\text{C}$ , bij  
voorkeur van minder dan  $-25^{\circ}\text{C}$ , zodra zij in het  
30 nylonblokcopolymeer zijn ingebouwd. De glasovergangs-  
temperatuur wordt hierbij bepaald met behulp van  
"differential scanning calorimetry" onder stikstof bij een  
scansnelheid van  $10-20^{\circ}\text{C}$  per minuut. De hoeveelheid aan  
elastomere segmenten in het nylon blokcopolymeer volgens  
35 de huidige werkwijze kan variëren tussen 10 en 90  
gewichtspcenten afhankelijk van de uiteindelijk gewenste  
eigenschappen.

Voorbeelden van geschikte polymere koolwaterstof  
polyamines zijn polybutadien diamine, polybutadien

polyamines en butadien-acrylonitril polyamines.  
Voorbeelden van geschikte polyether polyamines zijn  
5 poly(oxybutyleen)diamine, poly(oxyethyleen)diamine,  
poly(oxypropyleen)diamine, poly(oxypropyleen)triamine,  
poly(oxypropyleen)tetramine en combinaties daarvan zoals  
bijvoorbeeld blok copolymeren van poly(oxypropyleen) en  
poly(oxyethyleen) met minstens twee functionele  
10 aminegroepen. De met meeste voorkeur toegepaste polyether  
polyamines zijn poly(oxypropyleen)triamines met een  
gemiddeld moleculair gewicht van 2000-7000.

Bij de bereiding van het nylon of het  
nylonblokcopolymeer kan het wezenlijk zijn de  
15 polymerisatie uit te voeren in aanwezigheid van een of  
meer verbindingen die normaal in nylon of  
nylonblokcopolymeren toegepast worden, zoals vulstoffen,  
weekmakers, vlamdovers, stabilisatoren en versterkende  
vezels, zoals koolstofvezels of glasvezels. De onderhavige  
20 uitvinding wordt hierna toegelicht aan de hand van enkele  
voorbeelden.

#### Voorbeeld I

8.5 gram van een 20% natriumcaprolactamaat  
25 oplossing in caprolactam en 106.75 gram caprolactam werden  
in een erlenmeyer gebracht en in een oliebad verwarmd tot  
135°C. In een tweede erlenmeyer werd 2.2 gram van een  
cyclisch polyisocynaat trimeer tezamen met 106.75 gram  
caprolactam eveneens verwarmd tot 135°C. Na mengen van  
30 bovenstaande oplossingen werd het reactive mengsel snel  
overgebracht in een op 150°C verwarmde platen matrijs. Na  
10 minuten werd de matrijs geopend. Het verkregen hoog  
moleculair nylon 6 had in droge toestand een E-modulus van  
3200 MPa en een Izod kerfslagwaarde van 3.58 kJ/m<sup>2</sup>.

35

#### Voorbeeld II

8.5 gram van een 20% natriumcaprolactamaat  
oplossing in caprolactam en 106.75 gram caprolactam werden  
in een erlenmeyer gebracht en in een oliebad verwarmd tot

135°C. 3.15 gram van een 70% oplossing van cyclische  
polyisocyaanat trimeer n-methylpyrrolidon werd tezamen met  
5 106.75 gram caprolactam in een tweede erlenmeyer eveneens  
verwarmd tot 135°C. Na mengen van beide oplossingen werd  
het mengsel snel in een op 150°C verwarmde platen matrijs  
gegoten. Na 10 minuten werd de matrijs geopend.  
Het verkregen produkt had in droge toestand een E-modulus  
10 van 3145 MPa en een Izod kerfslagwaarde van 3.45 kJ/m<sup>2</sup>.

C O N C L U S I E S

- 5 1. Werkwijze voor de bereiding van polyamiden door  
geactiveerde anionische polymerisatie van lactamen in  
aanwezigheid van katalysatoren en aktivatoren en  
eventueel verdere copolymeriseerbare componenten, met  
het kenmerk, dat cyclische trimeren van  
10 polyisocyanaten als aktivatoren worden toegepast.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat  
het cyclisch trimeer van 1,6-hexaandiisocyanaat als  
aktivator wordt toegepast.
3. Werkwijze volgens een der conclusies 1 of 2, met het  
15 kenmerk, dat natriumlactamaat als katalysator wordt  
toegepast.
4. Werkwijze volgens een der conclusies 1-3, met het  
kenmerk, dat als lactam caprolactam wordt toegepast.
5. Werkwijze voor de bereiding van polyamiden zoals in  
20 hoofdzaak beschreven in de beschrijving en de  
voorbeelden.
6. Voorwerpen vervaardigd met een polyamide verkregen  
volgens de werkwijze van een der voorgaande  
conclusies.

SAMENWERKINGSVERDRAG INZAKE OCTROOIEN

Verslag betreffende het onderzoek van het internationale type  
opgesteld krachtens artikel 21 § 9 van de Belgische wet op de  
uitvindingsoctrooien van 28 maart 1984

IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE		KENMERK VAN DE AANVRAGER OF GEMACHTIGDE	
		7723BE	
Belgische nationale aanvraag nr.		Datum van indiening	
9300187		1 maart 1993	
		Ingeroepen voorrangsdatum	
Aanvrager (Naam)			
DSM N.V.			
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type		Door de Instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr.	
2 juni 1993		SN 21795 BE	
<b>I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP</b> (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)			
Volgens de internationale octrooiclassificatie (CIB) of terzelfdertijd volgens de nationale classificatie en de CIB			
Int. Cl. <sup>5</sup> : C 08 G 69/18			
<b>II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK</b>			
Onderzochte minimum documentatie			
Classificatiesysteem		Classificatiesymbolen	
Int. Cl. <sup>5</sup>		C 08 G	
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen			
III. <input type="checkbox"/> MEN IS VAN OORDEEL DAT BEPAALDE CONCLUSIES NIET HET ONDERWERP KONDEN UITMAKEN VAN EEN ONDERZOEK (Opmerkingen op aanvullingsblad)			
IV. <input type="checkbox"/> GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING EN/OF VASTSTELLING BETREFFENDE DE OMVANG VAN HET ONDERZOEK (Opmerkingen op aanvullingsblad)			

V. VAN BELANG ZIJNDE LITERATUUR		
° Categorie	Vermelding van literatuur met aanduiding, voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde tekstgedeelten of tekeningen.	Van belang voor conclusie(s) Nr.
	<p>Geen bezwarende literatuur gevonden</p> <p>-----</p>	
<p>° Categorie van de vermelde literatuur</p> <p>A : achtergrond van de stand van de techniek</p> <p>E : eerdere octrooiaanvraag</p> <p>L : om andere redenen vermelde literatuur</p> <p>O : verwijzend naar niet op schrift gestelde stand van de techniek</p> <p>P : literatuur gepubliceerd tussen voorrrangs en indieningsdatum</p> <p>T : niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding</p> <p>X : op zichzelf van bijzonder belang</p> <p>Y : van bijzonder belang in samenhang met andere literatuur</p> <p>&amp; : lid van dezelfde octroofamilie</p>		
VI. VERKLARING		
1	Datum waarop het onderzoek van internationaal type werd voltooid	Verzenddatum van het rapport van het onderzoek van internationaal type
	06 OCTOBER 1993	
	EUROPEES OCTROOIBUREAU	Ondertekening door de bevoegde ambtenaar
		LEROY ALAIN