

Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8006173**

Nederland

⑲ NL

⑤4 **Werkwijze voor de bereiding van een blokcopolymeer, dat een polyetheramide en een polylactam bevat.**

⑤1 Int.Cl.<sup>3</sup>: C08G69/40.

⑦1 Aanvrager: Suntech, Inc. te Philadelphia, Pennsylvanië, Ver. St. v. Am.

⑦4 Gem.: Ir. C.M.R. Davidson c.s.  
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade  
Dr. Kuiperstraat 6  
2514 BB 's-Gravenhage.

②1 Aanvraag Nr. 8006173.

②2 Ingediend 12 november 1980.

③2 Voorrang vanaf 14 november 1979.

③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).

③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 133370 .

②3 --

⑥1 --

⑥2 --

④3 Ter inzage gelegd 16 juni 1981.

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

Werkwijze voor de bereiding van een blokcopolymeer, dat een polyetheramide en een polylactam bevat.

Gebied van de uitvinding.

De uitvinding betreft een nieuw en nuttig proces, dat gericht is op de bereiding van een blokcopolymeer. De werkwijze is gericht op de bereiding van een blokcopolymeer van twee verschillende amidepolymeren, dat bijvoorbeeld, na verder verwerken, kan worden toegepast als vezel. Het copolymeer bevat blokken van recurente monomere eenheden van elk van de twee verschillende amidepolymeren. Een van de amidepolymeren is een polyetheramide en het andere is een polylactam, dat inherent ethervrij is. Ter vergelijking diene, dat een copolymeer willekeurige opeenvolgingen van recurente eenheden van elk van de hiervoor genoemde copolymeren kan bevatten. Het laatste wordt vaak aangeduid als een willekeurig copolymeer. Zoals bekend is, hebben een blokcopolymeer en een willekeurig copolymeer, die uit dezelfde verbindingen zijn bereid, verschillende eigenschappen.

Beschrijving van de stand van de techniek.

Smeltmengen is een algemeen bekende methode voor het bereiden van blokcopolymeer, dat amidepolymeren bevat. Ze omvat mengen van de twee verschillende amidepolymeren, verhitten van het mengsel tot een temperatuur boven tenminste één van de amidepolymeer smeltpunten, maar beneden de ontledingstemperaturen en mengen van de verhitte polymeren op een temperatuur, totdat een blokcopolymeer is gevormd. Het verhitten wordt vervolgens gestopt en het copolymeer laat men koelen. Een dergelijke werkwijze is beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 4.136.133, 4.130.602, 4.113.794 en 4.168.602. De lering van deze octrooischriften dient als hier ingelast te worden beschouwd.

Andere methoden voor het bereiden van blokcopolymere worden beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 4.044.071 en 4.045.511. Ook de lering van deze octrooischriften dient als hier

ingelast te worden beschouwd. In de twee laatste octrooischriften wordt een blokcopolymeer bereid door mengen van een polyamide (ethervrij) en een zout van een pre-polyetheramide, verhitten van het mengsel op een geschikte temperatuur totdat het zout polymeriseert en het verkregen polymeer blokken met het polyamide vormt.

Gevonden werd echter dat, in tegenstelling tot de verwachting dat een willekeurig copolymeer gevormd zou worden door verhitten van een mengsel van een lactam en een polyetheramide, in werkelijkheid een blokcopolymeer wordt gevormd. De verwachting van een willekeurig copolymeer is gebaseerd op het concept, dat wanneer bijvoorbeeld het caprolactam korte ketens begint te vormen, amide-uitwisseling tussen de korte ketens en polyetheramide zal optreden en een willekeurige structuur vormt in plaats van een blokstructuur.

15

#### Samenvatting.

Gevonden werd, dat een blokcopolyamide dat een polyetheramide en een polylactam bevat, bereid kan worden door polymeriseren van het lactam, bijvoorbeeld caprolactam, in contact met een polyetheramide, bijvoorbeeld poly(4,7-dioxadecamethyleenadipamide) ter vorming van polylactam in situ en voor vormen van blokcopolyamide door reactie van het polylactam en polyetheramide. Een van de voordelen van de onderhavige methode, in het bijzonder wanneer een lactam zoals caprolactam wordt gebruikt, is dat ze kan worden uitgevoerd in de bestaande nylon-6 inrichtingen met minimale modificaties.

25

#### Beschrijving.

De werkwijze omvat in contact brengen van een mengsel van lactam en een polyetheramide bij een verhoogde temperatuur, waarbij het lactam polymeriseert. De temperatuur is lager dan de temperatuur, waarbij excessieve ontleding van het polyetheramide reagens of blokcopolymeer plaats heeft. Dergelijke temperaturen kunnen gemakkelijk door een deskundige worden vastgesteld aan de hand van de onderhavige beschrijving en worden gehandhaafd,

35

totdat het gewenste blokcopolymeer van een polylactam en een polyetheramide is gevormd. Het blokcopolymeer kan bijvoorbeeld worden toegepast als vezel.

Een van de componenten, die in de onderhavige werkwijze wordt toegepast als uitgangsmateriaal, is een lactam. Een lactam is een cyclisch amide, dat polymeriseert zonder vorming van water. Het vormt AB type nylons, bijvoorbeeld nylon-3, nylon-4, nylon-7 en nylon-8 en dergelijke. In het algemeen is een lactam een laagsmeltende vaste stof. Voorbeelden van lactamen omvatten 2,5-diketopiperazine, 2-pyrrolidinon, caprolactam, enantholactam, dodecanolactam,  $\beta$ -propiolactam en capryllactam. Gesubstitueerde lactamen, zoals  $\gamma$ -methylcaprolactam,  $\gamma$ -n-propylcaprolactam,  $\gamma$ -t-butylcaprolactam,  $\epsilon$ -methylcaprolactam en  $\alpha,\alpha$ -dimethyl- $\beta$ -propiolactam kunnen ook worden gebruikt. De bereiding van lactamen en de eigenschappen daarvan worden beschreven in Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Volume 10, alsook de methoden voor het polymeriseren daarvan. Een van de eigenschappen van een lactam is, dat het in de gesmolten toestand een goed oplosmiddel is voor een polyetheramide.

De andere als uitgangsmateriaal toegepaste component is een polyetheramide. Geprefereerde polyamiden zijn die met de formules 1 en 2 van het formuleblad, waarin  $R_1$ ,  $R_2$  en  $R_3$  waterstof,  $C_1$ - $C_{10}$  alkylen en  $C_3$ - $C_{10}$  isoalkylen zijn en  $R_4$  een  $C_1$ - $C_{10}$  alkyleen of  $C_3$ - $C_{10}$  isoalkyleen is en  $R_5$  een  $C_0$ - $C_{10}$  alkyleen,  $C_3$ - $C_{10}$  isoalkyleen of  $C_6$ - $C_{20}$  aryleen is. De bereiding daarvan wordt beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 4.130.602, 4.136.133 en 4.168.002 en de lering van deze octrooischriften dient als hier opgenomen te worden beschouwd. In deze octrooischriften wordt ook de bereiding beschreven van voorlopers, bijvoorbeeld zouten, die gebruikt worden voor de bereiding van de hiervoor genoemde polymeren.

Voorbeelden van enkele van de hiervoor genoemde polyetheramiden omvatten een geprefereerd poly-(4,7-dioxadecamethyleenadipamide), poly(4,7-dioxadecamethyleensebacamide), poly(4,9-dioxadodecamethyleenadipamide), poly(4,8-dioxa-6,6-dimethylundecamethyleenadipamide), poly(4,7-dioxa-2,9-dimethyldodecamethyleenadipamide), poly(4,7-dioxadecamethyleen-2-methyladipamide), poly-

(4-oxaheptamethyleenadipamide) en poly(4-oxa-2,6-dimethylmonomethyleenadipamide).

In het algemeen kan de hoeveelheid van elke component, die wordt toegepast voor de bereiding van het blokcopolymeer, sterk variëren, afhankelijk van het gewenste blokcopolymeer. Typisch is echter de geprefereerde verhouding van lactam en polyetheramide in het traject van ongeveer 5 gew.% tot ongeveer 70 gew.%, liefst van 10-40 gew.%.

De werkwijze volgens de uitvinding kan omvatten brengen van het lactam in een geschikte houder, bijvoorbeeld een reactor, die is voorzien van verhittings- en koelorganen en roerorganen. Vervolgens wordt het lactam verhit tot een temperatuurtraject tussen ongeveer het smeltpunt en de polymerisatietemperatuur daarvan. Voor caprolactam is het smeltpunt ongeveer  $68-69^{\circ}\text{C}$ , terwijl de polymerisatietemperatuur is in het traject tussen ongeveer  $230$  en ongeveer  $280^{\circ}\text{C}$ . Tijdens het verhitten kan het lactam worden geroerd voor vergemakkelijken van warmte-overdracht. Wanneer het lactam eenmaal is gesmolten, kan vast of gesmolten polyetheramide aan de reactor worden toegevoegd. In het algemeen zal het vaste polyetheramide in de vorm van deeltjes zijn. Wanneer bijvoorbeeld vast poly(4,7-dioxadecamethyleenadipamide) wordt toegevoegd aan gesmolten caprolactam, lost het laatste het eerste op en dit is een geprefereerde uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de uitvinding. Een gesmolten polyetheramide kan worden bereid door het te verhitten tot een temperatuur boven zijn smeltpunt, maar beneden zijn ontledingstemperatuur. Voor poly(4,7-dioxadecamethyleenadipamide) is het smeltpunt ongeveer  $190^{\circ}\text{C}$ , terwijl de ontledingstemperatuur bij ongeveer  $280-290^{\circ}\text{C}$  is. Als hier gebruikt, heeft ontleding betrekking op de vorming van niet-gespecificeerde produkten, zoals blijkt uit bijvoorbeeld verkleuring.

Nadat het mengsel van het lactam en het polyetheramide is bereid, wordt het verhit tot een temperatuur, waarbij het lactam polymeriseert. De polymerisatietemperatuur wordt gehandhaafd, totdat het gewenste blokcopolymeer van polylactam en polyetheramide is gevormd. Zoals bekend, kan polymerisatie plaats hebben

over een ruim traject van temperaturen, waarbij de polymerisatiesnelheid betrekkelijk laag is bij een lagere temperatuur en betrekkelijk snel bij een hogere temperatuur. Voor een bepaalde combinatie van amide uitgangsmaterialen kan er echter een optimaal temperatuurtraject zijn, afhankelijk van bijvoorbeeld de toegepaste inrichting. Het bereiken van de geprefereerde polymerisatietemperatuur kan bijvoorbeeld omvatten werken bij enkele verschillende temperatuurniveaux. Zo kan het eerste polymerisatietemperatuurniveau dat zijn, waarbij polymerisatie plaats heeft. Vervolgens wordt een hogere temperatuur toegepast, die hoewel nog in het polymerisatietraject, de vorming van de blokken meer vergemakkelijkt. Met een mengsel van caprolactam en poly(4,7-dioxadecamethyleenadipamide) bijvoorbeeld kan de eerste temperatuur ongeveer 230-250° C zijn, gedurende welke polymerisatie plaats heeft, maar de snelheid van blokvorming laag is. Het tweede temperatuurtraject kan ongeveer 250-280° C zijn, waarin de snelheid van blokvorming sneller is (dan bij 230-250° C), maar waarbij polymerisatie zal plaats hebben met een grotere snelheid dan in het lagere temperatuurtraject (230-250° C). Het voornoemde temperatuurtraject kan ook worden toegepast op mengsels van andere lactamen en andere polyetheramiden. Een boven de grens van elk van de hiervoor genoemde temperaturen is de ontleidingstemperatuur van het blokcopolymeer of de reagentia, die gedurende een aanmerkelijke tijdperiode niet moet worden overschreden, daar anders degradatie optreedt, welke ongewenste reacties veroorzaakt met de daaraan verbonden nadelige effecten op de eigenschappen van het verkregen produkt.

Tijdens het verhitten kan bewegen worden toegepast voor vergemakkelijken van de warmte-overdracht, indien gewenst verwijderen van water en voor tot stand brengen van een innig contact tussen de verschillende amide-materialen. Ook kan het bewegen de vorming van het blokcopolymeer bevorderen.

Tijdens het proces kan de druk van het systeem variëren met een vacuum, dat wordt toegepast voor het bevorderen van het verwijderen van vocht, indien aanwezig, terwijl druk wordt toegepast voor onderdrukken van ontsnappen van enig reagens.

Een andere variatie van de werkwijze volgens de uitvinding is, dat aanvankelijk een mengsel van deeltjes van het lactam en deeltjes van het polyetheramide wordt bereid bij omgevingstemperatuur. Nadat de deeltjes voldoende bewogen zijn voor  
5 verzekeren van een goed mengen, wordt de temperatuur van het mengsel verhoogd tot tenminste ongeveer het smeltpunt van het lactam en vervolgens daarna de werkwijze als hiervoor beschreven. Nog een andere variatie van de werkwijze volgens de uitvinding is, dat de deeltjes van een geschikt lactam worden toegevoegd aan gesmolten  
10 polyetheramide. In deze variatie is de temperatuur van het gesmolten polyetheramide zodanig, dat ze het lactam doet polymeriseren, gevolgd door de werkwijze als hiervoor beschreven.

De werkwijze volgens de uitvinding kan ook op continue basis worden uitgevoerd. Het lactam kan worden gesmolten  
15 in een leidingreactor, die een andere leidingreactor voedt, waarin gesmolten polyetheramide stroomt. Bij de vereniging van de twee leidingreactoren kan mengen plaats hebben en later kan de temperatuur van het vloeiend mengsel, wanneer deze nog niet voldoende hoog is, verhoogd worden tot de juiste hoge temperatuur of temperaturen  
20 voor tot stand brengen van polymerisatie en vorming van het blokcopolymeer.

In zowel de continue werkwijze als de ladingsgewijze werkwijze laat men het materiaal, nadat eenmaal het blokcopolymeer is gevormd, koelen of wordt het gekoeld. Na koelen kan het  
25 blokcopolymeer worden verkleind tot deeltjes of als zodanig worden verder verwerkt. Het laatste kan bijvoorbeeld omvatten smeltspinnen tot een continu filament, dat in textielprodukten kan worden toegepast.

De tijd, die vereist is voor vormen van het  
30 blokcopolymeer in de werkwijze volgens de uitvinding hangt af van de toegepaste inrichting, de hoeveelheid verwerkt materiaal en andere factoren. Te veel tijd kan echter oorzaak zijn, dat het gevormde blokcopolymeer geleidelijk overgaat in een ongewenst willekeurig copolymeer. Tijdens de werkwijze kunnen echter monsters worden ge-  
35 nomen en metingen aan de monsters worden uitgevoerd voor vaststellen

van de mate van polymerisatie en/of de mate van vorming van het  
 blokcopolymeer. Het laatste kan worden bepaald door gefractioneerde  
 precipitatie van het polymeer in mierzuur, welke bepaling gede-  
 tailleerd wordt beschreven in de Amerikaanse octrooischriften  
 5 4.045.511 en 4.045.512, welke hier als ingelast dienen te worden  
 beschouwd.

De uitvinding wordt toegelicht in de volgende  
 voorbeelden.

#### 10 Voorbeelden

In glazen buizen werden eerst drie proeven uit-  
 gevoerd om vast te stellen, of de methode al dan niet resulteert in  
 een blokcopolymeer. Geschikte hoeveelheden vast caprolactam, N30203-6  
 (poly(4,7-dioxadecamethyleenadipamide)) en vast aminocapronzuur  
 15 (een bekende initiator) werden toegevoegd aan een grote proefbuis  
 met een rubber stop, waarin twee openingen aanwezig zijn. De ope-  
 ningen waren respectievelijk voor een spiraalvormige roerder en een  
 stikstofinlaat. Lucht werd met behulp van stikstof uit de buis ver-  
 wijderd en daarna werd de buis verhit in een geschikt vloeistof-damp  
 20 bad. Het mengsel van de materialen werd geroerd met de spiraal-  
 vormige roerder, die gedurende de vereiste tijd door een luchtmotor  
 werd aangedreven. Voordat men het gesmolten materiaal laat koelen,  
 werd de roerder uit de buis verwijderd. De hoeveelheid van elk  
 toegevoegd materiaal is vermeld in tabel A, tezamen met de toege-  
 25 paste temperatuur en de duur van de verhitting.

Uit tabel A blijkt, dat het vooraf gevormde  
 N-30203-6 voor elke proef een andere viscositeit had. De verschil-  
 lende viscositeiten refereren aan verschillende ketenlengten. Het  
 doel van toepassen van verschillende ketenlengten was om vast te  
 30 stellen, of dit een effect zou hebben op de lengten van het blok  
 van het verkregen polymeer. Zoals blijkt uit de oplosbaarheid in  
 mierzuur (mierzuurconcentratie bij 50 % terugwinning) werd enig  
 effect waargenomen. Proef 3 werd kennelijk bij een te lage tempera-  
 tuur en gedurende een te korte tijd uitgevoerd, zoals blijkt uit  
 35 het percentage extraheerbare stoffen. Dit suggereert, dat veel van

het lactam nooit polymeriseerde. De oplosbaarheden in mierzuur voor de proeven 1, 2 en 3 wijzen er op, dat blokken waren gevormd, omdat een willekeurig polymeer een waarde van 33,3 zou hebben (mierzuurconcentratie bij 50 % terugwinning).

- 5 De mierzuuroplosbaarheidsproeven zijn bekend en de methode, beschreven in het Amerikaans octrooischrift 3.045.512 werd toegepast. De twee proeven zijn de mierzuurconcentratie, wanneer 50 % opgelost copolymeer is teruggewonnen en de maximum hoeveelheid opgelost copolymeer, teruggewonnen uit een gestandaardiseerde mierzuuroplossing.

TABEL A

Effect van verschillende variabelen op de blokvorming.

| <u>Proef</u>                        | <u>1</u> | <u>2</u> | <u>3</u> |
|-------------------------------------|----------|----------|----------|
| Voeding                             |          |          |          |
| 15 Caprolactam, g                   | 28       | 28       | 28       |
| N-30203-6, g                        | 12       | 12       | 12       |
| N-30203-6 viscositeit ( $\eta$ inh) | 0,26     | 0,74     | 0,89     |
| Aminocapronzuur, g                  | 1,35     | 1,35     | 1,35     |
| Werkomstandigheden                  |          |          |          |
| Temperatuur, °C                     | 250      | 250      | 190-245  |
| Tijd, uren                          | 5        | 5        | 2-0,5    |
| 20 Produkt analyse                  |          |          |          |
| Viscositeit ( $\eta$ inh)           | 0,9      | 1,1      | 1,6      |
| Extraheerbare stoffen, gew. %       | 10       | 19       | 33       |
| Oplosbaarheid in mierzuur           |          |          |          |
| Mierzuurconcentratie bij            |          |          |          |
| 50 % terugwinning                   | 43,7     | 43,7     | 44,3     |
| Max. terugwinning                   | 95,0     | 96,0     | 93,2     |
| 25                                  |          |          |          |

- Aan een reactor van 7,5 l werden toegevoegd 1090 g vast poly(4,7-dioxadecamethyleenadipamide) en 2542 g vast caprolactam. Het polyetheramide werd bereid als beschreven in de voorbeelden van het Amerikaans octrooischrift 4.130.602 en had een molecuulgewicht van ongeveer 30.000, waarbij y een waarde heeft van ongeveer 111 en z van ongeveer 167. Ook werden in de voeding opgenomen 18 g vast natriumbenzeenfosfinaat, een bekende anti-oxydant. De reactor werd doorgespoeld met stikstof en tijdens de proef gehouden onder een stikstofdruk van 0,7 kg/cm<sup>2</sup>. De geroerde inhoud van de reactor werd verhit tot een temperatuur van 250° C, op welk

ogenblik een monster werd genomen. De inhoud werd nog 5 uren gehouden op een temperatuur van  $250^{\circ}\text{C}$ , waarbij met tussenpozen van 1 uur monsters werden genomen.

Tabel B vermeldt de resultaten van de op de  
5 monsters uitgevoerde proeven.

TABEL B

Effect van de reactietijd op de smeltemperatuur van het copolymeer.

|    | Reactie-<br>tijd, uren | % Extraheer-<br>bare stoffen | DSC $-^{\circ}\text{C}$ |           |       | Herkristallisa-<br>tiepunt |
|----|------------------------|------------------------------|-------------------------|-----------|-------|----------------------------|
|    |                        |                              | Begin                   | Werkelijk | Piek  |                            |
| 10 | 1                      | 49,6                         | 132,5                   | 138,0     | 155,5 | -                          |
|    | 2                      | 41,7                         | 158,0                   | 171,5     | 187,5 | -                          |
|    | 3                      | 29,8                         | 155,0                   | 174,0     | 190,5 | -                          |
|    | 4                      | 24                           | -                       | 174,0     | 191,5 | 160,0                      |
| 15 | 5                      | 18,9                         | -                       | 171,5     | 187,5 | 158,0                      |

Het percentage extraheerbare stoffen is de hoeveelheid monomeer of oligomeer, dat opgelost in water achterblijft, wanneer het produkt wordt gewassen met kokend water. Opgemerkt  
20 wordt, dat wanneer de reactietijd toeneemt, de hoeveelheid die in het water achterblijft afneemt, hetgeen er op wijst, dat meer en meer van het polycaprolactam polymeriseert.

De veranderingen in de DSC (Differential scanning  
25 calorimeter) smeltemPERATUREN wijzen op veranderingen in de hoeveelheid van de gevormde blokken. Wanneer de werkelijke DSC temperatuur meer en meer stijgt, worden blokken gevormd als gevolg van transamidering tussen het gevormde polycaprolactam en het polyetheramide. Na ongeveer 4 uren reactietijd begint de werkelijke DSC  
30 temperatuur echter te dalen, hetgeen er op wijst, dat de vorming van willekeurig copolymeer begint. Het werkelijke smeltpunt van een commercieel nylon-6 is ongeveer  $220^{\circ}\text{C}$ .

Na de 5 uren verhitten op  $250^{\circ}\text{C}$  werd de reactor gekoeld tot omgevingstemperatuur en het produkt gesponnen tot  
35 een vezel. De hars had uitstekende vezelkarakteristieken en redelijke

vezeleigenschappen en een goed hydrofoob karakter.

Toepassen van lactamen andere dan caprolactam  
en polyetheramiden andere dan poly(4,7-dioxadecamethyleenadipamide)  
in de voorgaande voorbeelden geeft gelijke resultaten.

# C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor de bereiding van een blokcopolyamide, met het kenmerk, dat een lactam wordt gepolymeriseerd in contact met een polyetheramide ter vorming van een polylactam in situ en ter vorming van blokcopolyamide door reactie van het polylactam en het polyetheramide.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de temperatuur is in het traject tussen 230 en 280° C.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat het polyetheramide wordt opgelost in het gesmolten lactam en de verkregen oplossing wordt verhit tot <sup>de</sup> polymerisatietemperatuur.
4. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het lactam en het vaste polyetheramide worden gemengd en het verkregen mengsel wordt verhit tot de polymerisatietemperatuur.
5. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat gesmolten lactam en gesmolten polyetheramide met elkaar in contact worden gebracht bij de polymerisatietemperatuur.
6. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het vaste lactam en het gesmolten polyetheramide worden gemengd en het verkregen mengsel bij de polymerisatietemperatuur in contact wordt gebracht.
7. Werkwijze volgens één der conclusies 1, 2, 3, 4, 5 of 6, met het kenmerk, dat het lactam caprolactam is.
8. Werkwijze volgens conclusie 1, 2, 3, 4, 5 of 6, met het kenmerk, dat het polyetheramide is poly(4,7-dioxadecamethyleenadipamide).
9. Werkwijze volgens conclusie 1, 2, 3, 4, 5 of 6, met het kenmerk, dat het lactam is caprolactam en het polyetheramide is poly(4,7-dioxadecamethyleenadipamide).