



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 29 768 T2 2006.03.09**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 023 358 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 29 768.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/CA98/00907**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 944 935.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/018144**

(86) PCT-Anmeldetag: **24.09.1998**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **15.04.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.08.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **13.04.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **09.03.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08G 69/26 (2006.01)**
C08G 69/30 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

60770 P 02.10.1997 US

(74) Vertreter:

Abitz & Partner, 81679 München

(73) Patentinhaber:

**E.I. du Pont de Nemours and Company,
Wilmington, Del., US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, NL

(72) Erfinder:

NG, Howard, Kingston, CA

(54) Bezeichnung: **TEILAROMATISCHE POLYAMIDE UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung von teilaromatischen Polyamiden. Speziell betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines teilaromatischen Polyamids aus einem aliphatischen Diamin und dem Dialkylester einer aromatischen Dicarbonsäure.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Teilaromatische Polyamide bestehen aus aromatischen Dicarbonsäure- und aliphatischen Diamin-Monomereinheiten. Solche Polyamide zeichnen sich im allgemeinen durch hohe Schmelzpunkte, hohe Glasübergangstemperaturen, geringe Feuchtigkeitsabsorption und, anders als aliphatische Polyamide, wie z.B. Nylon 6 und Nylon 66, gute Formbeständigkeit unter feuchten Bedingungen aus. Die Kombination aus Hochtemperatur- und Formbeständigkeit machen teilaromatische Polyamide besonders geeignet zur Verwendung in der Elektronik, technischen Kunststoffen, Folien und Fasern.

[0003] Unglücklicherweise ist jedoch die Mehrzahl der teilaromatischen Polyamide schwer durch das herkömmliche Schmelz-Polykondensationsverfahren, das bei der Herstellung von aliphatischen Polyamiden erfolgreich angewandt wird, herzustellen. Diese Verfahren umfassen im allgemeinen das Vermischen einer Dicarbonsäure und eines Diamins, um ein Salz in wäßriger Lösung zu bilden. Das Salz wird auf eine Temperatur erwärmt, die höher ist als der Schmelzpunkt des gebildeten Polyamids, die jedoch nicht zu einer übermäßigen thermischen Zersetzung des erwünschten Polyamids führt. Das US-Patent Nr. 5 502 155 von Ng, ausgegeben am 26. März 1996, beschreibt jedoch ein solches Verfahren zur Herstellung von teilaromatischen Polyamiden. Das Verfahren umfaßt das Erhitzen einer Mischung aus einer aromatischen Dicarbonsäure und einem aliphatischen Diamin auf eine Temperatur von wenigstens 270°C bei einem Druck von wenigstens 1,2 MPa in Gegenwart einer Monocarbonsäure, wie z.B. Ameisensäure. Wasser wird schrittweise während des Erhitzens zugegeben. Dieses Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung von Polyamiden aus 2,6-Naphthalindicarbonsäure und kann nicht allgemein auf alle teilaromatischen Polyamide angewandt werden.

[0004] Teilaromatische Polyamide zeichnen sich durch Schmelzpunkte von wenigstens etwa 275°C und in manchen Fällen Schmelzpunkte von über 300°C aus. Solche hohen Schmelzpunkte führen im allgemeinen zu einer beträchtlichen thermischen Zersetzung während der Synthese des erwünschten Polyamids. Darüber hinaus konkurrieren verzweigungsbildende Nebenreaktionen mit der Polymerisationsreaktion bei den hohen Temperaturen, die erforderlich sind, um das teilaromatische Polyamid in der Form einer Schmelze zu halten. Diese Nebenreaktionen führen zu einem bedeutenden Viskositätsaufbau in der Schmelze, wenn das Molekulargewicht des Polyamids zunimmt. Die viskose Schmelze schließt gasförmiges Kondensat innerhalb des polymeren Moleküls ein. Dies führt zur Bildung von Hohlräumen in dem Polymer, die eine nachfolgende Verarbeitung des Polyamids erschweren.

[0005] Es wurden Verfahren entwickelt, die einige der mit der Herstellung von teilaromatischen Polyamiden verbundenen Probleme durch herkömmliche Mittel lösen. Zum Beispiel beschreiben Wittbecker und Morgan (Journal of Polymer Science, 40: 280 (1959)) ein Grenzflächenpolykondensationsverfahren, bei dem ein Säurechlorid, wie z.B. ein Dicarbonsäurechlorid, mit einer Verbindung, die ein aktives Wasserstoffatom (-OH, -NH und -SH) enthält, nahe der Grenzfläche der zwei Phasen eines heterogenen flüssigen Systems, zum Beispiel Benzol in Wasser, umgesetzt wird. Yamazaki et al. (Journal of Polymer Science, 13: 1373–1380 (1975)) beschreiben ein Niedertemperaturverfahren zur Umsetzung der Phosphit- und Phosphonatsalze aromatischer Diamine und aliphatischer Dicarbonsäuren in einer Pyridinlösung in Gegenwart von Metallsalzen, wie z.B. LiCl oder Ca₂Cl. Diese beiden Verfahren sind jedoch für die praktische Verwendung im Industriemaßstab zu kostspielig, und nichtsdestoweniger wären sie schwer an kontinuierliche Abläufe anzupassen.

[0006] Das US-Patent 3 642 710 von Keen, das am 15. Februar 1972 ausgegeben wurde, beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polyamiden mit hohem Molekulargewicht, wie z.B. Polydodecamethylenterephthalamid, das ein teilaromatisches Polyamid ist, bei einer verringerten Temperatur. Speziell wird der Reaktant, Dodecamethylendiammoniumterephthalat, in Gegenwart eines Viskositätsstabilisierungsmittels, einem Reagenz, das in der Lage ist, das Molekulargewicht des Polyamids zu steuern, wenn die Polymerisationsreaktion ein Gleichgewicht erlangt, auf eine Temperatur von etwa 255°–275°C erhitzt. Bei diesem Verfahren bleibt die Reaktionsmasse fest und kann anschließend zu Filamenten schmelzgesponnen werden.

[0007] Das US-Patent Nr. 3 917 561 von Chapman und Pickett, das am 4. November 1975 ausgegeben wurde, lehrt ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Polydodecamethylenterephthalamid, bei dem ein durch Kationenaustausch behandeltes Dodecamethylendiammoniumterephthalatsalz in Gegenwart eines sterisch

gehinderten Phenols, Benzolphosphinsäure, Kupferacetat in Kombination mit einem Alkalimetallhalogenid oder einer Mischung aus irgendeinem dieser Additive schmelzpolymerisiert wird. Bei diesem Verfahren kooperieren die Additive mit dem durch Kationenaustausch behandelten Salz, so daß ein schmelzstables Polyamid erhalten wird. Diese beiden Verfahren und das oben beschriebene Verfahren von Keen umfassen den unerwünschten Schritt der Bildung eines Salzes aus den Disäure- und Diamin-Reaktanden und die Verwendung spezieller Additive, wie z.B. Stabilisatoren. Bei dem Verfahren von Chapman und Pickett ist ferner der teure Schritt der Salzreinigung durch Ionenaustausch notwendig.

[0008] Verfahren zur Herstellung von Polyamiden mit hohem Molekulargewicht bei niedrigen Temperaturen wurden ebenfalls entwickelt. Hierzu beschreibt das US-Patent Nr. 4 131 712 von Sprauer, das am 26. Dezember 1978 ausgegeben wurde, ein Verfahren, bei dem eine dicarbonsäurereiche (disäurereiche) Komponente und eine diaminreiche Komponente unter Erwärmung in Abwesenheit von Wasser kombiniert werden, um ein Polyamid zu bilden. Die disäurereiche- und die diaminreiche Komponente haben jeweils Schmelzpunkte, die im Vergleich zu den reinen Disäure- und Diamin-Verbindungen erniedrigt sind, so daß vorteilhaftweise die Polymerisation bei einer niedrigeren Temperatur durchgeführt werden kann und dabei die thermische Zersetzung minimiert wird. Ein solches Verfahren kann aus mehreren Gründen nicht zur Herstellung von teilaromatischen Polyamiden verwendet werden. Von vornherein haben die zur Synthese von teilaromatischen Polyamiden verwendeten aromatischen Dicarbonsäurereaktanden einen extrem hohen Schmelzpunkt, und sie können oft nicht geschmolzen werden, ohne selbst thermisch zersetzt zu werden. Darüber hinaus sind diese Reaktandenmischungen unter wasserfreien Bedingungen, Bedingungen, die für das Sprauer-Verfahren essentiell sind, nicht stabil.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0009] Es wurde nun festgestellt, daß teilaromatische Polyamide durch Kombination einer aromatischen Dicarbonsäurekomponente, bei der wenigstens ein Teil in Form eines alkylierten Esters vorliegt, mit einer Diaminkomponente in Gegenwart von Wasser hergestellt werden können. Die Veresterung der Dicarbonsäure erniedrigt vorteilhaft deren Schmelzpunkt auf eine Temperatur, die das Schmelzen der Säure ermöglicht und ihre thermische Zersetzung verhindert oder wenigstens minimiert. Das Vermischen der Dicarbonsäurekomponente und der Diaminkomponente in Form einer Schmelze wird dadurch erleichtert. Darüber hinaus enthält das durch diese Reaktanden gebildete teilaromatische Polyamid die Alkylseitenketten, und diese Seitenketten dienen ebenfalls der Erniedrigung des Polyamid-Schmelzpunktes, so daß ein Polyamid erhalten wird, das leichter verarbeitbar ist als das entsprechende Polyamid, dem solche Alkylseitenketten fehlen.

[0010] Demgemäß stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Verfügung zur Herstellung eines teilaromatischen, N-Alkyl-Seitenketten enthaltenden Polyamids aus wenigstens einer aromatischen Dicarbonsäurekomponente und wenigstens einer aliphatischen Diaminkomponente, die ein Diamin mit 6–12 Kohlenstoffatomen umfaßt, wobei 20–100 Gew.-% der Dicarbonsäure in der genannten Säurekomponente in Form eines alkylierten Esters vorliegen, wobei die genannte wenigstens eine aromatische Dicarbonsäurekomponente zu einem Säureoligomer ausgebildet wird oder wenigstens eine aliphatische Diaminkomponente zu einem Diaminoligomer ausgebildet wird, wobei das Verfahren die Schritte umfaßt:

- (a) Vermischen von stöchiometrischen Mengen der Säurekomponente mit der Diaminkomponente in Gegenwart von Wasser, wobei wenigstens ein Teil der Säurekomponente in Form eines alkylierten Esters vorliegt,
- (b) Erwärmen der Mischung auf eine Temperatur, die niedriger als der Schmelzpunkt des teilaromatischen Polyamids, jedoch höher als der Schmelzpunkt des Säureoligomers oder des Diaminoligomers ist, wobei sie bei dieser Temperatur eine Schmelze bildet, während flüchtige Bestandteile daraus freigesetzt werden,
- (c) weiteres Erwärmen der Mischung auf eine Temperatur, bei der eine ausreichende Menge Wasser entfernt wird, um das Säureoligomer oder das Diaminoligomer zu bilden,
- (d) Zugabe ausreichender Mengen eines aliphatischen Diamins mit 6–12 Kohlenstoffatomen oder einer aromatischen Dicarbonsäure, wovon wenigstens ein Teil in Form eines alkylierten Esters vorliegt, so daß die Gesamtmenge an der Säurekomponente und der Diaminkomponente in der Mischung von Schritt (c) etwa stöchiometrisch sind,
- (e) Erwärmen der Mischung von Schritt (d) auf eine Temperatur, bei der sie eine Schmelze bildet, während flüchtige Bestandteile daraus freigesetzt werden, und
- (f) weiteres Erwärmen der Mischung auf eine Temperatur über dem Schmelzpunkt des stöchiometrisch ausgeglichenen teilaromatischen Polyamids, um das Polyamid zu bilden.

[0011] Bei einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung stellt das Verfahren der Erfindung ein teilaromatisches Polyamid zur Verfügung, das aus wenigstens einer aromatischen Dicarbonsäurekomponente und

wenigstens einer aliphatischen Diaminkomponente gebildet ist, wobei 20–100 Gew.-% der Dicarbonsäure der genannten Säurekomponente in Form eines alkylierten Esters vorliegen und die genannte Diaminkomponente ein Diamin mit 6–12 Kohlenstoffatomen umfaßt, wobei das genannte Polyamid 1–100%, auf Mol bezogen, N-alkylierte Amid- und Amingruppen umfaßt.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0012] Ein neues Verfahren zur Herstellung von teilaromatischen Polyamiden wird zur Verfügung gestellt, bei dem eine aromatische Dicarbonsäurekomponente, die zu 20–100 Gew.-% einen alkylierten Ester der aromatischen Dicarbonsäure umfaßt, mit einer Diaminkomponente, die ein Diamin mit 6–12 Kohlenstoffatomen umfaßt, kombiniert wird.

[0013] Die zur Verwendung bei dem vorliegenden Verfahren geeignete aromatische Dicarbonsäurekomponente kann ausgewählt sein aus der Gruppe, bestehend aus einer aromatischen Dicarbonsäure, wovon wenigstens ein Teil in Form eines alkylierten Esters vorliegt, und einem Dicarbonsäureoligomer, das eine nichtstöchiometrische Menge einer aromatischen Dicarbonsäure, wovon wenigstens ein Teil in Form eines alkylierten Esters vorliegt, und ein aliphatisches Diamin mit 6–12 Kohlenstoffatomen umfaßt, wobei der Rest des Säureoligomers die Dicarbonsäure umfaßt.

[0014] Geeignete aromatische Dicarbonsäuren zur Verwendung als die Dicarbonsäurekomponente bei dem vorliegenden Verfahren sind u.a. Terephthalsäure, Isophthalsäure und Naphthalindicarbonsäuren. Mischungen aus diesen Säuren können ebenfalls verwendet werden. Gemäß der vorliegenden Erfindung muß wenigstens ein Teil der Dicarbonsäure in Form eines alkylierten Esters vorliegen. Hierfür liegen vorzugsweise wenigstens 20 Gew.-% der Säure in Form eines alkylierten Esters vor. Besonders bevorzugt liegen wenigstens 40–75 Gew.-% der Säure in Form eines alkylierten Esters vor, und ganz besonders bevorzugt liegen im wesentlichen 100 Gew.-% der Säure in Form eines alkylierten Esters vor.

[0015] Die Alkylierung der Dicarbonsäure zur Bildung eines alkylierten Esters wird durch im Stand der Technik gut bekannte Verfahren durchgeführt, zum Beispiel durch Veresterung einer Säure durch einen Alkohol, wie es in "Advanced Organic Chemistry Reactions, Mechanisms and Structures" (J. March, McGraw Hill, 1968, S. 320) beschrieben ist. Die Dicarbonsäure kann mit Gruppen alkyliert werden, die 1–4 Kohlenstoffatome enthalten. Vorzugsweise wird die Dicarbonsäure mit Gruppen alkyliert, die 1–2 Kohlenstoffatome enthalten, d.h. Methyl- und Ethylgruppen. Ein besonders bevorzugter alkylierter Ester gemäß der vorliegenden Erfindung ist ein dialkylierter Ester einer Dicarbonsäure.

[0016] Die Verwendung der aromatischen Dicarbonsäure, entweder teilweise oder vollständig in Form eines alkylierten Esters, bei dem vorliegenden Verfahren, bringt eine Reihe von Vorteilen mit sich, die bei den Verfahren des Stands der Technik zur Herstellung von teilaromatischen Polyamiden nicht zur Verfügung stehen. Von vornherein ist der Schmelzpunkt der aromatischen Dicarbonsäuren in Form eines alkylierten Esters wesentlich niedriger als der Schmelzpunkt der Dicarbonsäure selbst. Die deutlichen Unterschiede beim Schmelzpunkt zwischen einer aromatischen Dicarbonsäure und ihrem alkylierten Ester können anhand von Terephthalsäure und dem dialkylierten Ester, Dimethylterephthalat, veranschaulicht werden. Der Schmelzpunkt von Terephthalsäure ist höher als 400°C, wohingegen der Schmelzpunkt von Dimethylterephthalat etwa 140°C beträgt. In manchen Fällen sind die Schmelzpunkte von aromatischen Dicarbonsäuren so hoch, daß die Säure vor dem Erreichen des Schmelzpunktes thermisch zersetzt wird. Daher dient die Gegenwart der Säure in Form ihres alkylierten Esters vorteilhafterweise zur Erniedrigung des Gesamtschmelzpunkts der Säure. Die Erniedrigung des Dicarbonsäureschmelzpunktes ist von Nutzen, da sie die Zeitdauer verringert, die die Reaktanden erhöhten Temperaturen ausgesetzt sind, zum Beispiel Temperaturen, die den Schmelzpunkt der erwünschten teilaromatischen Polyamide übersteigen und die typischerweise im Bereich von 260–320°C liegen, die Temperatur, bei der der letzte Schritt bei dem vorliegenden Verfahren durchgeführt wird. Diese geringere Anwendung erhöhter Temperaturen ist zur Minimierung der thermischen Zersetzung der Reaktanden und des Produkts während des Verfahrens wichtig. Sie spielt auch eine wichtige Rolle bei der Minimierung von verweigungsgebildenden Nebenreaktionen, die zur Bildung von Hohlräumen in dem Polyamid führen, welche die nachfolgende Verarbeitung des Polyamids erschweren. Ein weiterer Vorteil der Verwendung des alkylierten Esters von Dicarbonsäuren bei dem Verfahren zur Herstellung der teilaromatischen Polyamide ist, daß die aliphatischen Diaminreaktanden in geschmolzenem aromatischem alkyliertem Ester eine gute Löslichkeit besitzen.

[0017] Oligomere, die sich zur Verwendung als die Dicarbonsäurekomponente bei dem vorliegenden Verfahren eignen, werden aus einer geeigneten aromatischen Dicarbonsäure, wie sie oben genannt ist, wovon wenigstens ein Teil in Form eines alkylierten Esters vorliegt, und einem aliphatischen Diamin, das entweder linear

oder verzweigt ist und 6–12 Kohlenstoffatome besitzt, gebildet. Hierfür umfassen geeignete lineare Diamine u.a. Hexamethylendiamin, Heptamethylendiamin, Octamethylendiamin, Nonamethylendiamin, Decamethylendiamin, Undecamethylendiamin und Dodecamethylendiamin, wohingegen geeignete verzweigte Diamine 2-Methylpentamethylendiamin, 3-Methylpentamethylendiamin, n-Methyl-1,6-hexamethylendiamin, wobei n 2 oder 3 ist, n-Methyl-1,7-heptamethylendiamin, wobei n 2, 3 oder 4 ist, n-Methyl-1,8-octamethylendiamin, wobei n 2, 3 oder 4 ist, und n-Methyl-1,12-dodecamethylendiamin, wobei n 2, 3, 4, 5 oder 6 ist, sind. Mischungen aus geeigneten Diaminen eignen sich ebenfalls zur Verwendung bei der Herstellung des Säureoligomers.

[0018] Das Säureoligomer wird durch Kombination einer nichtstöchiometrischen Menge der Dicarbonsäure, wovon wenigstens ein Teil, bis zu 100%, in Form eines alkylierten Esters vorliegt, mit einem geeigneten Diamin hergestellt, so daß das Oligomer überschüssige Dicarbonsäure sowohl in Form der Säure als auch des alkylierten Esters enthält. Das Oligomer kann durch gemeinsames Schmelzen der Dicarbonsäure und des Diamins gebildet werden. Alternativ kann das Oligomer durch physikalisches Vermischen der Säure und des Diamins hergestellt werden. Als weitere Alternative kann das Oligomer durch Vermischen der Säure und des Diamins in einer wäßrigen Lösung, um ein Salz zu bilden, hergestellt werden. Ungeachtet des zur Herstellung des Oligomers verwendeten Verfahrens müssen die Reaktanden auf eine Temperatur erhitzt werden, die höher ist als der Schmelzpunkt des Oligomers, jedoch niedriger als der Schmelzpunkt des Polyamids, für dessen Herstellung das Oligomer verwendet wird. Während des Erwärmens wird von der Reaktion Wasser freigesetzt und aus dem Verfahren abgeführt. Nachdem ein bedeutender Teil des Wassers aus der Reaktionsmischung entfernt worden ist, ist das Verfahren zur Herstellung des Oligomers beendet.

[0019] Die zur Verwendung bei dem vorliegenden Verfahren geeignete Diaminkomponente kann ausgewählt sein aus der Gruppe, umfassend ein aliphatisches Diamin mit 6–12 Kohlenstoffatomen, wie z.B. die oben erwähnten aliphatischen Diamine, und ein Diaminoligomer, das eine nichtstöchiometrische Menge des Diamins und eine aromatische Dicarbonsäure, wovon wenigstens ein Teil in Form eines alkylierten Esters vorliegt, umfaßt, und wobei der Rest des Diaminoligomers aus Diamin besteht. Das Diaminoligomer kann durch Verwendung von Verfahren hergestellt werden, die ähnlich den Verfahren sind, die zur Herstellung des oben genannten Säureoligomers verwendet wurden.

[0020] Die Säure- und Diaminoligomerkomponenten sind relativ niedrig schmelzende Komponenten, wenn sie in einer monomeren Form vorliegen. Zum Beispiel hat das durch Vermischen des Dialkylesters Dimethylterephthalat mit Decamethylendiamin gebildete Oligomer einen Schmelzpunkt im Bereich von etwa 110°C bis etwa 140°C für den Bereich an Oligomerzusammensetzungen, die durch Vermischen verschiedener Anteile an Dialkylester und Diamin gebildet werden. Der Schmelzpunkt des durch Vermischen von Dimethylterephthalat und einem Diamin, das eine Mischung (1:1) aus Hexamethylendiamin und 2-Methylpentamethylendiamin ist, gebildeten Oligomers reicht von etwa 25°C bis etwa 140°C für den Bereich an Oligomerzusammensetzungen, die gebildet werden können.

[0021] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung umfaßt das Vermischen der Dicarbonsäurekomponente mit der Diaminkomponente in Gegenwart von Wasser. Die Menge einer jeden zu der Mischung hinzugegebenen Komponente ist vorzugsweise eine im wesentlichen stöchiometrische Menge, wobei die Gesamtmenge einer jeden Komponente in der Reaktandenmischung, je nachdem ob gebunden oder frei, berücksichtigt wird. Speziell können die Säure- und Diaminoligomere sowohl gebundene(s) als auch freie(s) Dicarbonsäure und Diamin enthalten, und dies sollte berücksichtigt werden. Wie der Fachmann erkennen wird, werden äquimolare Mengen von Dicarbonsäure und Diamin wünschenswerterweise ein Polyamid mit dem höchsten Molekulargewicht ergeben. Es kann Fälle geben, bei denen stöchiometrische Mengen der Komponenten nicht erwünscht sind. Um zum Beispiel ein Polyamid mit besonderen Einfärbeeigenschaften zur Verfügung zu stellen, kann es geeignet sein, einen kleinen Überschuß an Dicarbonsäure oder Diamin zu verwenden, um ein Polyamid mit einem Überschuß an Säure- oder Diaminenden zu erzeugen.

[0022] Die in der Mischung benötigte Wassermenge ist eine Menge, die ausreicht, um die Reaktion in einem stabilen Zustand zu halten. Hierfür sollte Wasser in einer Menge vorliegen, die ein Ausdampfen oder eine sofortige Verdampfung der Reaktanden sowie jegliche anderen instabilen Zustände, die in dem Reaktor auftreten können, verhindert oder wenigstens minimiert. Vorzugsweise beträgt die mit den Komponenten vermisste Wassermenge wenigstens 5 Gew.-% der Reaktionsmischung, besonders bevorzugt wenigstens 10 Gew.-% der Reaktionsmischung und ganz besonders bevorzugt wenigstens 20 Gew.-% der Reaktionsmischung.

[0023] Das vorliegende Verfahren kann gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt werden, um die Reaktionszeit zu verkürzen. Geeignete Katalysatoren sind u.a. phosphorhaltige Verbindungen, wie z.B. Phosphinsäure und/oder deren Natrium- oder Kaliumsalze, Hypophosphorsäure, Natriumhypophosphit,

Phosphorsäure und dergleichen. Hierfür wäre eine geeignete Katalysatormenge, die zu der Reaktionsmischung hinzugegeben werden kann, etwa 0,05–2 Gew.-%. Eine bevorzugte Katalysatormenge für die Zugabe zu der Mischung läge im Bereich von etwa 0,10–0,20 Gew.-%.

[0024] Nach dem Vermischen werden die Reaktanden im allgemeinen in einem Reaktor des Typs, der typischerweise bei der Polymerisation von Polyamiden verwendet wird, zum Beispiel in einem Edelstahl-Autoklaven, auf kontrollierte Weise auf eine Temperatur erhitzt, bei der die Mischung eine Schmelze bildet. Die Temperatur wird natürlich von den Eigenschaften der verwendeten Reaktanden abhängen, vorzugsweise wird sie jedoch eine Temperatur sein, bei der die Probleme der thermischen Zersetzung und der Bildung von Seitenverzweigungen minimal sind, wie es oben erwähnt wurde. Flüchtige Bestandteile und insbesondere nichtessentielle flüchtige Bestandteile werden aus dem Reaktor abgeführt, wobei stabile Reaktionsbedingungen aufrechterhalten werden.

[0025] Sobald eine beträchtliche Menge der flüchtigen Bestandteile abgeführt worden ist, wird die Mischung weiter auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunkts des gebildeten Polyamids erhitzt, so daß ein Polyamid mit einer erwünschten inhärenten Viskosität, z.B. im Bereich von etwa 0,4–1,5 dL/g und vorzugsweise im Bereich von etwa 0,6–1,0 dL/g, erhalten wird. Wiederum wird die Temperatur je nach dem gebildeten Polyamid variieren, im allgemeinen wird sie jedoch im Bereich von 260°–320°C liegen. Die Temperatur wird eine ausreichend lange Zeit beibehalten, um die Polymerisation der Komponenten im wesentlichen zu Ende zu bringen. Mit fortschreitender Reaktion muß die Temperatur eventuell erhöht werden, um ein Abscheiden von Feststoffen zu verhindern. Diese Temperaturerhöhung wird variieren, im allgemeinen wird sie jedoch im Bereich von etwa 10–50°C und vorzugsweise im Bereich von etwa 20–30°C über der letztlichen Schmelztemperatur des gebildeten Polyamids liegen.

[0026] Die Mischung kann unter Druck erhitzt oder bei Atmosphärendruck erhitzt werden. Das Verfahren wird vorzugsweise unter Druck durchgeführt, vorzugsweise bei einem Druck zwischen etwa 1 MPa und 2 MPa, besonders bevorzugt bei einem Druck von wenigstens etwa 1,3 MPa (1300 kPa) und ganz besonders bevorzugt bei einem Druck von wenigstens etwa 1,7 MPa (1700 kPa). Der Druck kann während des gesamten Verfahrens konstant gehalten werden, oder alternativ kann der Druck verringert werden, sobald die erhöhte Polymerisationstemperatur erreicht ist, so daß das Polyamid einem "Vakuum-Abschluß"-Schritt unterworfen wird, bei dem der Druck im Reaktor beim Anlegen von Vakuum auf weniger als Atmosphärendruck verringert wird, vorzugsweise um etwa 50–60 kPa. Dieser Schritt dient der Erhöhung des Molekulargewichts des resultierenden Polyamids. Während der Druckverringerung sollte der Druck auf eine Weise verringert werden, die ein übermäßiges Aufschäumen der Reaktionsmischung in dem Reaktor minimiert oder verhindert. Hierfür werden vorzugsweise Antischaummittel zugegeben, die Polyether, wie z.B. Carbowax™, umfassen, um die Schaummenge zu verringern.

[0027] Bei einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein teilaromatisches Polyamid zur Verfügung gestellt, das aus wenigstens einer aromatischen Dicarbonsäurekomponente und wenigstens einer aliphatischen Diaminkomponente, die ein Diamin mit 6–12 Kohlenstoffatome umfaßt, gebildet ist, wobei 20–100 Gew.-% der Dicarbonsäure der genannten Säurekomponente in Form eines alkylierten Esters vorliegen und das Polyamid 1–100%, vorzugsweise wenigstens etwa 15%, besonders bevorzugt wenigstens etwa 20% und ganz besonders bevorzugt wenigstens etwa 50%, auf Mol bezogen, N-alkylierte Amid- oder Amingruppen umfaßt.

[0028] Die Polyamide der vorliegenden Erfindung können amorphe oder teilkristalline Polyamide mit einer Schmelzwärme, gemessen durch Differentialscanninkalorimetrie (DSC), von mehr als 17 J/g sein. Die vorliegenden Polyamide haben vorzugsweise eine inhärente Viskosität im Bereich von etwa 0,4–1,5 dL/g und speziell im Bereich von etwa 0,6–1,0 dL/g. Die Polymere haben im allgemeinen Schmelzpunkte von über 260°C, vorzugsweise im Bereich von etwa 280–320°C und besonders bevorzugt im Bereich von etwa 290–310°C. Vorzugsweise ist der Schmelzpunkt eines alkylierten Polyamids, das gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellt wurde, im allgemeinen um wenigstens 5°C niedriger als der Schmelzpunkt des entsprechenden nichtalkylierten Polyamids.

[0029] Die Polyamide können zur Herstellung von Produkten unter Verwendung von Schmelzverarbeitungsverfahren verwendet werden, insbesondere von Produkten, die zur Verwendung bei erhöhten Temperaturen gedacht sind, oder von Produkten, bei denen die Beibehaltung der Eigenschaften bei erhöhten Temperaturen erforderlich ist. Zum Beispiel können die Polyamide durch Spritzgießverfahren zu Gegenständen wie zum Beispiel Ventile, Tanks, Behälter, Dichtungen und dergleichen, Teile für Endanwendungen in Kraftfahrzeugen, speziell solche, die eine Temperaturbeständigkeit bis 260°C oder mehr erfordern, und Gegenständen, bei de-

nen die Beibehaltung mechanischer Eigenschaften unter dem Einfluß von Wärme, Feuchtigkeit, Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, einschließlich sogenannter Gasohole, und dergleichen wichtig sind, wie zum Beispiel Retortenbehälter, geformt werden. Alternativ können die Polymere zu Fasern gesponnen werden, die vorzugsweise eine Zugfestigkeit von wenigstens 1,5 g/Denier und einen Modul von wenigstens 30 g/Denier besitzen, zur Verwendung als Näh- oder Industriegarn, bei dem eine geringe Schrumpfung und Dehnung wichtig sind und/oder die Beibehaltung der Eigenschaften unter dem Einfluß von Feuchtigkeit, Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und dergleichen wichtig ist. Die Polyamide können auch zu Filmen oder Folien mit Endanwendungen zum Beispiel bei elektronischen gedruckten Schaltungen, Industrie-Verpackungsfolien, elektrisch isolierenden Filmen und Beschichtungssubstraten geformt werden. Die Sperreigenschaften der vorliegenden Polyamide für Wasser und Sauerstoff sind weitere Eigenschaften, die weitere Endanwendungen bestimmen können.

[0030] Spezielle Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind in den nachstehenden Beispielen veranschaulicht, die nicht als Einschränkung aufgefaßt werden sollen.

Beispiel 1 – Herstellung von Polydecamethylenterephthalamid und Polydodecamethylenterephthalamid

[0031] Dieses Beispiel veranschaulicht die Synthese von teilaromatischen Polyamiden, nämlich Polydecamethylenterephthalamid (10T) und Polydodecamethylenterephthalamid (12T), durch Anwendung des bekannten Niedertemperatur-Lösungspolymerisationsverfahrens, das von N. Yamazaki et al. in J. Poly. Sci., 13, 1373–1380 (1975), beschrieben wurde. Dieses Beispiel bildet die Grundlage für den Vergleich von bekannten Verfahren mit dem Verfahren der vorliegenden Erfindung.

[0032] Eine Mischung aus Terephthalsäure (TPA) (8,31 g, 50 mmol), Decamethylendiamin (DMD) (8,6 g, 50 mmol) und Triphenylphosphit (31,0 g, 100 mmol) wurde 2 Stunden lang in einem gemischten Lösungsmittel aus N-Methylpyrrolidon (NMP) (500 ml) und Pyridin (100 ml), das Calciumchlorid (30 g, 21 Gew.-%) und Lithiumchlorid (10 g, 7 Gew.-%) enthielt, unter Rühren unter Stickstoff auf 100°C erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung in Methanol (4 l) gegossen und das ausgefallene Polymer durch Filtration abgetrennt, zu einem Pulver gemahlen, gut mit Methanol gewaschen und unter Vakuum getrocknet.

[0033] Das erhaltene Polymer wurde durch NMR-Analyse als Poly(decamethylenterephthalamid), 10T, identifiziert. Sein Schmelzpunkt betrug 310,6°C und es hatte eine inhärente Viskosität (IV) von 0,14 dL/g. Die inhärente Viskosität wurde in m-Kresol bei 25°C bei einer Polymerkonzentration von 0,005 g/ml gemäß dem Verfahren ASTM D 2857-87 gemessen. Das Polymer hatte eine nicht ganz weiße Farbe.

[0034] Poly(dodecamethylenterephthalamid), 12T, wurde durch das gleiche Verfahren hergestellt, wobei Dodecamethylendiamin (DDMD) anstelle von DMD verwendet wurde.

[0035] Das resultierende Polymer wurde durch NMR identifiziert. Es hatte einen Schmelzpunkt von 296,6°C und eine IV von 0,20. Es hatte ebenfalls eine nicht ganz weiße Farbe.

[0036] Beide Polymere (10T und 12T) zeigten Polymorphie mit metastabilen Schmelzübergängen bei Temperaturen unterhalb der Hauptschmelzpunkte von 291,4°C bzw. 269,4°C für 10T bzw. 12T. Nachdem das 10T und das 12T 24 Stunden lang unter Stickstoff bei 250°C gebrannt wurden, wurde keine hochschmelzende Fraktion bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes mehr beobachtet. Nach dem Brennen verschwand der metastabile Peak im DSC-Scan des 12T, und es wurde ein scharfer Schmelzpunkt bei 293,6°C beobachtet. Das Brennen hatte eine weniger deutliche Auswirkung auf 10T. Beide Polymere weisen Glasübergänge im Temperaturbereich von 100–120°C auf, was mit dem für 12T angegebenen Literaturwert übereinstimmt.

Beispiel II – Herstellung von Polydodecamethylenterephthalamid in Abwesenheit von Wasser

[0037] Dieses Beispiel veranschaulicht die Anwendung herkömmlicher Verfahren zur Synthese von aromatischen Polyamiden, wie z.B. 12T, aus dem Dimethylester von Terephthalsäure und einem aliphatischen Diamin in Abwesenheit von Wasser. Im Gegensatz zu dem Verfahren der vorliegenden Erfindung kann das Verfahren kein annehmbares Polymer erzeugen.

[0038] DDMD (200 g, 1 mol) und DMT (194,2 g, 1 mol) wurden vorvermischt und gründlich vermengt. Die Reaktionsmischung wurde in den 1-l-Glasreaktor gegeben und anschließend auf 126°C erwärmt, um eine homogene Schmelze zu bilden. Die Temperatur wurde langsam erhöht, und bei etwa 150°C schien die Reaktion "abzugehen", d.h. Ausdampfungen des Reaktanden traten auf, die den Kollektor zum Teil verstopften. Eine bedeutende Menge des Reaktanden ging verloren, insbesondere durch den Rühreradapterkopf. Dennoch wurde

die Reaktion zu Ende geführt. Das in dem Reaktor gebildete "Polymer" und die auf dem Adapterkopf und dem Kühler abgeschiedenen verdampften Feststoffe wurden zur Analyse isoliert.

[0039] Das Polymer war fest und hatte eine cremig gelbe Farbe. Das Polymer hatte eine IV von 0,45, und das DSC-Schmelzprofil war sehr breit mit schwach ausgeprägten Peaks bei 209,5 und 246,8°C. Das Polymer hatte etwa 357,31 Carbonsäureenden und etwa 0,45 Aminenden, eine extrem schlechte Ausgewogenheit von Carbonsäure- und Aminenden. Die Polymerausbeute betrug nur 56 Gew.-%. Das verdampfte Material, das sich am Adapterkopf niederschlug, wurde durch IR-Spektrometrie analysiert, und es erwies sich hauptsächlich als DMT und DDMD, den Ausgangsmonomeren, mit Spuren von Oligomeren.

[0040] Die Polymerisation wurde wiederholt, wobei die Reaktortemperatur genau überwacht wurde. Das Phänomen der Reaktanden-Ausdampfung zwischen 150–200°C wurde erneut beobachtet. Die Polymerausbeute aus dem Wiederholungsdurchgang betrug 64%. Die IV des Polymers betrug 0,32, und sein Schmelzprofil war erneut breit mit Schmelzpeaks bei 220 und 259,3°C. Das Polymer besaß etwa 460 Carbonsäureenden und etwa 25 Aminenden, was erneut eine extrem schlechte Ausgewogenheit der Enden zeigt.

[0041] Obwohl die stöchiometrische Mischung aus DMT und DDMD bei 126°C eine stabile gemeinsame Schmelze bildet, wird festgestellt, daß die Reaktionsmischung bei einer Temperatur von über 150°C instabil wird. Schwere Ausdampfungen der Reaktanden treten auf, welche die Reaktion stören. Produkte mit niedrigem Molekulargewicht und niedrigen Schmelzpunkten und einem breiten Schmelzprofil werden in geringer Ausbeute gebildet. Unter diesen Reaktionsbedingungen ist es schwierig, die Synthese so zu steuern, daß ein ausgewogenes geeignetes Polymer erhalten wird.

Beispiel III – Herstellung von Polydodecamethylenterephthalamid in Gegenwart von Wasser

[0042] Bei diesem Beispiel wird das Verfahren der vorliegenden Erfindung angewandt, um ein teilaromatisches Polyamid (12T) aus DMT und DDMD herzustellen. Dieses Beispiel ist analog zu Beispiel II, mit Ausnahme der Verwendung von Wasser in diesem Beispiel.

[0043] DDMD (152 g, 0,76 mol) und DMT (146 g, 0,75 mol) wurden mit 100 ml destilliertem Wasser (25,1 Gew.-%) vermischt. Die Mischung wurde in einem gerührten Glasreaktor gemäß dem in Beispiel II beschriebenen Verfahren polymerisiert. Die vollständige Auflösung der Aufschämmungsmischung fand bei etwa 82°C statt. Bei erhöhter Temperatur war die Reaktionsschmelze stabil, und das schwere Ausdampfen der Reaktanden fand nicht statt. Nach dem letzten Heizschritt (315°C) betrug die Ausbeute an gewonnenem Polymer 92,3%. Das Polymer besaß einen scharfen Schmelzpunkt bei 285,2°C. Die NMR-Analyse bestätigte die 12T-Struktur des Polymers.

[0044] Das 12T-Polymer wurde auch in einem 1-l-Autoklaven mit einem abschließenden Vakiumschritt synthetisiert, um ein höheres Molekulargewicht zu erzielen. DDMD (122 g, 0,61 mol) und DMT (117 g, 0,60 mol) wurden mit 100 ml destilliertem Wasser (30,4 Gew.-%) vermischt und in den Autoklaven gegeben. Der Autoklav wurde durch Spülen von Sauerstoff befreit, bei 100 U/Minute gerührt und auf 210°C erhitzt, wobei sich der Druck bis 1,72 MPa aufbaute. Während dem weiteren Erhitzen auf 240°C ließ man Dampf entweichen, um den Druck bei 1,72 MPa zu halten. Anschließend wurde der Druck innerhalb eines Zeitraums von 90 Minuten durch kontrolliertes Dampfablassen auf Atmosphärendruck verringert und die Temperatur des Reaktors auf 305°C erhöht. Die Temperatur des Reaktors wurde dann weitere 10 Minuten lang unter einem vermindernden Druck von 40 kPa auf 310°C erhöht. Die Polymerschmelze wurde abgegossen und in einem Wasserbad gequencht. Das erhaltene Polymer war weiß und frei von Hohlräumen mit einem scharfen Schmelzpunkt von 276,8°C. Es hatte eine IV von 0,86. Die Polymerenden waren gut ausgewogen, wobei die Zahl der Aminenden etwa 106 betrug und die Zahl der Carboxylen etwa 143 betrug.

[0045] Die Zugabe von Wasser verbessert das Verfahren von Beispiel II wesentlich. Die Reaktion war steuerbar. Monomerausdampfungen wurden während der Polymerisationsreaktion verhindert, und die resultierenden Polymerprodukte wurden in guten Ausbeuten (wenigstens 90%) mit wohldefinierten Schmelzpunkten erzeugt.

Beispiel IV – Herstellung von Polydecamethylenterephthalamid in Abwesenheit von Wasser

[0046] Dieses Beispiel veranschaulicht das Verfahren zur Herstellung von 10T (Polydecamethylenterephthalamid) aus dem Dimethylester von Terephthalsäure (DMT) und Decamethylendiamin (DMD) in Abwesenheit von Wasser. Das Verfahren ist das gleiche wie das in Beispiel II beschriebene Verfahren.

[0047] Bei einem Durchgang waren die Reaktanden DMT (0,6 mol), DMD (0,61 mol) und kein Wasser. Das Reaktionsprofil war das gleiche wie in Beispiel II. Das resultierende Produkt polymerisierte nicht in bedeutschem Ausmaß.

[0048] Der Durchgang wurde unter den gleichen Bedingungen wiederholt, wobei 80 ppm Natriumhypophosphit als Katalysator zugegeben wurden. Während des Durchgangs war der Druck schwerer zu kontrollieren als bei dem Verfahren von Beispiel II. Der Druck wurde schließlich durch Zugabe von Stickstoff auf 1,72 MPa gebracht. Der Druckabbauprozess verlief glatt. Das resultierende Polymer war golden, amorphartig und spröde. Es hatte ein breites Schmelzprofil mit einem Schmelzpeak bei 190°C. Die Polymer-IV betrug 0,36. Die Polymeren waren unausgewogen, wobei die Zahl der Aminenden etwa 54 betrug und die Zahl der offenen Carboxylen etwa 391 betrug.

Beispiel V – Herstellung von Polydecamethylenterephthalamid in Gegenwart von Wasser

[0049] Dieses Beispiel veranschaulicht das Verfahren der vorliegenden Erfindung bei der Synthese von 10T aus DMD und DMT. Das verwendete Verfahren war wie in Beispiel III beschrieben.

[0050] DMD (104 g, 0,61 mol) und DMT (117 g, 0,6 mol) wurden mit 100 ml destilliertem Wasser (31,2 Gew.-%) vermischt und in den 1-l-Autoklaven gegeben. Das Reaktionsprofil war wie folgt: Erwärme auf 210°C bei einem Druck von 1,72 MPa; erhitzt weiter auf 260°C unter Entlüftung, um den Druck bei 1,72 MPa zu halten; baue den Druck innerhalb 1 Stunde ab, während man auf 320°C erhitzt; halte 20 Minuten lang bei 320°C und schließe ab mit einem 10minütigen Vakuum-Schritt bei 320°C bei einem Druck von 40 kPa.

[0051] Das erhaltene Polymer hatte einen scharfen Schmelzpunkt bei 290°C. Die NMR-Analyse bestätigte die 10T-Struktur. Die IV des Polymers betrug 0,9. Für die Zahl der Aminenden wurde ein Wert von 46,34 ermittelt. Die Carboxylenanalyse konnte jedoch nicht durchgeführt werden, da das Polymer in Benzylalkohol unlöslich war. Bei der Wiederholung verlief die Reaktion glatt und kontrollierbar und ergab ein 10T-Polymer mit einem scharfen Schmelzpunkt bei 289°C.

[0052] Somit setzt das Verfahren der vorliegenden Erfindung erfolgreich Wasser als einen der Reaktanden ein, wobei ein Polymer in hoher Ausbeute erzeugt wird, das hohlräumfrei ist, eine weiße Farbe besitzt und einen scharfen Schmelzpunkt besitzt, der etwas niedriger ist als der des in Beispiel 1 beschriebenen Vergleichs-Polymers. Die Synthesereaktion ist kontrollierbar und ohne Reaktandenausdampfung, wenn Wasser vorhanden ist.

Beispiel VI – Eutektische Schmelzpunkterniedrigung von 12T-Oligomer in Gegenwart eines Überschusses an Dicarbonsäuredialkylester

[0053] DMT (135 g, 0,696 mol), DDMD (75 g, 0,375 mol) und 75 ml destilliertes Wasser (26 Gew.-%) wurden in dem offenen Polymerisatorgefäß vermischt und vorsichtig gemäß dem in Beispiel II beschriebenen Verfahren erhitzt. Die Temperatur beim letzten Erhitzen betrug 275°C. Während der Reaktion war die Schmelze stabil und kontrollierbar. Das Produkt wurde abgekühlt und anschließend verfestigt. Die Ausbeute an gewonnenem Produkt betrug 92%. Das Produkt wurde durch DSC getestet, wobei mehrere Schmelzpeaks auftraten, von denen der höchste bei 233°C lag. Die NMR-Analyse bestätigte die 12T-Oligomerstruktur mit einem DMT/DDMD-Molverhältnis von 66,2/33,8 in der Polymerkette, verglichen mit dem DMT/DDMD-Ausgangsmonomerverhältnis von 65/35.

[0054] Die Polymerisation wurde auch für eine Reaktandenmischung mit einem DMT/DDMD-Monomer-Molverhältnis von 75/25 mit 22,3 Gew.-% Wasser durchgeführt. Das Produkt wurde in guter Ausbeute gewonnen und besaß mehrere Schmelzpeaks, von denen der höchste bei 207°C lag. Die NMR-Analyse bestätigte die 12T-Oligomerstruktur, die eine Zusammensetzung mit einem DMT/DDMD-Molverhältnis von genau 75/25 in der Polymerkette besaß, identisch mit dem im Monomer-Ausgangsmaterial.

[0055] Diese Beispiele bestätigten die eutektische Schmelzpunkterniedrigung von nichtausgewogenem oligomerem 12T durch einen Überschuss an Dimethylterephthalat. Ausgewogenes 12T, d.h. aus einem stöchiometrischen DMT/DDMD-Ausgangsmaterial erzeugtes 12T mit einer etwa gleichen Zahl von Amin- und Carbonsäureenden, besaß einen scharfen Schmelzpunkt bei 285,2°C.

Beispiel VII – Eutektische Schmelzpunkterniedrigung von 12T-Oligomer in Gegenwart eines Überschusses an Amin

[0056] Unter Verwendung des Verfahrens des obigen Beispiels VI wurden DDMD (140 g, 0,7 mol), DMT (60 g, 0,308 mol) und 75 ml destilliertes Wasser (27,3 Gew.-%) vermischt, geschmolzen und erwärmt, bis das Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile bei 300°C abgeklungen war. Das Produkt wurde in guter Ausbeute gewonnen und wies einen maximalen Schmelzpeak bei 240°C im DSC auf. Die NMR-Analyse bestätigte die 12T-Oligomerstruktur mit einem DMT/DDMD-Molverhältnis von 25,1/74,9 in der Polymerkette, verglichen mit dem 30/70-Verhältnis im Monomer-Ausgangsmaterial.

[0057] Durch Anwendung des gleichen Verfahrens wurde auch ein 12T-Oligomer aus einem DMT/DDMD-Monomerverhältnis (0,25 mol DMT/1,0 mol DDMD; 23,7 Gew.-% Wasser) hergestellt. Das Produkt hatte mehrere Schmelzpeaks mit einer höchsten Schmelztemperatur bei 234°C. Das NMR bestätigte die 12T-Oligomerstruktur mit einem DMT/DDMD-Molverhältnis im Polymer von 16,4/83,6.

[0058] Diese Beispiele bestätigten die eutektische Schmelzpunkterniedrigung von nichtausgewogenem oligomeren 12T durch einen Überschuß an Dodecamethylenediamin. Ausgewogenes 12T aus 50/50 DMT/DDMD hatte einen viel höheren einzigen scharfen Schmelzpunkt bei 285,2°C.

Beispiel VIII – Eutektische Schmelzpunkterniedrigung von 10T-Oligomer in Gegenwart eines Überschusses an Dicarbonsäuredialkylester

[0059] Durch Verwendung des Verfahrens von Beispiel VI wurden DMT-reiche 10T-Oligomere hergestellt, wobei von einem DMT-reichen Monomer-Ausgangsmaterial für die Polymerisation ausgegangen wurde. Zum Beispiel wurden 1 mol DMT (194,3 g), 0,33 mol DMD (57,3 g) und 75 ml destilliertes Wasser (23 Gew.-%) (DMT/DMD – 75/25) vermischt und erwärmt, bis keine flüchtigen Stoffe mehr entwichen. Die Reaktionsendtemperatur betrug 250°C. Das Produkt wurde in guter Ausbeute gewonnen und hatte mehrere Schmelzpeaks, wobei die höchste Schmelztemperatur bei 227°C lag. Die NMR-Analyse bestätigte die 10T-Oligomerstruktur, die eine DMT/DMD-Zusammensetzung von 72,2/27,8 hatte.

[0060] Dieses Beispiel veranschaulicht die eutektische Schmelzpunkterniedrigung des DMT-reichen 10T-Oligomers durch einen Überschuß an DMT in der Schmelze. Ausgewogenes 10T aus einer 50/50-DMT/DMD-Mischung hatte einen scharfen Schmelzpunkt bei 290°C.

Beispiel IX – Eutektische Schmelzpunkterniedrigung von 10T-Oligomer in Gegenwart eines Überschusses an Amin

[0061] DMD-reiche 10T-Oligomere wurden ausgehend von einem DMD-reichen Monomer-Ausgangsmaterial hergestellt. DMT (64,1 g, 0,33 mol), DMD (172 g, 1 mol) und 75 ml destilliertes Wasser (24,1 Gew.-%) (DMT/DMD = 25/75) wurden gemäß dem in Beispiel X beschriebenen Verfahren polymerisiert. Das Produkt wurde in guter Ausbeute erhalten und hatte laut DSC mehrere Schmelzpeaks, wobei der höchste Schmelzpeak bei 254°C lag. Die NMR-Analyse bestätigte die 10T-Oligomerstruktur mit einem DMT/DMD-Molverhältnis von 26,2/73,8.

[0062] Dieses Beispiel bestätigte die eutektische Schmelzpunkterniedrigung des DMD-reichen 10T-Oligomers durch einen Überschuß an DMD in der Schmelze.

Beispiel X – Herstellung von 12T-Polyamid durch Verwendung eines Dicarbonsäureoligomers

[0063] Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung von 12T-Polyamid, wobei zunächst ein DMT-reiches Oligomer wie in den vorherigen Beispielen beschrieben gebildet wird und dann das Oligomer durch Zugabe der fehlenden Menge an Diamin ausgeglichen wird, um das fertige Polymer zu bilden.

[0064] Zunächst wurde ein unausgewogenes Verhältnis von DMT zu DDMD, d.h. DMT (146 g, 0,75 mol), DDMD (90 g, 0,45 mol), und 75 ml Wasser (24,1 Gew.-%) in das offene Polymerisationsgefäß gegeben und gemäß dem in Beispiel VI skizzierten Verfahren erhitzt. Ein Vorrat an geschmolzenem DDMD (0,31 mol, 63 g), der mit Stickstoff überdeckt war, wurde in einen mit dem Reaktor verbundenen Zugabetrichter gegeben. Die Zugabe dieses DDMD zur Schmelze erfolgte stufenweise bei 240°C und 300°C, gefolgt von der Erhöhung der Reaktionstemperatur, bis ein stöchiometrisches Gleichgewicht erzielt war. Die Reaktionsendtemperatur betrug 290°C, bei der man die Reaktionsschmelze 1 Stunde lang reagieren ließ, bevor sie abgekühlt wurde. Die Re-

aktionsschmelze war während des Verlaufs stabil und führte zu einer guten Polymerausbeute (97%). Das gewonnene Polymer war weiß und frei von Hohlräumen mit einer IV von 0,22 und einer Aminendenzahl von 115. Es löste sich nicht in heißem Benzylalkohol für die Carboxylenanalyse. Der DSC-Scan zeigte einen einzigen scharfen Peak bei 267,5°C. Die NMR-Analyse bestätigte die 12T-Struktur des Polymers mit einem ausgewogenen DMT/DDMD-Molverhältnis von 49,5/10,5.

[0065] Die Polymerisation wurde wiederholt, um die Reproduzierbarkeit des Verfahrens zu zeigen. Ein ähnliches 12T-Polymer wurde in guter Ausbeute erhalten mit einem Schmelzpunkt bei 264,2°C und einem Schmelzkurvenprofil, das fast identisch mit dem des 12T aus dem vorherigen Durchgang war.

Beispiel XI – Herstellung von 12T und 10T unter Verwendung einer stöchiometrischen Mischung aus Dicarbonsäure und dem dialkylierten Ester

[0066] Dieses Beispiel veranschaulicht die Synthese von 12T aus DDMD und einer stöchiometrischen Mischung aus DMT und Terephthalsäure (TPA) in Gegenwart von Wasser gemäß dem in Beispiel III beschriebenen Verfahren. Die in den Autoklaven gegebenen Reaktanden waren: DDMD, 0,501 mol (100,2 g), DMT, 0,25 mol (48,6 g), TPA, 0,25 mol (41,6 g), Wasser, 100 ml (34,4 Gew.-%). In diesem Ausgangsmaterial hatten DMT und TPA ein Molverhältnis von 1:1.

[0067] Die Reaktion war kontrollierbar und führte zu einem guten Polymer (weiß und frei von Hohlräumen) in guter Ausbeute. Das Polymer hatte eine IV von 0,96 und einen scharfen Schmelzpunkt bei 289,1°C. Die NMR-Analyse bestätigte die 12T-Polymerstruktur.

[0068] Bei einem weiteren Beispiel wurde 10T-Polymer aus einer 1:1-Mischung aus DMT/TPA hergestellt. Die Reaktanden waren: DMD, 0,64 mol (110 g), DMT, 0,31 mol (60 g), TPA, 0,31 mol (52 g), Wasser, 100 ml (31,1 Gew.-%). Das Reaktionsverfahren war identisch mit dem oben beschriebenen Verfahren. Die Reaktion war kontrollierbar und führte zu einem Polymer in guter Ausbeute. Hohlräume wurden in dem verfestigten Polymer beobachtet, welches einen scharfen Schmelzpunkt bei 318°C mit Schulterpeaks bei niedrigerer Temperatur besaß. Das Polymer war für die IV- und Endenanalyse unlöslich. Die NMR-Analyse bestätigte die 10T-Polymerstruktur.

Beispiel XII – Alkylierung von teilaromatischen Polyamiden

[0069] Die Alkylierung der Amidfunktionen in den teilaromatischen Polyamiden wurde mittels des Verfahrens der magnetischen Kernresonanz (NMR) analysiert. Der N-Methylierungsgrad in einer Reihe von Polyamiden, hergestellt wie in den obigen Beispielen beschrieben, wurde durch Integration der Peakfläche der entsprechenden Resonanzsignale quantifiziert. Es wurde festgestellt, daß vom dialkylierten Ester einer Dicarbonsäure stammende N-alkylierte Polyamide um etwa 5°C bis etwa 20°C oder mehr, je nach dem N-Alkylierungsgrad im Polyamid, niedrigere Schmelzpunkte besitzen als die entsprechenden von der Dicarbonsäure stammenden Polyamide. Insbesondere alle N-alkylierten 10T- oder 12T-Polyamide, die von dem dialkylierten Ester Dimethylterephthalat (DMT) stammten, hatten Schmelzpunkte, die niedriger waren als die entsprechenden von der Dicarbonsäure Terephthalsäure stammenden Polyamide. Wie nachstehend gezeigt, korreliert die Schmelzpunkterniedrigung mit dem Grad der N-Methylierung im Polyamid. Zum Beispiel erniedrigte eine 10%ige N-Methylierung von 10T den Schmelzpunkt des Polyamids um 20°C, wohingegen bei 12T eine 2,3%ige N-Methylierung zu einer Schmelzpunkterniedrigung von 7,5°C führte. Dieses Ergebnis ist in Tabelle 1 gezeigt.

TABELLE I

Schmelzpunkt und N-Methylierung von 10T und 12T

<u>Polymer</u>	<u>Säuremonomer</u>	<u>Mol-% N-CH₃</u>	<u>Schmp. (°C)</u>	<u>Quelle</u>
12T	TPA	0	296,6	Beispiel I*
12T	TPA/DMT (50/50)	2,3	289,1	Beispiel XI
12T	DMT	7,4	276,8	Beispiel III
12T	DMT	8,7	264,2	Beispiel X
10T	TPA	0	310,6	Beispiel I*
10T	DMT	10,3	290,0	Beispiel V

* Vergleich

[0070] Die NMR-Daten zeigen, daß die N-Alkylierung des Polyamids durch Reaktion des Alkanol-Kondensats stattfindet, das durch die Polymerisation des alkylierten Esters der Dicarbonsäure und dem Diamin erzeugt wird, welches mit dem Stickstoffatom des Amids oder der Aminfunktionalitäten am Polyamid reagiert. Das fertige Polymer verfügt somit über Alkylverzweigungen am Stickstoffatom, entweder entlang der Polymerkette oder am Kettenende.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines teilaromatischen, N-Alkyl-Seitenketten enthaltenden Polyamids aus wenigstens einer aromatischen Dicarbonsäurekomponente und wenigstens einer aliphatischen Diaminkomponente, die ein Diamin mit 6–12 Kohlenstoffatomen umfaßt, wobei 20–100 Gew.-% der Dicarbonsäure in der genannten Säurekomponente in Form eines alkylierten Esters vorliegen, wobei die genannte wenigstens eine aromatische Dicarbonsäurekomponente zu einem Säureoligomer ausgebildet wird oder die genannte wenigstens eine aliphatische Diaminkomponente zu einem Diaminoligomer ausgebildet wird, wobei das Verfahren die Schritte umfaßt:

(a) Vermischen von nichtstöchiometrischen Mengen der Säurekomponente mit der Diaminkomponente in Gegenwart von Wasser, wobei wenigstens ein Teil der Säurekomponente in Form eines alkylierten Esters vorliegt,
 (b) Erwärmen der Mischung auf eine Temperatur, die niedriger als der Schmelzpunkt des teilaromatischen Polyamids, jedoch höher als der Schmelzpunkt des Säureoligomers oder des Diaminoligomers ist, wobei sie bei dieser Temperatur eine Schmelze bildet, während flüchtige Bestandteile daraus freigesetzt werden,
 (c) weiteres Erwärmen der Mischung auf eine Temperatur, bei der eine ausreichende Menge Wasser entfernt wird, um das Säureoligomer oder das Diaminoligomer zu bilden,
 (d) Zugabe ausreichender Mengen eines aliphatischen Diamins mit 6–12 Kohlenstoffatomen oder einer aromatischen Dicarbonsäure, wovon wenigstens ein Teil in Form eines alkylierten Esters vorliegt, so daß die Gesamtmengen an der Säurekomponente und der Diaminkomponente in der Mischung von Schritt (c) etwa stöchiometrisch sind,
 (e) Erwärmen der Mischung von Schritt (d) auf eine Temperatur, bei der sie eine Schmelze bildet, während flüchtige Bestandteile daraus freigesetzt werden, und
 (f) weiteres Erwärmen der Mischung auf eine Temperatur über dem Schmelzpunkt des stöchiometrisch ausgeglichenen teilaromatischen Polyamids, um das Polyamid zu bilden.

2. Verfahren wie in Anspruch 1 definiert, wobei der genannte alkylierte Ester ein Dialkylester ist.

3. Verfahren wie in Anspruch 2 definiert, wobei wenigstens etwa 20% der genannten Dicarbonsäure in Form eines Dialkylesters vorliegen.

4. Verfahren wie in Anspruch 3 definiert, wobei wenigstens etwa 40–75% der genannten Dicarbonsäure in Form eines Dialkylesters vorliegen.

5. Verfahren wie in Anspruch 4 definiert, wobei im wesentlichen die gesamte Dicarbonsäure in Form eines Dialkylesters vorliegt.

6. Verfahren wie in Anspruch 1 definiert, wobei die Alkylgruppen des genannten alkylierten Esters 1 bis 4

Kohlenstoffatome umfassen.

7. Verfahren wie in Anspruch 6 definiert, wobei die Alkylgruppen des genannten Dialkylesters 1 bis 2 Kohlenstoffatome umfassen.

8. Verfahren wie in Anspruch 1 definiert, wobei die genannte Dicarbonsäure ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Terephthalsäure, Isophthalsäure und Mischungen davon.

9. Verfahren wie in Anspruch 1 definiert, wobei die Diaminkomponente ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus linearen und verzweigten Diaminen.

10. Verfahren wie in Anspruch 9 definiert, wobei das genannte Diamin ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Hexamethylendiamin, Heptamethylendiamin, Octamethylendiamin, Nonamethylendiamin, Decamethylendiamin, Undecamethylendiamin, Dodecamethylendiamin, 2-Methylpentamethylendiamin, 3-Methylpentamethylendiamin, n-Methyl-1,6-hexamethylendiamin, wobei n 2 oder 3 ist, n-Methyl-1,7-heptamethylendiamin, wobei n 2, 3 oder 4 ist, n-Methyl-1,8-octamethylendiamin, wobei n 2, 3 oder 4 ist, und n-Methyl-1,12-dodecamethylendiamin, wobei n 2, 3, 4, 5 oder 6 ist, und Mischungen davon.

11. Verfahren wie in Anspruch 1 definiert, wobei in Schritt (c) ein Säureoligomer gebildet wird und das genannte Säureoligomer eine nichtstöchiometrische Menge einer aromatischen Dicarbonsäure, wobei wenigstens ein Teil davon in Form eines alkylierten Esters vorliegt, und ein aliphatisches Diamin mit 6–12 Kohlenstoffatomen umfaßt, wobei der Rest des Säureoligomers die Dicarbonsäure umfaßt.

12. Verfahren wie in Anspruch 11 definiert, wobei das genannte Säureoligomer in Form eines Salzes vorliegt.

13. Verfahren wie in Anspruch 1 definiert, wobei in Schritt (c) ein Diaminoligomer gebildet wird und das genannte Diaminoligomer eine nichtstöchiometrische Menge des Diamins und eine aromatische Dicarbonsäure umfaßt, wobei wenigstens ein Teil der genannten Säure in Form eines alkylierten Esters vorliegt, wobei der Rest des genannten Diaminoligomers das Diamin umfaßt.

14. Verfahren wie in Anspruch 13 definiert, wobei das genannte Diaminoligomer in Form eines Salzes vorliegt.

15. Verfahren wie in Anspruch 1 definiert, wobei die mit den genannten Säure- und Diaminkomponenten vermischt Wassermenge wenigstens etwa 5 Gew.-% der Reaktionsmischung beträgt.

16. Verfahren wie in Anspruch 15 definiert, wobei die mit den genannten Säure- und Diaminkomponenten vermischt Wassermenge wenigstens etwa 10 Gew.-% der Reaktionsmischung beträgt.

17. Verfahren wie in Anspruch 15 definiert, wobei die mit den genannten Säure- und Diaminkomponenten vermischt Wassermenge wenigstens etwa 20 Gew.-% der Reaktionsmischung beträgt.

18. Verfahren wie in Anspruch 1 definiert, wobei die Mischung auf eine Temperatur innerhalb eines Bereichs von etwa 260–320°C in Schritt (f) erhitzt wird.

19. Verfahren wie in Anspruch 1 definiert, wobei die Mischung unter einem Druck im Bereich von etwa 1 MPa–2 MPa erhitzt wird.

20. Teilaromatisches Polyamid, hergestellt durch das Verfahren nach Anspruch 1, gebildet aus wenigstens einer aromatischen Dicarbonsäurekomponente und wenigstens einer aliphatischen Diaminkomponente mit 6–12 Kohlenstoffatomen, wobei 20–100 Gew.-% der Dicarbonsäure in der genannten Säurekomponente in Form eines alkylierten Esters vorliegen, wobei das genannte Polyamid 1–100%, auf Mol bezogen, N-alkylierte Amidgruppen umfaßt.

21. Polyamid wie in Anspruch 20 definiert mit einem Schmelzpunkt, der wenigstens 5°C niedriger ist als der Schmelzpunkt des entsprechenden nichtalkylierten Polyamids.

22. Polyamid wie in Anspruch 20 definiert, umfassend wenigstens etwa 15%, auf Mol bezogen, N-alkylierte Amidgruppen.

23. Polyamid wie in Anspruch 20 definiert, umfassend wenigstens etwa 20%, auf Mol bezogen, N-alkylierte Amidgruppen.

24. Polyamid wie in Anspruch 23 definiert, umfassend wenigstens etwa 50%, auf Mol bezogen, N-alkylierte Amidgruppen.

25. Polyamid wie in Anspruch 20 definiert, wobei die Dicarbonsäurekomponente zu einem Dicarbonsäure-oligomer ausgebildet wird, das eine nichtstöchiometrische Menge einer aromatischen Dicarbonsäure, wobei wenigstens ein Teil davon in Form eines alkylierten Esters vorliegt, und ein aliphatisches Diamin mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen umfaßt, wobei der Rest des genannten Säureoligomers die Dicarbonsäure umfaßt.

26. Polyamid wie in Anspruch 20 definiert, wobei die Diaminkomponente zu einem Diaminoligomer ausgebildet wird, das eine nichtstöchiometrische Menge des Diamins und eine aromatische Dicarbonsäure umfaßt, wobei wenigstens ein Teil der genannten Säure in Form eines alkylierten Esters vorliegt, wobei der Rest des genannten Oligomers das Diamin umfaßt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen