

WO 2014/177603 A1

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum

6. November 2014 (06.11.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2014/177603 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 69/06 (2006.01) C08L 77/06 (2006.01)  
C08G 69/30 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/058797

(22) Internationales Anmeldedatum: 30. April 2014 (30.04.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 13166227.2 2. Mai 2013 (02.05.2013) EP

(71) Anmelder: BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder: HÄFFNER, Rüdiger; Heerstr. 61, 67434 Neustadt (DE). GRÜTZNER, Rolf-Egbert; Kastanienring 36, 07407 Rudolstadt (DE). STAMMER, Achim; Buttstädtner Str. 6, 67251 Freinsheim (DE). ULZHÖFER, Angela; Oberstr. 15, 67065 Ludwigshafen (DE).

(74) Anwalt: REITSTÖTTER - KINZEBACH; Im Zollhof 1, 67061 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HIGHLY VISCOUS POLYAMIDES

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HOCHVISKOSEN POLYAMIDEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for synthesizing a polyamide, in which method an aqueous solution is sprayed onto the polyamide before and/or during a solid-state post-condensation process. The aqueous solution comprises at least a first compound, selected from the group comprising phosphoric acid, fully neutralized salts of phosphoric acid, partially neutralized salts of phosphoric acid, and mixtures thereof, and a second compound, selected from the group comprising an acid, an anhydride, a lactone, ammonia, an amine, and mixtures thereof, with the stipulation that the second compound is not phosphoric acid and is not phosphoric acid anhydride. The spraying occurs at a temperature that lies below the boiling point of water. A polyamide that can be produced by means of the method according to the invention can be used in particular to produce films, monofilaments, fibers, threads, or textile sheet materials.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Synthese eines Polyamids, in dem vor und/oder während einer Festphasennachkondensation eine wässrige Lösung auf das Polyamid gesprüht wird. Diese umfasst mindestens eine erste Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Phosphorsäure, vollneutralisierten Salzen der Phosphorsäure, teilneutralisierten Salzen der Phosphorsäure und Gemischen daraus, und eine zweite Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einer Säure, einem Anhydrid, einem Lacton, Ammoniak, einem Amin und Gemischen daraus, mit der Maßgabe, dass die zweite Verbindung keine Phosphorsäure und kein Phosphorsäureanhydrid ist. Das Aufsprühen erfolgt bei einer Temperatur, die unter der Siedetemperatur von Wasser liegt. Ein Polyamid, das mittels des erfundungsgemäßen Verfahrens herstellbar ist, kann insbesondere zur Herstellung von Folien, Monofilamenten, Fasern, Garnen oder textilen Flächengebilden verwendet werden.

## Verfahren zur Herstellung von hochviskosen Polyamiden

### HINTERGRUND DER ERFINDUNG

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Synthese eines hochviskosen Polyamids, ein damit herstellbares Polyamid und dessen Verwendung.

### STAND DER TECHNIK

- 10 Polyamide gehören zu den weltweit in großem Umfang hergestellten Polymeren und dienen neben den Hauptanwendungsbereichen Folien, Fasern und Werkstoffen einer Vielzahl weiterer Verwendungszwecke. Unter den Polyamiden ist das Polyamid 6 (Polycaprolactam) mit einem Anteil von etwa 57 % das am meisten hergestellte Polymer. Das klassische Verfahren zur Herstellung von Polyamid 6 ist die hydrolytische Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam, die immer noch von sehr großer technischer Bedeutung ist. Auf diese Weise lassen sich weitere wichtige Polyamide durch ringöffnende Polymerisation herstellen. Konventionelle hydrolytische Herstellverfahren sind z. B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Online Ausgabe 15.03.2003, Vol. 28, S. 552-553 und Kunststoffhandbuch, ¾ Technische Thermoplaste: Polyamide, Carl Hanser Verlag, 1998, München, S. 42-47 und 65-70 beschrieben.
- 15
- 20

Ein weiteres wichtiges Verfahren, das beispielsweise zur Herstellung von aliphatischen und teilaromatischen Polyamiden eingesetzt wird, beginnt mit der Bildung einer wässrigen Salzlösung aus wenigstens einem Diamin und wenigstens einer Dicarbonsäure sowie optional weiteren Monomerkomponenten, wie Lactamen,  $\omega$ -Aminosäuren, Monoaminen, Monocarbonsäuren, etc. An die Bildung der Salzlösung schließt sich dann eine Oligomerisierung in der flüssigen wässrigen Phase an. Für den angestrebten Molekulargewichtsaufbau wird im Verlauf des weiteren Verfahrens die Reaktionstemperatur erhöht und Wasser entfernt.

- 25
- 30
- 35
- 40
- Für viele Anwendungen, z. B. die Herstellung von flexiblen Folien für Verpackungen, werden Polyamide mit höheren Molekulargewichten benötigt, die durch die hydrolytische Polymerisation alleine nicht erreicht werden. Es ist bekannt, zur Erhöhung des Molekulargewichts bzw. der Viskosität des Polyamids im Anschluss an die erste Polymerisation und in der Regel eine Aufarbeitung des so erhaltenen Präpolymers durch Extraktion und Trocknung eine Nachkondensation durchzuführen. Dabei liegt das Polyamid vorzugsweise in der festen Phase vor (Festphasennachpolymerisation, Festphasenkondensation). Dazu kann ein Polyamidgranulat bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes des Polyamids getempert werden, wobei vor allem die Polykondensation fortschreitet. Dies führt zum Aufbau des Molekulargewichtes und damit zur

## 2

Erhöhung der Viskositätszahl des Polyamids.

- Es besteht ein Bedarf an verarbeitungsstabilen Polyamiden, d. h. an Polyamiden, die sich während der Schmelzverarbeitung z. B. zu Folien, Monofilamenten, Fasern oder anderen Produkten durch einen verringerten Viskositätsabbau sowie eine geringere Neigung zur Depolymerisation und speziell der Freisetzung von Monomeren, wie z. B.  $\epsilon$ -Caprolactam, auszeichnen. So sind die Polyamide speziell bei der Folienherstellung aggressiven Verarbeitungsbedingungen ausgesetzt.
- 10 Folien für flexible Verpackungen aus Polyamiden, wie Polyamid 6 und Polyamid 6 66, können durch Schmelzextrusion sowohl als Flachfolien (via Breitschlitzdüse) als auch als Blasfolien (via Ringdüsen) hergestellt werden, wobei in Abhängigkeit von der Anlagengröße und dem Durchsatz hohe Scherkräfte auf die Polyamidschmelze wirken. Die bevorzugt eingesetzten Polyamide weisen eine hohe Viskosität auf (relative Viskosität 15 RV in 96%iger Schwefelsäure von etwa 3,3 bis 5,0) und sind sensibel gegenüber einem Molekulargewichtsabbau. Dieser kann zum einen darauf beruhen, dass Monomer und Polymer sich in einem chemischen Gleichgewicht befinden und unter den Verarbeitungsbedingungen somit auch die Rückreaktion zur Polymerisation abläuft, zum anderen auf thermischem Abbau. In beiden Fällen kommt es zur Bildung von Monomeren, speziell von  $\epsilon$ -Caprolactam, welche entweder gasförmig in die Umgebung entweichen oder sich an gekühlten Anlagenteilen als Ablagerungen niederschlagen. Trotz hochentwickelter Absaugsysteme, insbesondere an Flachfolienanlagen, kommt es zu Düsen- bzw. Chill-roll-Ablagerungen, die nach einer bestimmten Standzeit Verunreinigungen an der produzierten Folie verursachen und Reinigungsstopps erforderlich machen. Diese Reingungsstopps unterbrechen die Folienfertigung und führen zu einer unbefriedigenden Ausbeute an Fertigprodukt. Thermischer Abbau von hochviskosen Polyamiden führt weiterhin zu einer Reduzierung der durchschnittlichen Kettenlängen. Dieser Prozess verstärkt sich, wie bereits ausgeführt, bei aggressiveren Verarbeitungsbedingungen, wie z. B. höheren Verarbeitungstemperaturen, und limitiert somit 20 den Durchsatz von Anlagen zur Herstellung von Folien.
- 25
- 30

- Zur Herstellung hochviskoser Polyamide mit stabiler Schmelzviskosität wurden verschiedene Verfahren vorgeschlagen. So kann die Festphasennachkondensation durch Zusätze bestimmter Phosphorsäuren oder deren Salze erheblich beschleunigt werden.
- 35 Nachteilig an diesem Verfahren ist, dass die Polymerisationsreaktion sich auch bei nachfolgenden Verarbeitungsschritten, beispielsweise bei der Extrusion, fortsetzt.

- Aus der DE 1 142 696 A1 ist bekannt, dass die Kombination von Phosphorverbindungen mit Alkancarbonsäuren, Alkandicarbonsäuren oder deren Salzen die Schmelzviskosität von Polyamiden vorteilhaft stabilisieren kann, wenn diese mittels Knetern oder 40

Schneckenmaschinen mit den Polyamiden vermischt werden. Diese Kneter oder Schneckenmaschinen verursachen bei der Polyamidsynthese allerdings hohe Kosten.

Die KR 2002-0041589A beschreibt, dass Dicarbonsäuren und Phosphorverbindungen 5 die thermische Stabilität von Polyamiden erhöhen, wenn sie den Monomeren oder dem Präpolymer zugegeben werden. Dies führt allerdings zu Salzablagerungen in der nachfolgenden Extraktion.

Aus der DD 274 823 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung von hochviskosen Polyamiden durch Nachpolykondensation niedrig- bzw. mittelviskoser Polyamide mit einem 10 Wasserdampf-Katalysator-Gemisch bekannt. Als Katalysator werden Phosphorsäure bzw. deren Salze verwendet. Beispielsweise wird die Behandlung von Polyamid 6 Granulat mit Phosphorsäure bzw. Natriumdihydrogenphosphat in Dampfatmosphäre beschrieben. Dieses Verfahren erfordert allerdings eine diskontinuierliche Fahrweise in 15 einem separaten Taumeltrockner und eine Verlängerung der Verweilzeit des Granulats durch eine dreißigminütige Behandlung in der Dampfatmosphäre. Es wird weiterhin beschrieben, dass das Zumischen einer wässrigen Phosphorsäurelösung in einem Taumeltrockner bei Raumtemperatur zu einem Produkt mit uneinheitlicher Lösungsviskosität führt. Eine aus diesem Produkt hergestellte Folie weist viele Stippen auf.

20 Die WO 2012/031950 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von verarbeitungsstabilen Polyamiden, bei dem man ein Polyamid während der Festphasennachkondensation mit einem Gas behandelt, das ein Trägergas, Wasser, eine erste Komponente a), ausgewählt unter Säuren, Anhydriden oder Lactonen, und eine zweite Komponente 25 b), ausgewählt unter Ammoniak oder Aminen, enthält. Konkret wird beschrieben, die Additive in einem Trägergasstrom zu vernebeln und den beladenen Gasstrom durch eine Polyamidschüttung zu leiten. Dieses Verfahren ermöglicht die Herstellung von Polyamiden, welche sich auch bei aggressiveren Verarbeitungsbedingungen durch einen verringerten Viskositätsabbau und eine geringere Rückbildung und Freisetzung 30 der Monomeren auszeichnet. Es ist jedoch noch Verbesserungswürdig, da an dem gasdurchströmten Granulat Flüssigkeitströpfchen rasch abgeschieden werden. Bei Anlagen im Produktionsmaßstab wird daher das Additiv nicht gleichmäßig in der Granulatschüttung verteilt.

35 Die US 5,234,644 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polyamid, welches zum einen ein hohes Molekulargewicht aufweist und zum anderen unvernetzt ist. Bei diesem Verfahren wird das Polyamid vor der Festphasennachkondensation mit einem Katalysator, einer anorganischen Phosphorverbindung, imprägniert. Neben den anor-

ganischen Phosphorverbindungen werden keine weiteren Komponenten eingesetzt, die zur Stabilisierung des Molekulargewichts des Polyamids beitragen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Polyamiden bereitzustellen, bei dem die zuvor genannten Nachteile vermieden werden. Insbesondere soll es nach diesem Verfahren möglich sein, ein verarbeitungsstabiles Polyamid zur Verfügung zu stellen. Dieses soll sich vorzugsweise durch eine hohe Viskosität und einen geringen Restmonomergehalt auszeichnen. Unter aggressiven Verarbeitungsbedingungen, wie z. B. bei der Folienextrusion, soll es weder zu einer größeren Viskositätserhöhung infolge der zugesetzten Additive noch zu einer größeren Viskositätsverringerung kommen. Die Freisetzung von Monomeren bei der Verarbeitung soll vermieden oder zumindest vermindert werden.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe gelöst wird, wenn man ein Polyamid-Präpolymer einer Festphasennachkondensation unterzieht und das Polyamid-Präpolymer vor und/oder während der Festphasennachkondensation mit einer Zusammensetzung in Kontakt bringt, die als erste Komponente Phosphorsäure oder ein Salz davon und als zweite Komponente ein Verkappungsmittel enthält.

## 20 ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Polyamiden, umfassend eine Festphasennachpolymerisation eines Polyamid-Präpolymers, wobei das Polyamid-Präpolymer vor und/oder während der Festphasennachpolymerisation mit einer wässrigen Zusammensetzung in Kontakt gebracht wird, die mindestens die folgenden Komponenten umfasst:

- A) wenigstens eine erste Verbindung, ausgewählt unter Phosphorsäure, vollneutralisierten Salzen der Phosphorsäure, teilneutralisierten Salzen der Phosphorsäure und Gemischen davon, und
  - B) wenigstens eine von A) verschiedene zweite Verbindung, ausgewählt unter Säuren, Anhydriden, Lactonen, Ammoniak, Aminen und Mischungen davon, mit der Maßgabe, dass die zweite Verbindung kein Phosphorsäureanhydrid ist,
- 35 und wobei das Inkontaktbringen des Polyamid-Präpolymers mit der wässrigen Zusammensetzung bei einer Temperatur und einem Druck erfolgt, bei denen die wässrige Zusammensetzung flüssig ist.

## 5

Eine bevorzugte Ausführungsform ist ein Verfahren, bei dem man zur Herstellung des Polyamid-Präpolymers

- a) eine wässrige Zusammensetzung bereitstellt, die wenigstens eine zur Polyamidbildung geeignete Komponente enthält, die ausgewählt ist unter Salzen aus wenigstens einer Dicarbonsäure und wenigstens einem Diamin, Lactamen,  $\omega$ -Aminosäuren, Aminocarbonsäurenitrilen und Mischungen davon,
- b) die in Schritt a) bereitgestellte Zusammensetzung in einer Polymerisation bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Wasser unter Erhalt eines Polyamid-Präpolymers umsetzt,
- c) das in Schritt b) erhaltene Polyamid-Präpolymer einer Formgebung unter Erhalt von Polyamidteilchen unterzieht,
- d) gegebenenfalls die in Schritt c) erhaltenen Polyamidteilchen einer Aufarbeitung unterzieht,
- e) die in Schritt c) oder die in Schritt d) erhaltenen Polyamidteilchen zur Festphasennachpolymerisation einsetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die wässrige Zusammensetzung auf das Polyamid-Präpolymer aufgesprüht. Nach dieser Ausführungsform erfolgt das Aufsprühen der wässrigen Zusammensetzung insbesondere kontinuierlich.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Polyamidzusammensetzung, die durch das zuvor und im Folgenden beschriebene Verfahren erhältlich ist. Diese zeichnet sich durch die spezielle Additivierung der enthaltenen Polyamide mit wenigstens einer ersten Verbindung A) und wenigstens einer zweiten Verbindung B) aus. Sie ist von herausragender Verarbeitungsstabilität. Der Begriff "Additivierung" wird dabei breit verstanden. So kann die erfindungsgemäße Polyamidzusammensetzung die Komponenten A) und/oder B) in unveränderter Form enthalten als auch in Form von bei der Festphasennachpolymerisation gebildeten Reaktionsprodukten.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer Polyamidzusammensetzung, die durch das zuvor und im Folgenden beschriebene Verfahren erhältlich ist, insbesondere zur Herstellung von Folien, Monofilamenten, Fasern, Garnen oder textilen Flächengebilden.

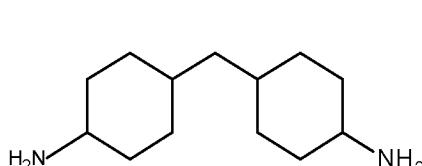
## DETALIERTE BESCHREIBUNG DER ERINDUNG

Unter einer "Festphasennachpolymerisation" wird im Allgemeinen eine Kondensationsreaktion zur Erhöhung des Molekulargewichts in einem Temperaturbereich oberhalb 5 der Glasübergangstemperatur und unterhalb der Schmelztemperatur des Polyamids verstanden. In diesem Temperaturbereich kann ein unerwünschter thermischer Abbau des Polyamids weitgehend vermieden werden.

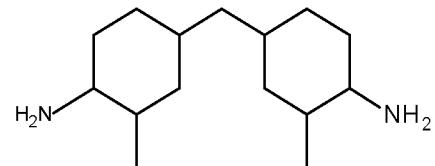
Ein Präpolymer bezeichnet im Sinne der Erfindung eine Zusammensetzung, die polymere 10 Verbindungen mit komplementären funktionellen Gruppen enthält, die zu einer Kondensationsreaktion unter Molekulargewichtserhöhung befähigt sind.

Zur Bezeichnung der Polyamide werden im Rahmen der Erfindung zum Teil fachübliche Kurzzeichen verwendet, die aus den Buchstaben PA sowie darauf folgenden Zahlen 15 und Buchstaben bestehen. Einige dieser Kurzzeichen sind in der DIN EN ISO 1043-1 genormt. Polyamide, die sich von Aminocarbonsäuren des Typs  $H_2N-(CH_2)_x-COOH$  oder den entsprechenden Lactamen ableiten lassen, werden als PA Z gekennzeichnet, wobei Z die Anzahl der Kohlenstoffatome im Monomer bezeichnet. So steht z. B. PA 6 für das Polymer aus  $\epsilon$ -Caprolactam bzw. der  $\omega$ -Aminocapronsäure. Poly-20 amide, die sich von Diaminen und Dicarbonsäuren der Typen  $H_2N-(CH_2)_x-NH_2$  und  $HOOC-(CH_2)_y-COOH$  ableiten lassen, werden als PA Z1Z2 gekennzeichnet, wobei Z1 die Anzahl der Kohlenstoffatome im Diamin und Z2 die Anzahl der Kohlenstoffatome in 25 der Dicarbonsäure bezeichnet. Zur Bezeichnung von Copolyamiden werden aus den vorhandenen Monomeren die möglichen Homopolyamidkombinationen gebildet und dann aneinander gehängt. So ist z. B. PA 66/610 das Copolyamid aus Hexamethylen-diamin, Adipinsäure und Sebacinsäure. Für die erfindungsgemäß eingesetzten Monomere mit einer aromatischen oder cycloaliphatischen Gruppe werden folgende Buchstabenkürzel verwendet:

30 T = Terephthalsäure, I = Isophthalsäure, MXDA = m-Xylylendiamin, IPDA = Isophorondiamin,



(D, PACM)



(DMD, MACM)

35 Im Folgenden umfasst der Ausdruck "C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl" unsubstituierte geradkettige und verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich um geradkettige oder

verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppen, besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen und ganz besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen. Beispiele für C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppen sind insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl (1,1-Dimethylethyl), n-Pentyl, 2-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 5 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 2-Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, n-Octyl, 10 2-Ethylhexyl, 2-Propylheptyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, etc.

Der Ausdruck "C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylen" steht im Sinne der vorliegenden Erfindung für geradketige oder verzweigte Alkandiyl-Gruppen mit vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatomen. Dazu zählen Methylen (-CH<sub>2</sub>-), Ethylen (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), n-Propylen (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), Iso-15 propylen (-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-), etc. Analog steht der Ausdruck "C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylen" für geradkettige oder verzweigte Alkendiyl-Gruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung. Der Ausdruck "C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinylen" steht für geradkettige oder verzweigte Alkindiyl-Gruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und einer Dreifachbindung.

20 Der Ausdruck "C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl" umfasst im Sinne der vorliegenden Erfindung mono-, bi- oder tricyclische Kohlenwasserstoffreste. Dazu zählen Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclododecyl, Cyclopentadecyl, Norbornyl oder Adamantyl.

25 Der Ausdruck "Aryl" umfasst im Sinne der vorliegenden Erfindung mono- oder polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffreste. Diese weisen vorzugsweise 6 bis 20 Ringatome, besonders bevorzugt 6 bis 14 Ringatome, insbesondere 6 bis 10 Ringatome, auf. Aryl steht besonders bevorzugt für Phenyl, Naphthyl, Indenyl, Fluorenyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl, Naphthacenyl, Chrysanyl, Pyrenyl, Coronenyl, Perylenyl, etc. Ins-30 besondere steht Aryl für Phenyl oder Naphthyl.

Der Ausdruck "C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkyl" bezeichnet Aryl-substituierte Alkylreste. Dabei ist Aryl vorzugsweise wie weiter oben definiert. Vorzugsweise steht Aryl für Phenyl oder Naphthyl. Die Alkylgruppe ist vorzugsweise ein C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, wie zuvor definiert. Beispiele für 35 C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkyl sind Benzyl, 1-Naphthylmethyl, 2-Naphthylmethyl, Diphenylmethyl, 1-Phenylethyl, 2-Phenylethyl, 1-Phenylpropyl, 2-Phenylpropyl, 3-Phenylpropyl, 1-Methyl-1-phenyl-ethyl, 4-Phenylbutyl, 2,2-Dimethyl-2-phenylethyl, insbesondere Benzyl.

Der Ausdruck "C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylarylalkyl" bezeichnet Aryl-substituierte Alkylreste, wobei die Alkylgruppe ihrerseits mit Alkyl substituiert ist. Geeignete Aryl-substituierte Alkylreste sind die zuvor genannten C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkyle. Die Alkylreste am Aryl sind vorzugsweise ausgewählt unter C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, wie zuvor definiert. Beispiele für C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylarylalkyl

5 sind 2-Methylbenzyl und 2-Methyl-phenylethyl.

Die erfindungsgemäß hergestellten Polyamide zeichnen sich durch eine hohe Viskosität aus. Die Viskosität von Polyamiden kann beispielsweise als Viskositätszahl oder als relative Viskosität angegeben werden.

10

Die Viskositätszahl (Staudinger-Funktion, bezeichnet mit VZ, VN oder J) ist definiert als  $VZ = 1 / c \times (\eta - \eta_s) / \eta_s$ . Die Viskositätszahl steht in direkter Beziehung zur mittleren molaren Masse des Polyamids und gibt Auskunft über die Verarbeitbarkeit eines Kunststoffes. Die Bestimmung der Viskositätszahl kann nach EN ISO 307 mit einem

15 Ubbelohde-Viskosimeter erfolgen.

Die relative Viskosität (RV) wird im Rahmen dieser Erfindung bei 25 °C als Lösung in 96 Gew.-% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit einer Konzentration von 1,0 g Polyamid in 100 ml Schwefelsäure bestimmt. Die Bestimmung der relativen Viskosität folgt dabei der EN ISO 307.

20

Die erfindungsgemäß hergestellten Polyamide weisen vorzugsweise eine Viskositätszahl von 195 bis 321 ml/g, besonders bevorzugt von 218 bis 248 ml/g auf.

25

Die relative Viskosität der erfindungsgemäß hergestellten Polyamide beträgt vorzugsweise 33 bis 50, besonders bevorzugt 36 bis 40.

Die erfindungsgemäß eingesetzte erste Komponente A) ist befähigt, bei der Nachkondensation des Polyamids als Polymerisationskatalysator zu fungieren.

30

Die erfindungsgemäß eingesetzte zweite Komponente B) ist befähigt, als Verkappungsmittel (Blockierungsmittel, Endcapper) zu fungieren. Unter einem Verkappungsmittel wird im Sinne der Erfindung eine Verbindung verstanden, die wenigstens eine reaktive Gruppe aufweist, die unter den Bedingungen der Festphasenpolymerisation befähigt ist, mit einer komplementären reaktiven Gruppe des Polyamid-Präpolymers 35 eine Reaktion einzugehen. So kann beispielsweise eine Komponente B, die Carbonsäuregruppen oder Anhydride aufweist mit einer Aminoendgruppe des Präpolymers unter Amidbildung reagieren.

40

Vorzugsweise wird die Komponente B in einer Menge eingesetzt, dass nicht alle zur Reaktion mit der Komponenten B befähigten reaktiven Gruppen des Präpolymers um-

gesetzt werden.

Die Menge der Komponente B wird vorzugsweise so gewählt, dass die reaktiven Gruppen des Präpolymers, d. h. die Summe der Aminoendgruppen (AEG) und der Carboxylendgruppen (CEG) nicht vollständig verkappt werden.

Das Molverhältnis der Komponente B zu den reaktiven Gruppen des Präpolymers, d. h. die Summe der Aminoendgruppen (AEG) und der Carboxylendgruppen (CEG) ist vorzugsweise 1:50 bis 1:5, besonders bevorzugt 1:30 bis 1:6, insbesondere 1:15 bis 1:7.

10

In einer ersten bevorzugten Ausführungsform ist die Komponente B ausgewählt unter Säuren, Anhydriden oder Lactonen.

Das Molverhältnis der Komponente B, ausgewählt unter Säuren, Anhydriden oder Lactonen, zu den Aminoendgruppen (AEG) des Präpolymers beträgt vorzugsweise 1:50 bis 1:5, besonders bevorzugt 1:30 bis 1:6, insbesondere 1:15 bis 1:7.

In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform ist die Komponente B ausgewählt unter Aminen oder Ammoniak.

20

Das Molverhältnis der Komponente B, ausgewählt unter Aminen oder Ammoniak, zu den Carboxylendgruppen (CEG) des Präpolymers beträgt vorzugsweise 1:50 bis 1:5, besonders bevorzugt 1:30 bis 1:6, insbesondere 1:15 bis 1:7.

25

Durch den Einsatz von Säure, Anhydrid oder Lacton oder deren Gemischen als Komponente B) kann eine Verringerung der Aminoendgruppen (AEG) des erhaltenen Polyamids erzielt werden. Durch den Einsatz von Ammoniak oder Amin oder deren Gemischen als Komponente B) kann eine Verringerung der Carboxylendgruppen (CEG) erzielt werden.

30

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Polyamid weist vorzugsweise eine Konzentration an Aminendgruppen (AEG) von kleiner gleich 30 meq/kg Polymer, besonders bevorzugt von kleiner gleich 20 meq/kg Polymer, auf.

35

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Polyamid weist vorzugsweise eine Konzentration an Carboxylendgruppen (CEG) von kleiner gleich 60 meq/kg Polymer, besonders bevorzugt von kleiner gleich 40 meq/kg Polymer, auf.

In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt das Inkontaktbringen des Polyamid-

40

Präpolymers mit der wässrigen Zusammensetzung bei einer Temperatur und einem Druck, bei denen die wässrige Zusammensetzung flüssig ist. Das Inkontaktbringen

## 10

erfolgt somit vorzugsweise bei einer Temperatur, die unter der Siedetemperatur von Wasser bei den Behandlungsbedingungen liegt. Wenn das Inkontaktbringen bei Normaldruck erfolgt, liegt die Temperatur also unterhalb von 100 °C. Erfolgt das Inkontaktbringen bei einem höheren oder niedrigeren Druck, so erfolgt es entsprechend bei einer niedrigeren bzw. höheren Maximaltemperatur. Die anschließende Nachpolymerisation kann dann bei abweichenden Druck- und/oder Temperaturbedingungen erfolgen. Bei der Nachpolymerisation liegt die Temperatur in der Reaktionszone bevorzugt in einem Bereich von 120 bis 185 °C, besonders bevorzugt von 130 bis 180 °C. Bei der Nachpolymerisation liegt der Druck in der Reaktionszone üblicherweise in einem Bereich von 1 mbar bis 1,5 bar, besonders bevorzugt von 500 mbar bis 1,3 bar.

Das Polyamid ist vorzugsweise ausgewählt unter PA 6, PA 11, PA 12, PA 46, PA 66, PA 666, PA 69, PA 610, PA 612, PA 96, PA 99, PA 910, PA 912, PA 1212, PA 6T, PA 9T, PA 10T, PA 12T, PA 6I, PA 9I, PA 10I, PA 12I, PA 6T 6I, PA MXD6, PA MACM I, PA MACM T, PA PACM I, PA PACM T und Copolymeren und Gemischen davon.

Das Polyamid ist besonders bevorzugt ausgewählt unter PA 6, PA 66, PA 666, PA 69, PA 610, PA 6T, PA 6I/6T PA 612, PA 11, PA 12, PA 46, PA MXD6 und Copolymeren und Gemischen davon.

20 Insbesondere handelt es sich bei dem Polyamid um PA 6, PA 66 oder PA 666, ganz besonders bevorzugt um PA 6.

Bevorzugt umfasst die Komponente B) wenigstens eine Säure, die ausgewählt ist unter 25 Monocarbonsäuren R<sup>1</sup>-COOH, Dicarbonsäuren R<sup>2</sup>-(COOH)<sub>2</sub> und Gemischen davon, worin R<sup>1</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl oder Phenyl steht und R<sup>2</sup> für eine chemische Bindung, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylen oder Phenyle steht.

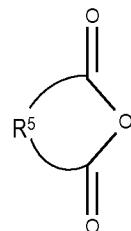
30 Als Säuren B) eignen sich insbesondere kurz- und langkettige sowie verzweigte aliphatische oder aromatische Monocarbonsäuren. R<sup>1</sup> steht vorzugsweise für Wasserstoff, Phenyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl. R<sup>1</sup> steht besonders bevorzugt für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl. R<sup>1</sup> steht insbesondere für Ethyl oder n-Propyl. R<sup>2</sup> steht bevorzugt für C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>-Alkylen, besonders bevorzugt C<sub>1</sub>- bis C<sub>7</sub>-Alkylen, insbesondere für C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylen wie Methylen, Ethylen, n-35 Propylen, iso-Propylen, n-Butylen, iso-Butylen, sec.-Butylen oder tert.-Butylen. Ganz besonders bevorzugt steht R<sup>2</sup> für Ethylen oder n-Propylen.

40 Die Säure B) ist bevorzugt ausgewählt unter Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Benzoësäure, Pivalinsäure, Bernsteinsäure und Mischungen davon. Die Säure B) ist besonders bevorzugt ausgewählt unter Essigsäure, Propionsäure oder Bernsteinsäure. Insbesondere handelt es sich bei der Säure B) um Bernsteinsäure.

Als Säuren B) eignen sich weiterhin insbesondere Phosphonsäure, Phosphinsäure sowie Phosphonate, d.h. Phosphonsäure enthaltende Organophosphorverbindungen wie 2-Aminoethylphosphonsäure (AEPN), 1-Hydroxyethyliden-1,1-diphosphonsäure (HEDP), Amino-tris(methylenphosphonsäure) (ATMP), Ethylendiamin-tetra(methylenphosphonsäure) (EDTMP), Tetramethylendiamin-tetra(methylenphosphonsäure) (TDTMP), Hexamethylendiamin-tetra(methylenphosphonsäure) (HDTMP), Diethylenetriamin-penta(methylenphosphonsäure) (DTPMP) und 2-Carboxylethyl-phosphonsäure (CEPA). Bevorzugt sind Phosphonsäure und Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure) (DTPMP).

Des Weiteren bevorzugt umfasst die Komponente B) wenigstens ein Anhydrid, ausgewählt unter

- 15 - aliphatischen Anhydriden  $R^3-C(=O)-O-C(=O)-R^4$ , worin  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander für  $C_1-C_{10}$ -Alkyl stehen
- alicyclischen oder aromatischen Anhydriden der Formel



20 worin  $R^5$  für  $C_2-C_6$ -Alkylen,  $C_2-C_6$ -Alkenylen,  $C_2-C_6$ -Alkinylen oder einen zweiwertigen, gesättigten oder ein- oder mehrfach ungesättigten oder aromatischen cyclischen Rest steht, und

- 25 - Mischungen davon

Bevorzugt sind  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander ausgewählt unter  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl, besonders bevorzugt  $C_1-C_8$ -Alkyl, insbesondere  $C_1-C_4$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl, ganz besonders bevorzugt Methyl oder Ethyl.

30  $R^5$  steht vorzugsweise für ein Alkylen mit 2 bis 6 C-Atomen, bevorzugt 2 bis 4 C-Atomen, besonders bevorzugt 2 bis 3 C-Atomen oder ein Alkenylen mit 2 bis 6 C-Atomen, bevorzugt 2 bis 4 C-Atomen, besonders bevorzugt 2 C-Atomen, oder ein Alkinylen mit 2 bis 6 C-Atomen, bevorzugt 2 bis 4 C-Atomen, besonders bevorzugt 2 C-Atomen. Das Anhydrid ist bevorzugt ausgewählt unter Acetanhydrid, Bernsteinsäure-

## 12

anhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid und Phthalsäureanhydrid. Besonders bevorzugt handelt es sich um Bernsteinsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid oder Maleinsäureanhydrid, ganz besonders bevorzugt um Bernsteinsäureanhydrid oder Glutarsäureanhydrid.

5

Als Lactone B) eignen sich insbesondere  $\gamma$ -Lactone,  $\delta$ -Lactone,  $\varepsilon$ -Lactone und Gemische davon. Bevorzugt sind Butyrolacton, Valerolacton und Caprolacton, besonders bevorzugt Butyrolacton, Caprolacton, ganz besonders bevorzugt Caprolacton.

- 10 Als Amine B) eignen sich insbesondere primäre Amine  $R^6-NH_2$ , sekundäre Amine  $R^6R^7-NH$ , tertiäre Amine  $R^6R^7R^8-N$ , quartäre Amine  $R^6R^7R^8R^9-N^+(X^-)$  und Diamine  $(H_2N)-R^{10}-(NH_2)$ . Hierin sind  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  unabhängig voneinander C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, bevorzugt C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, besonders bevorzugt C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl und Isopropyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl,
- 15 Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl, besonders bevorzugt Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl, Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, C<sub>7</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylaryl, bevorzugt C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkylphenyl wie Benzyl und Phenylethyl, C<sub>8</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylarylalkyl, bevorzugt C<sub>7</sub>- bis C<sub>16</sub>-Alkylphenylalkyl wie 2-Methylbenzyl und 2-Methylphenylethyl, besonders bevorzugt C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkylphenylalkyl wie 2-Methylbenzyl. R<sup>10</sup>
- 20 steht für C<sub>2</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylen, bevorzugt C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylen, besonders bevorzugt C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylen, ganz besonders bevorzugt n-Propylen, Isopropylen, n-Butylen, Isobutylen oder tert.-Butylen.

X<sup>-</sup> steht für ein Anionenäquivalent. Bevorzugt steht X<sup>-</sup> für Halogen, bevorzugt Fluorid,

- 25 Chlorid, Bromid oder Jodid, besonders bevorzugt Chlorid oder Bromid, ganz besonders bevorzugt Chlor. Bevorzugt handelt es sich bei den Aminen um C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Amine, besonders bevorzugt um C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Amine wie Methylamin, Dimethylamin, Ethylamin, n-Propylamin, 2-Propylamin, n-Butylamin, prim.-Butylamin, sec.-Butylamin, tert.-Butylamin, n-Pentylamin, 2-Pentylamin, 3-Pentylamin, n-Hexylamin, 2-Hexylamin, 3-Hexylamin, n-Heptylamin, 2-Heptylamin, 3-Heptylamin, 4-Heptylamin, n-Octylamin, 2-Octylamin, 3-Octylamin, Cyclopropylamin, Cyclobutylamin, Cyclopentylamin, Cyclohexylamin, Cycloheptylamin, Cyclooctylamin, 1,1,3,3-Tetramethylbutylamin, N-Ethylmethylamin Dimethylamin, Diethylamin, Di-n-propylamin, Di-iso-propylamin, Di-n-butylamin, Di-sec.-butylamin, Di-n-pentylamin, N-Methylpropylamin, N-Ethylpropylamin,
- 30 1,2-Diaminopropan, 1,3-Diaminopropan, 1,2-Diaminobutan, 1,3-Diaminobutan und 1,4-Diaminobutan, besonders bevorzugt Methylamin, Dimethylamin und Cyclohexylamin.
- 35

Die wässrige Lösung enthält bevorzugt 0,25 Gew.-% bis 1 % Gew.-% Phosphor der ersten Verbindung. Weiterhin enthält die wässrige Lösung bevorzugt 0,25 Gew.-% bis

- 40 1 % Gew.-% der zweiten Verbindung.

## 13

Das Aufsprühen der wässrigen Lösung erfolgt insbesondere kontinuierlich. Außerdem ist es bevorzugt, dass die wässrige Lösung innerhalb eines Zeitraums von maximal 30 Sekunden, bevorzugt von maximal 10 Sekunden, auf das Polyamid aufgesprührt wird.

- 5 Bevorzugt wird die wässrige Lösung mechanisch auf der Oberfläche des Polyamids verteilt. Besonders bevorzugt erfolgt die mechanische Verteilung mittels Misch- und Dispergierelementen, wie z. B. Schaufeln, Wendeln, Scheiben, Haken. Bevorzugt wird ein Schaufelmischer eingesetzt.

10 Herstellungsverfahren

Die Bereitstellung des Polyamids erfolgt vorzugsweise durch ein Verfahren, das die Schritte a) bis e), wie zuvor beschrieben, umfasst.

15 Schritt a)

In Schritt a) wird eine wässrige Zusammensetzung bereitgestellt, die wenigstens eine zur Polyamidbildung geeignete Komponente enthält, die ausgewählt ist unter Salzen aus wenigstens einer Dicarbonsäure und wenigstens einem Diamin, Lactamen,  $\omega$ -

- 20 Aminosäuren, Aminocarbonsäurenitrilen und Mischungen davon. Die zur Herstellung der Polyamide eingesetzte wässrige Zusammensetzung kann zusätzlich wenigstens ein zur Polyamidbildung geeignetes Comonomer enthalten, vorzugsweise ausgewählt unter  $\omega$ -Aminocarbonsäureamiden,  $\omega$ -Aminocarbonsäureestern, Dinitrilen und Mi- schungen davon.

25

Das in Schritt a) bereitgestellte Monomergemisch enthält vorzugsweise wenigstens ein C<sub>5</sub>- bis C<sub>12</sub>-Lactam und/oder ein Oligomer davon. Die Lactame sind insbesondere ausgewählt unter  $\varepsilon$ -Caprolactam, 2-Piperidon ( $\delta$ -Valerolactam), 2-Pyrrolidon ( $\gamma$ -Butyrolactam), Capryllactam, Önanthlactam, Lauryllactam, deren Mischungen und Oligome- 30 ren davon. Besonders bevorzugt wird in Schritt a) ein Monomergemisch bereitgestellt, das  $\varepsilon$ -Caprolactam enthält. Insbesondere wird in Schritt a) ein Monomergemisch bereitgestellt, das ausschließlich  $\varepsilon$ -Caprolactam als Monomerkomponente enthält.

- 35 Weiterhin ist es auch möglich, dass in Schritt a) ein Monomergemisch bereitgestellt wird, das zusätzlich zu wenigstens einem Lactam wenigstens ein damit copolymerisierbares Monomer (M) enthält.

Geeignete Monomere (M) sind Dicarbonsäuren, beispielsweise aliphatische C<sub>4-10</sub>-alpha, omega-Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Acelainsäure, Sebacinsäure und Dodecandisäure. Auch aromati-

40

## 14

sche C<sub>8-20</sub>-Dicarbonsäuren, wie Terephthalsäure und Isophthalsäure, können eingesetzt werden.

Als Monomere (M) geeignete Diamine können  $\alpha,\omega$ -Diamine mit vier bis zehn Kohlenstoffatomen, wie Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin, Hexamethylendiamin, Heptamethylendiamin, Octamethylendiamin, Nonamethylendiamin und Decamethylendiamin eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist Hexamethylendiamin.

Unter den als Monomere (M) geeigneten Salzen der genannten Dicarbonsäuren und Diaminen ist insbesondere das Salz aus Adipinsäure und Hexamethylendiamin, so genanntes AH-Salz, bevorzugt.

Geeignete Monomer (M) sind auch Lactone. Bevorzugte Lactone sind beispielsweise  $\epsilon$ -Caprolacton und/oder  $\gamma$ -Butyrolacton.

Bei der Herstellung der Polyamide können ein oder mehrere Kettenregler eingesetzt werden, beispielsweise aliphatische Amine oder Diamine, wie Triacetondiamin, bzw. Mono- oder Dicarbonsäure, wie Propionsäure und Essigsäure, oder aromatische Carbonsäuren, wie Benzoesäure oder Terephthalsäure.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyamide können zusätzlich übliche Additive, wie Mattierungsmittel, z. B. Titandioxid, Keimbildner, z. B. Magnesiumsilicat, Stabilisatoren, z. B. Kupfer(I)halogenide und Alkalihalogenide, Antioxidantien, Verstärkungsmittel, etc., in üblichen Mengen enthalten. Die Additive werden in der Regel vor, während oder nach der hydrolytischen Polymerisation (Schritt b) zugesetzt. Bevorzugt werden die Additive vor der hydrolytischen Polymerisation in Schritt b) zugesetzt.

Schritt b)

Die Umsetzung der in Schritt a) bereitgestellten Zusammensetzung in Schritt b) kann nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren erfolgen. Derartige Verfahren, z. B. zur Schmelzopolymerisation sind z. B. im Kunststoff Handbuch, ¾ Technische Thermoplaste: Polyamide, Carl Hanser Verlag, 1998, München beschrieben. Auf diese Offenbarung wird hier in vollem Umfang Bezug genommen.

In einer speziellen Ausführung wird in Schritt b) eine lactamhaltige Zusammensetzung in einer hydrolytischen Polymerisation umgesetzt. Ein solches Verfahren wird z. B. im

Kunststoff Handbuch, ¾ Technische Thermoplaste: Polyamide, Carl Hanser Verlag, 1998, München, S. 42-47 und 65-70 beschrieben.

Bevorzugt wird in Schritt b) zur hydrolytischen Polymerisation ein Lactam einer Ring-5 öffnung unter Einwirkung von Wasser unterzogen. Dabei wird z. B. das Lactam zumindest teilweise zur korrespondierenden Aminocarbonsäure gespalten, die dann im Folgeschritt durch Polyaddition und Polykondensation weiter polymerisiert. Wird nach einer bevorzugten Ausführungsform in Schritt a) ein Monomergemisch bereitgestellt, das Caprolactam enthält, so wird dieses unter der Einwirkung von Wasser zumindest teil-10 weise zur korrespondierenden Aminocapronsäure geöffnet und reagiert anschließend unter Polykondensation und Polyaddition zum Polyamid 6.

In einer speziellen Ausführung besteht das in Schritt a) bereitgestellte Monomer-15 gemisch aus wenigstens einem Lactam und erfolgt die hydrolytische Polymerisation in Schritt b) in Gegenwart von 0,1 bis 4 Gew.-% Wasser, bezogen auf die Gesamtmenge des eingesetzten Lactams. Speziell handelt es sich bei dem Lactam um ε-Caprolactam.

Die Umsetzung in Schritt b) erfolgt vorzugsweise kontinuierlich.

20 Geeignete Reaktoren sind die zur Herstellung von Polyamiden üblichen, dem Fachmann bekannten Reaktoren. Bevorzugt erfolgt die hydrolytische Polymerisation in Schritt b) in einem Polymerisationsrohr oder einem Bündel von Polymerisationsrohren. Speziell wird für die hydrolytische Polymerisation in Schritt b) wenigstens ein soge-25 nanntes VK-Rohr eingesetzt, wobei es sich um eine senkrecht stehenden Rohrreaktor handelt. Die Abkürzung "VK" steht dabei für "vereinfacht kontinuierlich".

Die hydrolytische Polymerisation in Schritt b) kann einstufig oder mehrstufig (z. B. 30 zweistufig) erfolgen. Bei einer mehrstufigen Ausführung der Umsetzung in Schritt b) erfolgt bevorzugt wenigstens eine der Stufen in einem VK-Rohr. Bei einer zweistufigen Ausführung der Umsetzung in Schritt b) erfolgt bevorzugt die zweite Stufe in einem VK-Rohr. Bei einer zweistufigen Ausführung der Umsetzung in Schritt b) kann die erste Stufe bevorzugt in einem Druckvorreaktor erfolgen.

35 Die hydrolytische Polymerisation in Schritt b) erfolgt bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 240 bis 280 °C. Bei einer mehrstufigen Ausführung der hydrolytischen Polymerisation in Schritt b) können die einzelnen Stufen bei der gleichen oder bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken erfolgen. Bei Durchführung einer Polymerisationsstufe in einem Rohrreaktor, speziell einem VK-Rohr, kann der Reaktor über die

## 16

gesamte Länge im Wesentlichen die gleiche Temperatur aufweisen. Möglich ist auch ein Temperaturgradient im Bereich wenigstens eines Teils des Rohrreaktors. Möglich ist auch die Durchführung der hydrolytischen Polymerisation in einem Rohrreaktor, der zwei oder mehr als zwei Reaktionszonen aufweist, die bei unterschiedlicher Temperatur und/oder bei unterschiedlichem Druck betrieben werden. Der Fachmann kann die optimalen Bedingungen nach Bedarf, z. B. unter Berücksichtigung der Gleichgewichtsbedingungen, wählen.

Wenn die hydrolytische Polymerisation in Schritt b) einstufig erfolgt, so liegt der absolute Druck im Polymerisationsreaktor bevorzugt in einem Bereich von etwa 1 bis 10 bar, besonders bevorzugt von 1,01 bar bis 2 bar. Besonders bevorzugt wird die einstufige Polymerisation bei Umgebungsdruck durchgeführt.

In einer bevorzugten Ausführung wird die hydrolytische Polymerisation in Schritt b) zweistufig durchgeführt. Durch das Vorschalten einer sogenannten Druckstufe lässt sich eine Verfahrensbeschleunigung erreichen, indem die geschwindigkeitsbestimmende Spaltung des Lactams, speziell von Caprolactam, unter erhöhtem Druck unter ansonsten ähnlichen Bedingungen wie in der zweiten Reaktionsstufe durchgeführt wird. Die zweite Stufe erfolgt dann vorzugsweise in einem VK-Rohr, wie zuvor beschrieben. Bevorzugt liegt der absolute Druck in der ersten Stufe in einem Bereich von etwa 1,5 bis 70 bar, besonders bevorzugt in einem Bereich von 2 bis 30 bar. Bevorzugt liegt der absolute Druck in der zweiten Stufe in einem Bereich von etwa 0,1 bis 10 bar, besonders bevorzugt von 0,5 bar bis zu 5 bar. Insbesondere liegt der Druck in der zweiten Stufe bei Umgebungsdruck.

25

Schritt c)

In Schritt c) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das in Schritt b) erhaltene Polyamid-Präpolymer einer Formgebung unter Erhalt von Polyamidteilchen unterzogen.

30

Bevorzugt wird das in Schritt b) erhaltene Polyamid-Präpolymer zuerst zu einem oder mehreren Strängen geformt. Dazu können dem Fachmann bekannte Vorrichtungen verwendet werden. Geeignete Vorrichtungen sind z. B. Lochplatten, Düsen oder Düsenplatten. Bevorzugt wird das in Schritt b) erhaltene Reaktionsprodukt in fließfähigem Zustand zu Strängen geformt und als fließfähiges strangförmiges Reaktionsprodukt einer Zerkleinerung zu Polyamidteilchen unterzogen. Der Lochdurchmesser liegt vorzugsweise in einem Bereich von 0,5 mm bis 20 mm, besonders bevorzugt 1 mm bis 5 mm, ganz besonders bevorzugt 1,5 bis 3 mm.

Bevorzugt umfasst die Formgebung in Schritt c) eine Granulierung. Zum Granulieren kann das in Schritt b) erhaltene, zu einem oder mehreren Strängen geformte, Polyamid-Präpolymer verfestigt und anschließend granuliert werden. In z. B. Kunststoffhandbuch, ¾ Technische Thermoplaste: Polyamide, Carl Hanser Verlag, 1998, München, S. 68-69 werden geeignete Maßnahmen beschrieben. Ein spezielles Verfahren der Formgebung ist die Unterwassergranulation, die dem Fachmann ebenfalls prinzipiell bekannt ist.

#### Schritt d)

10

Für viele Verwendungszwecke, z. B. zur Herstellung von Folien für Verpackungsmaterialien, ist ein geringerer Restmonomerengehalt im Polyamid erforderlich. In einer speziellen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das in Schritt c) erhaltene Polyamid-Präpolymer vor seiner Weiterverarbeitung im Allgemeinen einer zu-15 mindest teilweisen Entfernung von Monomeren und/oder Oligomeren unterzogen.

Bevorzugt umfasst die Aufarbeitung in Schritt d) eine Extraktion und/oder eine Trocknung.

20

Zur Verringerung des Gehalts an niedermolekularen Komponenten kann das in Schritt c) erhaltene Granulat roher Polyamidteilchen mit einem Extraktionsmittel extrahiert werden, um enthaltene Monomere und Oligomere zumindest teilweise zu entfernen. Dies erfolgt häufig durch kontinuierliches oder diskontinuierliches Extrahieren mit heißem Wasser, wie es z. B. in der DE 25 01 348 A und DE 27 32 328 A beschrieben ist.

25

Zur Reinigung von rohem Polyamid 6 ist auch die Extraktion mit Caprolactam-haltigem Wasser (WO 99/26996 A2) oder die Behandlung im überhitzten Wasserdampfstrom (EP 0 284 986 A1) bekannt. Aus Gründen des Umweltschutzes und der Wirtschaftlichkeit werden die extrahierten Bestandteile, insbesondere im Fall von Polyamid 6 das Caprolactam und die cyclischen Oligomere, in das Verfahren zurückgeführt. An die

30

Extraktion schließt sich üblicherweise eine Trocknung des extrahierten Polyamids an.

Geeignete Verfahren und Vorrichtungen zur Extraktion von Polyamidteilchen sind dem Fachmann prinzipiell bekannt.

35

Bevorzugt wird zur Extraktion in Schritt d) ein Extraktionsmittel eingesetzt, das Wasser enthält oder aus Wasser besteht. In einer bevorzugten Ausführung besteht das Extraktionsmittel nur aus Wasser. In einer weiteren bevorzugten Ausführung enthält das Extraktionsmittel Wasser und ein zur Herstellung des Polyamids eingesetztes Lactam und/oder dessen Oligomere. Im Falle von Polyamid 6 ist es somit auch möglich, zur

Extraktion caprolactamhaltiges Wasser einzusetzen, wie dies in der WO 99/26996 A2 beschrieben ist. Aus Gründen des Umweltschutzes und der Wirtschaftlichkeit werden die extrahierten Bestandteile, insbesondere im Fall von Polyamid 6 das Caprolactam und die cyclischen Oligomere, in das Verfahren zurückgeführt.

5

Die Temperatur des Extraktionsmittels liegt vorzugsweise in einem Bereich von 75 bis 130 °C, besonders bevorzugt von 85 bis 120 °C.

Die Extraktion kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Bevorzugt ist eine

10 kontinuierliche Extraktion.

Bei der Extraktion können die Polyamidteilchen und das erste Extraktionsmittel im Gleichstrom oder im Gegenstrom geführt werden. Bevorzugt ist die Extraktion im Gegenstrom.

15

An die Extraktion schließt sich üblicherweise eine Trocknung des extrahierten Polyamids an. Die Trocknung von Polyamiden ist dem Fachmann prinzipiell bekannt. Beispielsweise kann das extrahierte Granulat durch Inkontaktbringen mit trockener Luft oder einem trockenen Inertgas oder einem Gemisch davon getrocknet werden. Bevorzugt wird ein Inertgas, z. B. Stickstoff, zur Trocknung eingesetzt. Das extrahierte Granulat kann auch durch Inkontaktbringen mit überhitztem Wasserdampf oder einem Gemisch davon mit einem davon verschiedenen Gas, vorzugsweise einem Inertgas, getrocknet werden. Zur Trocknung können übliche Trockner, z. B. Gegenstrom-, Kreuzstrom-, Teller-, Taumel-, Schaufel-, Riesel-, Konus-, Schachttrockner, Wirbelbetten usw., verwendet werden. Eine spezielle Ausführung ist die kontinuierliche Trocknung in sogenannten Trockenrohren, die mit einem unter den Trocknungsbedingungen inerten Gas durchströmt werden. In einer speziellen Ausführung wird zur Trocknung wenigstens ein Schachttrockner eingesetzt.

30

Die Trocknung in Schritt d) und die anschließende Festphasennachpolymerisation können auch in einem Schritt kombiniert werden, wobei z. B. in einem dafür genutzten Rohr der Trocknungsprozess in der Regel im oberen Drittel, die Nachkondensation in der Regel in den unteren beiden Dritteln der verfügbaren Rohrlänge unter Ausschluss von Luftsauerstoff erfolgen kann.

35

#### Schritt e)

Bei der Festphasenkondensation liegt das Polyamid vorzugsweise als ein Granulat mit einem Schüttgewicht von 500 bis 900 kg/m<sup>3</sup>, bevorzugt 600 bis 800 kg/m<sup>3</sup>, besonders

40 bevorzugt 700 bis 800 kg/m<sup>3</sup> vor. Der mittlere Durchmesser der Polyamidteilchen be-

trägt vorzugsweise 1 bis 4 mm, besonders bevorzugt 1,5 bis 3 mm.

In Schritt e) wird das in Schritt c) oder das Schritt d) erhaltene Polyamid in eine Reaktionszone zur Nachpolymerisation eingespeist. Dabei wird das Polyamid in der festen

- 5 Phase nachpolymerisiert, d. h. das Polyamid erfährt eine Wärmebehandlung, wobei die Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes des Polyamids liegt.

Geeignet als Reaktionszone, in der die Nachpolymerisation stattfindet, sind prinzipiell Vorrichtungen, wie sie auch zur Trocknung eingesetzt werden können, z. B. Gegen-

- 10 strom-, Kreuzstrom-, Teller-, Taumel-, Schaufel-, Riesel-, Konus-, Schachttrockner, Wirbelbetten usw. Bevorzugt wird als Reaktionszone, in der die Nachpolymerisation stattfindet, wenigstens ein Reaktor eingesetzt, besonders bevorzugt wenigstens ein Rohrreaktor. In einer speziellen Ausführung wird zur Nachpolymerisation wenigstens ein Schachttrockner eingesetzt. Bevorzugt wird der Schachttrockner von einem heißen,
- 15 unter den Nachpolymerisationsbedingungen inerten Gas durchströmt. Ein bevorzugtes inertes Gas ist Stickstoff.

Geeignete Verfahren zur Nachpolymerisation hydrolytisch hergestellter Polyamide sind dem Fachmann prinzipiell bekannt. Die Nachpolymerisation kann z. B. wie in

- 20 WO 2009153340, EP 1235671 oder EP 0732351 beschrieben durchgeführt werden.

Die Zugabe der wässrigen Lösung, welche die erste Verbindung und die zweite Verbindung enthält, erfolgt erfindungsgemäß vor und/oder während der Festphasennachkondensation bzw. im kombinierten Trocknungs-/Nachkondensationsrohr.

- 25 Das Inkontaktbringen des Polyamid-Präpolymers mit der wässrigen Zusammensetzung kann in der zur Festphasennachpolymerisation eingesetzten Reaktionszone und/oder in einer der Festphasenpolymerisation vorgeschalteten Behandlungszone erfolgen. Die Zuführung der wässrigen Zusammensetzung in die Behandlungszone und/oder die
- 30 Reaktionszone kann über übliche Vorrichtungen erfolgen. Zur Förderung der wässrigen Zusammensetzung kann beispielsweise eine Pumpe eingesetzt werden. Speziell erfolgt die Zuführung der wässrigen Zusammensetzung über wenigstens eine Düse. Die Dosierung der wässrigen Zusammensetzung kann unter Einsatz einer üblichen Dosiervorrichtung erfolgen. Dazu zählen z. B. Dosierpumpen, Dosierventile, Düsen mit definiertem Durchflussmenge, etc. Die Zuführung der wässrigen Zusammensetzung in die Behandlungszone und/oder die Reaktionszone kann über eine oder mehrere Einspeisestellen erfolgen. In der Behandlungszone wird das Polyamid-Präpolymer mit der wässrigen Zusammensetzung vermischt. Dies kann mit Hilfe eines mechanischen Mischers, z. B. einem Schaufelmischer, erfolgen. Es ist aber auch eine Durchmischung
- 35

## 20

ohne aktives Mischorgan möglich, z. B. wenn das Polyamid-Präpolymer durch die Schwerkraft in den nächsten Prozessabschnitt gefördert wird und sich dabei in sich bewegt. Auch eine Zuführung in die Reaktionszone ist möglich.

- 5 Auch bei einer Zugabe der wässrigen Zusammensetzung während der Festphasenkondensation kann ein Inkontaktbringen mit dem Polyamid-Präpolymer in einem verhältnismäßig geringen Zeitraum erfolgen, auch wenn die Festphasennachpolymerisation in der Regel deutlich länger dauert. Die Nachpolymerisation findet beispielsweise kontinuierlich in Türmen über mehrere Stunden statt. Hier kann die wässrige Zusammensetzung über eine oder mehrere Einspeisestellen auf das Granulat aufgesprührt werden. Das Wasser der wässrigen Lösungen verdampft während der Nachpolymerisation. Möglich sind auch Verfahren, bei denen die Nachpolymerisation in Batchfahrtweise, z. B. in Taumeltrocknern, durchgeführt wird. Hier könnte man die Komponenten A und B als Lösungen zu Beginn der Nachpolymerisation zugeben und durch die Tumelbewegung verteilen.

10 Die Nachpolymerisation kann einstufig (in einer einzigen Reaktionszone) erfolgen. Sie kann auch mehrstufig, z. B. zweistufig, in mehreren Reaktionszonen erfolgen, die hintereinander und/oder parallel angeordnet sein können. Bevorzugt wird die Nachpolymerisation einstufig durchgeführt.

15 Bei der Nachpolymerisation liegt die Temperatur in der Reaktionszone bevorzugt in einem Bereich von 120 bis 185 °C, besonders bevorzugt von 150 bis 180 °C.

- 20 Bei der Nachpolymerisation liegt der Druck in der Reaktionszone üblicherweise in einem Bereich von 1 mbar bis 1,5 bar, besonders bevorzugt von 500 mbar bis 1,3 bar.

25 Die Temperierung des Polyamids bei der Nachpolymerisation erfolgt üblicherweise über Wärmeaustauscher, wie Doppelmantel, innenliegende Wärmetauscher oder andere geeignete Vorrichtungen. In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Nachpolymerisation in Schritt e) in Gegenwart wenigstens eines Inertgases. Dann kann die Temperierung des Polyamids bei der Nachpolymerisation zumindest teilweise durch den Einsatz eines heißen Inertgases erfolgen. Bevorzugt wird während der Nachpolymerisation die Reaktionszone von heißem Inertgas durchströmt. Als Inertgas eignen sich beispielsweise Stickstoff, CO<sub>2</sub>, Helium, Neon und Argon sowie Mischungen davon. Bevorzugt wird Stickstoff eingesetzt.

30 Die Verweilzeit in der Reaktionszone im Schritt e) beträgt bevorzugt 1 Stunde bis 100 Stunden, besonders bevorzugt 2 Stunden bis 60 Stunden.

**21**

Ein erfindungsgemäß hergestelltes Polyamid hoher Viskosität erweist sich in der Regel als besonders verarbeitungsstabil während einer Schmelzeextrusion durch Breitschlitz- oder ringförmige Düsen zu Flach- oder Blasfolien sowie durch ringförmige Düsen kleineren Durchmessers zu Monofilamenten.

5

In der Regel reduzieren sich bei der erfindungsgemäßen Synthese von Polyamiden, die über ein nicht-equimolares Verhältnis der vorhandenen Endgruppen (Amino- und Carboxylendgruppen) verfügen, die Remonomerisierungsrate bei der Extrusion oder beim Aufschmelzen, die damit verbundene Reduzierung der Viskosität, insbesondere von hochviskosen Polyamidqualitäten sowie der Gehalt an regenerierten Monomeren in der Fertigware wie Folien, Monofilamenten, Fasern oder Teppichen. Die Reduzierung der Aminoendgruppenzahl erweist sich darüber hinaus als vorteilhaft für spinngefärbte Fasern, wobei die Fleckenanfälligkeit, z. B. von daraus hergestellten Teppichen, deutlich abnimmt.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Behandlung der Polyamide während der Festphasennachkondensation hat in der Regel kaum oder keine negativen Auswirkungen auf die notwendige Verweilzeit der Granulate in der Nachkondensationsstufe. Es wird in der Regel im Gegenteil überraschenderweise sogar eine Beschleunigung beobachtet.

20

Das erfindungsgemäß nachkondensierte Polyamid kann insbesondere zur Herstellung von Folien, Monofilamenten, Fasern, Garnen oder textile Flächengebilden verwendet werden. Hierbei kann der thermische Abbau zu verkürzten Polymerketten bzw. niedrigeren Viskositäten reduziert, die Rückbildung von Monomeren verringert sowie damit verbunden die Anzahl der Reinigungsstopps reduziert und somit die Ausbeute verbessert werden.

Die Erfindung wird nun anhand von Ausführungsbeispielen erläutert:

30

**BEISPIELE**

Der Festphasenpolykondensationsreaktor bestand aus einem beheizten Stahlrohr mit einer Länge von 1000 mm und einem Durchmesser von 100 mm. Das Polyamid 6-

35 Granulat wurde über eine Schleuse von oben zugeführt und über eine Schnecke unten entnommen.

15 kg Granulat wurden mit 7 kg einer Lösung, die die Komponenten A und B enthielt, vermischt. Nach 60 Minuten wurde die Flüssigkeit mittels Fritte/Saugflasche abge-

40 trennt.

## 22

Das Rohr wurde mit 5600 g Granulat gefüllt und von unten mit einem 170 °C heißen Stickstoff-Wasserdampf-Gemisch (490 Nl/h Stickstoff und 29,7 g/h Wasserdampf)

durchströmt. Alle 2 h wurde 330 g Granulat über die Schleuse eingefüllt und 300 g über die Schnecke entnommen. Das Granulat wurde zuvor 2 h in einem Trockenschrank bei

- 5 110 °C vorgewärmt und 2 h in der Schleuse bei 160 °C aufgeheizt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1

VZ des Einsatzstoffs: 144 ml/g

	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> [ppm P]	Succinylsäure [ppm]	Monomer [%]	VZ [ml/g]
VB1	-	-	0,17	205
VB2	55	-	0,17	268
VB3	-	330	0,19	213
B1	80	330	0,15	253

10

Vergleichsbeispiel VB3 zeigt, dass die alleinige Verwendung eines Endcappers ohne eine Phosphorkomponente zu einem starken Abbau der Viskosität des Polyamids während der Folienextrusion führt.

- 15 Aus dem erhaltenen Granulat wurde in einer "Cast Film Line" (120 mm Flachdüse) der Fa. OCS (Witten) bei 270 °C eine Folie erzeugt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2

#	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> [ppm P]	Succinylsäure [ppm]	Mw vor Folienextrusion [g/mol]	Mw nach Folienextrusion [g/mol]
VB4	-	-	115000	116000
VB5	50	-	114000	137000
B2	110	330	118000	118000

20

Die Vergleichsbeispiele VB2 und VB5 zeigen, dass bei Verwendung einer Phosphorkomponente ohne Endcapper das Molekulargewicht und die Viskosität des Polyamids während der Folienextrusion stark ansteigen, was eine individuelle Anpassung jedes Folienextruders an das Produkt notwendig macht.

25

Den erfindungsgemäßen Beispielen B1 und B2 ist zu entnehmen, dass das erfindungsgemäß hergestellte Polyamid verarbeitungsstabil ist, d. h. ein robustes Verhalten

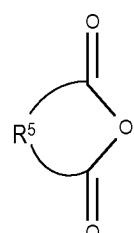
**23**

während der Folienextrusion aufweist, welches sich durch einen geringen Viskositätsabbau sowie ein unverändertes Molekulargewicht auszeichnet.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyamiden, umfassend eine Festphasennachpolymerisation eines Polyamid-Präpolymers, wobei das Polyamid-Präpolymer vor und/oder während der Festphasennachpolymerisation mit einer wässrigen Zusammensetzung in Kontakt gebracht wird, die mindestens die folgenden Komponenten umfasst:
  - A) wenigstens eine erste Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Phosphorsäure, vollneutralisierten Salzen der Phosphorsäure, teilneutralisierten Salzen der Phosphorsäure und Gemischen daraus, und
  - B) wenigstens eine von A) verschiedene zweite Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einer Säure, einem Anhydrid, einem Lacton, Ammoniak, einem Amin und Gemischen daraus, mit der Maßgabe, dass die zweite Verbindung kein Phosphorsäureanhydrid ist,und wobei das Inkontaktbringen des Polyamid-Präpolymers mit der wässrigen Zusammensetzung bei einer Temperatur und einem Druck erfolgt, bei denen die wässrige Zusammensetzung flüssig ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem man zur Herstellung des Polyamid-Präpolymers
  - a) eine wässrige Zusammensetzung bereitstellt, die wenigstens eine zur Polyamidbildung geeignete Komponente enthält, die ausgewählt ist unter Salzen aus wenigstens einer Dicarbonsäure und wenigstens einem Diamin, Lactamen,  $\omega$ -Aminosäuren, Aminocarbonsäurenitrilen und Mischungen davon,
  - b) die in Schritt a) bereitgestellte Zusammensetzung in einer Polymerisation bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Wasser unter Erhalt eines Polyamid-Präpolymers umsetzt,
  - c) das in Schritt b) erhaltene Polyamid-Präpolymer einer Formgebung unter Erhalt von Polyamidteilchen unterzieht,
  - d) gegebenenfalls die in Schritt c) erhaltenen Polyamidteilchen einer Aufarbeitung unterzieht,

- e) die in Schritt c) oder die in Schritt d) erhaltenen Polyamidteilchen zur Festphasennachpolymerisation einsetzt.
- 5 3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die Aufarbeitung in Schritt d) eine Extraktion und/oder eine Trocknung umfasst.
- 10 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polyamid ausgewählt ist unter PA 6, PA 11, PA 12, PA 46, PA 66, PA 666, PA 69, PA 610, PA 612, PA 96, PA 99, PA 910, PA 912, PA 1212, PA 6T, PA 9T, PA 10T, PA 12T, PA 6I, PA 9I, PA 10I, PA 12I, PA 6T 6I, PA MXD6, PA MACM I, PA MACM T, PA PACM I, PA PACM T und Copolymeren und Gemischen davon.
- 15 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Komponente B) wenigstens eine Säure umfasst, ausgewählt unter Monocarbonsäuren R<sup>1</sup>-COOH, Dicarbonsäuren R<sup>2</sup>-(COOH)<sub>2</sub> und Gemischen davon, worin R<sup>1</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-bis C<sub>10</sub>-Alkyl oder Phenyl steht und R<sup>2</sup> für eine chemische Bindung, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylen oder Phenylen steht.
- 20 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Komponente B) Bernsteinsäure umfasst oder aus Bernsteinsäure besteht.
- 25 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Komponente B) wenigstens eine Säure umfasst, die ausgewählt ist unter Phosphonsäure, Phosphinsäure und Phosphonaten.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Komponente B) wenigstens ein Anhydrid umfasst, ausgewählt unter
- 30 - aliphatischen Anhydriden R<sup>3</sup>-C(=O)-O-C(=O)-R<sup>4</sup>, worin R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander für C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl stehen
- alicyclischen oder aromatischen Anhydriden der Formel



worin  $R^5$  für  $C_2$ - $C_6$ -Alkylen,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenylen,  $C_2$ - $C_6$ -Alkinylen oder einen zweiwertigen, gesättigten oder ein- oder mehrfach ungesättigten oder aromatischen cyclischen Rest steht, und

- 5 - Mischungen davon
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Komponente B) wenigstens ein Lacton umfasst, ausgewählt unter  $\gamma$ -Lactonen,  $\delta$ -Lactonen,  $\epsilon$ -Lactonen und Gemischen davon.
- 10 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Komponente B) wenigstens ein Amin umfasst, ausgewählt unter Ammoniak, primären Aminen  $R^6-NH_2$ , sekundären Aminen  $R^6R^7-NH_2$ , tertiären Aminen  $R^6R^7R^8-N$ , quartären Aminen  $R^6R^7R^8R^9-N^+(X^-)$ , Diaminen  $(H_2N)-R^{10}-(NH_2)$  und Gemischen davon, worin  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkyl, Aryl,  $C_7$ - $C_{20}$ -Arylalkyl oder  $C_8$ - $C_{20}$ -Alkylarylalkyl ist,  $R^{10}$   $C_2$ - $C_{10}$ -Alkylen ist und  $X^-$  ein Anion-äquivalent ist.
- 15 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die wässrige Zusammensetzung auf das Polyamid-Präpolymer aufgesprüht wird.
- 20 12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei das Aufsprühen der wässrigen Zusammensetzung kontinuierlich erfolgt.
- 25 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die wässrige Zusammensetzung innerhalb eines Zeitraums von maximal 30 Sekunden, bevorzugt von maximal 10 Sekunden mit dem Polyamid-Präpolymer in Kontakt gebracht wird.
- 30 14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die wässrige Lösung mechanisch auf der Oberfläche des Polyamid-Präpolymers verteilt wird.
- 35 15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei die mechanische Verteilung mittels Misch- und Dispergierelementen, wie z. B. Schaufeln, Wendeln, Scheiben oder Haken, insbesondere mit einem Schaufelmischer, erfolgt.
16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die wässrige Zusammensetzung 0,25 Gew.-% bis 1 Gew.-% wenigstens einer phosphorhaltigen Komponente A) enthält.

Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die wässrige Lösung 0,25 Gew.-% bis 1 Gew.-% der Komponente B) enthält.

- 5 17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei Molverhältnis der Komponente B zu den reaktiven Gruppen des Präpolymers 1:50 bis 1:5 ist.
18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei Molverhältnis der Komponente B, ausgewählt unter Säuren, Anhydriden oder Lactonen, zu den 10 Aminoendgruppen (AEG) des Präpolymers 1:50 bis 1:5 ist.
19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Molverhältnis der Komponente B, ausgewählt unter Aminen oder Ammoniak, zu den Carboxy- 15 lendgruppen (CEG) des Präpolymers 1:50 bis 1:5 ist.
20. Polyamidzusammensetzung, herstellbar mittels eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 19.
21. Verwendung einer Polyamidzusammensetzung nach Anspruch 20 zur Herstellung 20 von Folien, Monofilamenten, Fasern, Garnen oder textilen Flächengebilden.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2014/058797

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
INV. C08G69/06 C08G69/30 C08L77/06  
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C08G C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 234 644 A (SCHUETZE GUSTAV [CH] ET AL) 10 August 1993 (1993-08-10) cited in the application	1-19
Y	claims 1, 20, 21	1-19
A	example 2	20,21
Y	-----	
	WO 2012/031950 A1 (BASF SE [DE]; GRUETZNER ROLF-EBERT [DE]; KEELAPANDAL RAMAMOORTHY SHAN) 15 March 2012 (2012-03-15) cited in the application	1-19
A	claim 3	20,21
Y	-----	
X	GB 1 305 246 A (INVENTA AG) 31 January 1973 (1973-01-31)	20,21
A	example 1	1-19
Y	-----	
X	US 5 663 284 A (KOMINAMI KAZUHIKO [JP] ET AL) 2 September 1997 (1997-09-02)	20
A	example 1	1-19,21
	-----	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
3 July 2014	10/07/2014

Name and mailing address of the ISA/  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Barrère, Matthieu

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/058797

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 5234644	A	10-08-1993	CA DE EP ES FI JP US	2048373 A1 4027063 A1 0474027 A2 2033226 T1 914011 A H05156568 A 5234644 A		28-02-1992 05-03-1992 11-03-1992 16-03-1993 28-02-1992 22-06-1993 10-08-1993
WO 2012031950	A1	15-03-2012	CN EP JP KR WO	103080189 A 2614105 A1 2013537244 A 20130102590 A 2012031950 A1		01-05-2013 17-07-2013 30-09-2013 17-09-2013 15-03-2012
GB 1305246	A	31-01-1973	AT CA CH DE ES FR GB IE JP NL RO	307741 B 965198 A1 520170 A 2033653 A1 381556 A1 2054347 A5 1305246 A 34372 B1 S4928679 B1 7010033 A 55902 A1		12-06-1973 25-03-1975 15-03-1972 21-01-1971 01-11-1972 16-04-1971 31-01-1973 16-04-1975 29-07-1974 12-01-1971 20-11-1973
US 5663284	A	02-09-1997	CA CN EP KR TW US	2156233 A1 1127266 A 0697429 A2 100344888 B1 339343 B 5663284 A		18-02-1996 24-07-1996 21-02-1996 23-11-2002 01-09-1998 02-09-1997

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/058797

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. C08G69/06 C08G69/30 C08L77/06  
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 C08G C08L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 234 644 A (SCHUETZE GUSTAV [CH] ET AL) 10. August 1993 (1993-08-10) in der Anmeldung erwähnt	1-19
Y	Ansprüche 1, 20, 21	1-19
A	Beispiel 2	20,21
Y	----- WO 2012/031950 A1 (BASF SE [DE]; GRUETZNER ROLF-EBERT [DE]; KEELAPANDAL RAMAMOORTHY SHAN) 15. März 2012 (2012-03-15) in der Anmeldung erwähnt	1-19
A	Anspruch 3	20,21
X	----- GB 1 305 246 A (INVENTA AG) 31. Januar 1973 (1973-01-31)	20,21
A	Beispiel 1	1-19
Y	-----	
X	US 5 663 284 A (KOMINAMI KAZUHIKO [JP] ET AL) 2. September 1997 (1997-09-02)	20
A	Beispiel 1	1-19,21
	-----	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

3. Juli 2014

10/07/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Barrère, Matthieu

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/058797

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5234644	A	10-08-1993	CA DE EP ES FI JP US	2048373 A1 4027063 A1 0474027 A2 2033226 T1 914011 A H05156568 A 5234644 A		28-02-1992 05-03-1992 11-03-1992 16-03-1993 28-02-1992 22-06-1993 10-08-1993
WO 2012031950	A1	15-03-2012	CN EP JP KR WO	103080189 A 2614105 A1 2013537244 A 20130102590 A 2012031950 A1		01-05-2013 17-07-2013 30-09-2013 17-09-2013 15-03-2012
GB 1305246	A	31-01-1973	AT CA CH DE ES FR GB IE JP NL RO	307741 B 965198 A1 520170 A 2033653 A1 381556 A1 2054347 A5 1305246 A 34372 B1 S4928679 B1 7010033 A 55902 A1		12-06-1973 25-03-1975 15-03-1972 21-01-1971 01-11-1972 16-04-1971 31-01-1973 16-04-1975 29-07-1974 12-01-1971 20-11-1973
US 5663284	A	02-09-1997	CA CN EP KR TW US	2156233 A1 1127266 A 0697429 A2 100344888 B1 339343 B 5663284 A		18-02-1996 24-07-1996 21-02-1996 23-11-2002 01-09-1998 02-09-1997