(19) **Bundesrepublik Deutschland**
**Deutsches Patent- und Markenamt**

(10) **DE 695 00 807 T3** 2005.09.15

# (12) Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 745 106 B2**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **695 00 807.2**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US95/01950**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **95 911 758.1**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 95/22577**
(86) PCT-Anmeldetag: **15.02.1995**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **24.08.1995**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **04.12.1996**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **01.10.1997**
(97) Veröffentlichungstag des geänderten Patents beim EPA: **29.12.2004**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **15.09.2005**

(51) Int Cl.[7]: **C08K 13/00**
**C08K 5/095, C08K 5/51, C08K 5/524, C08K 5/526, C08K 3/32, C08G 69/28, C08K 3/16, C08K 5/00**

(30) Unionspriorität:
**197083** **16.02.1994** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, NL**

(73) Patentinhaber:
**E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del., US**

(72) Erfinder:
**PAGILAGAN, Rolando, Umali, Parkersburg, WV 26104, US**

(74) Vertreter:
**Abitz & Partner, 81679 München**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYAMIDEN MIT VERBESSERTER FÄRBUNG UND VERARBEITUNG**

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

## Beschreibung

Hintergrund

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyamidharzen mit verbesserter Farbe und Verarbeitbarkeit. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyamidharze eignen sich besonders für Formpreß- und Extrudierungsanwendungen und werden in Gegenwart von bestimmten Phosphorverbindungen in Verbindung mit bestimmten mehrwertigen Metallverbindungen hergestellt.

**[0002]** Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, Polyamidharze zur Verfügung zu stellen, welche ursprünglich weniger gelb erscheinen als die gleichen Harze, die nicht erfindungsgemäß hergestellt worden sind. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, Polyamidharze zur Verfügung zu stellen, die bei der Lagerung in einem geringeren Ausmaß einer Verfärbung (d. h., einer Zunahme der Gelbfärbung) unterliegen im Vergleich zu den gleichen Harzen, die nicht erfindungsgemäß hergestellt worden sind. Darüber hinaus ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Polyamidharze zur Verfügung zu stellen, die während der anschließenden Schmelzverarbeitungsschritte keiner wesentlichen Molekulargewichtszunahme unterliegen.

**[0003]** Es ist allgemein bekannt, daß Polyamidharze bei der Herstellung nach herkömmlichen bekannten Verfahren ohne Zugabe von konventionellen Pigmenten dazu neigen, in ihrer ursprünglichen Farbe verschiedene Grade an Gelbfärbung aufzuweisen, wobei diese Gelbfärbung mit der Zeit zunimmt. Die Harze zeigen im allgemeinen auch eine zunehmende Gelbfärbung, wenn sie während der nachfolgenden Schmelzverarbeitungsschritte hohen Temperaturen ausgesetzt werden. Beispielsweise wird eine bestimmte Menge an Harz in Form von Regenerat einem wiederholten Aufschmelzen unterworfen, was im allgemeinen dazu führt, daß das formgepreßte oder extrudierte Harz eine erhöhte Gelbfärbung aufweist. Im Hinblick auf die ausgedehnte Lagerungszeit bei einigen dieser Harze und das wiederholte Aufschmelzen während des Formpressens und der Extrusion besteht das Bedürfnis, ein Herstellungsverfahren für verbesserte Polyamidharze zur Verfügung zu stellen, welche ursprünglich und im Laufe der Zeit weniger gelb erscheinen als die gleichen Harze, die nicht erfindungsgemäß hergestellt worden sind.

**[0004]** Polyamidharze und ihre Herstellung sind im Stand der Technik gut bekannt. Sie können beispielsweise durch Eigenpolymerisation von Monoaminocarbonsäuren oder durch Umsetzung eines Diamins mit einer Disäure in im wesentlichen äquimolaren Mengen hergestellt werden. Die Bezugnahme auf Aminosäuren, Diamine und Dicarbonsäuren soll die äquivalenten amidbildenden Derivate von diesen umfassen. Repräsentative Dicarbonsäuren umfassen beispielsweise Adipinsäure, Azelainsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure, während repräsentative Diamine beispielsweise Hexamethylendiamin, Octamethylendiamin, Tetramethylendiamin, 2-Methylpentamethylendiamin, Decamethylendiamin und Dodecamethylendiamin umfassen. Repräsentative Aminosäuren umfassen 6-Aminocapronsäure, 11-Aminoundecansäure und 12-Aminododecansäure. Für die Zwecke der vorliegenden Anmeldung werden die oben genannten Verbindungen als "polyamidbildende Reaktionsteilnehmer" bezeichnet, und dieser Ausdruck soll Kombinationen von Verbindungen sowie auch einzelne Verbindungen umfassen, vorausgesetzt, die Kombination oder die einzelne Verbindung können unter Bildung von Polyamiden polymerisiert werden.

**[0005]** Die US-A-3,384,615 betrifft die Wärmestabilisierung von amorphen, linearen, transparenten Polyamiden von Terephthalsäure, Isophthalsäure und Mischungen dieser Säuren, durch Zugabe von drei stabilisierenden Komponenten, einschließlich einem alkylsubstituierten Diphenylamin, einer Phosphorverbindung und einer Halogenkomponente.

**[0006]** Es ist nun beobachtet worden, daß eine verbesserte Farbe (d. h. verringerte Gelbfärbung) in Polyamiden durch Verwendung bestimmter Phosphorverbindungen erreicht werden kann. Die Phosphorverbindungen dienen als Farbstabilisatoren für die Polyamide, in dem sie das Ausmaß an oxidativem oder thermischem Abbau verringern. Diese Phosphorverbindungen dienen jedoch auch als Polymerisationskatalysatoren und einige von ihnen dienen darüber hinaus als Nukleierungsmittel, wie beispielsweise in der U5-A-4,237,034. Nukleierte Polyamide haben im allgemeinen eine geringere Zähigkeit im Vergleich zu Polyamiden, die nicht nukleiert worden sind, und demzufolge sind Phosphorverbindungen, die als Nukleierungsmittel wirken, in Bereichen nicht besonders erwünscht, in denen ein Zähigkeitsverlust nicht erwünscht ist. Soweit die Phosphorverbindungen als Polymerisationskatalysatoren wirken, unterliegen Polyamide, die diese Phosphorverbindungen enthalten, beim Aufschmelzen in einem Extruder oder in einer Formpreßvorrichtung einer raschen Polymerisation, was zu einer Zunahme des Molekulargewichts (RV) führt, insbesondere dann, wenn das Aufschmelzen unter Bedingungen niedriger Feuchtigkeit durchgeführt wird. Diese Molekulargewichtszunahme führt im Ergebnis zu ei-

nem verringerten Schmelzfluß des Polyamids in einer Formpreßvorrichtung oder in einer anderen Vorrichtung. Bei Formpreß- und Extrusionsvorgängen ist diese Abnahme und Veränderung des Schmelzflusses des Polyamids unerwünscht.

**[0007]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist festgestellt worden, daß die katalytische Wirkung bestimmter Phosphorverbindungen auf ein Polyamidpolymerisationsverfahren verringert oder vollständig unterbunden werden kann, wenn bestimmte mehrwertige Metallverbindungen hinzugefügt werden, ohne daß dabei der gewünschte Effekt der Phosphorverbindung, nämlich die Harzfärbung zu verringern, wesentlich und nachteilig beeinflußt wird. Das Ausmaß, zu welchem die als Katalysator wirkende Phosphorverbindung deaktiviert wird, hängt von den Mengen der Phosphorverbindung und der mehrwertigen Metallverbindung ab, die in dem Polymerisationsverfahren oder der Polyamidschmelze zugesetzt werden.

**[0008]** Für eine ökonomische und wirksame Verfahrenshandhabung ist ein gewisser Grad an katalytischer Wirkung zu Erhöhung des Durchsatzes erwünscht, insbesondere dann, wenn die Polymerisation kontinuierlich durchgeführt wird, was im allgemeinen ein durch die Kinetik begrenztes Verfahren ist.

## Zusammenfassung der Erfindung

**[0009]** Es ist nun ein Verfahren entwickelt worden, bei dem während der Polymerisation bestimmte Phosphorverbindungen anwesend sind, und bei dem bestimmte mehrwertige Metallverbindungen nach der Polymerisation in die Polyamide eingearbeitet werden, und zwar innerhalb der hier beschriebenen Bereiche, wobei sich Polyamidharze ergeben, die nicht nur eine verbesserte ursprüngliche Farbe und Farbstabilität bei der Lagerung zeigen, sondern die auch keiner wesentlichen Molekulargewichtszunahme während der anschließenden Schmelzverarbeitungsschritte unterliegen, im Vergleich zu Polyamidharzen, die ohne diese Phosphorverbindung und mehrwertigen Metallverbindungen hergestellt worden sind. Die nach dem hier beschriebenen Verfahren hergestellten Polyamidharze eignen sich für zahlreiche Formpreßanwendungen (d. h. für Automobilteile, mechanische Teile, elektrische und elektronische Teile, formgepreßte Apparaturen, Sportgerät, Werkzeuge, etc.) und Extrusionsanwendungen (d. h. Schläuche, Stäbe, Filamente, Folien, etc.).

## Detaillierte Beschreibung der Erfindung

**[0010]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyamidharzen, wobei diese Polyamidharze besonders für Formpreß- und Extrusionsanwendungen geeignet sind. Die nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellten Polyamidharze zeigen im Vergleich zu nicht auf diesem Wege hergestellten Polyamidharzen eine verbesserte ursprüngliche Farbe (d. h. verringerte Gelbfärbung) und Farbstabilität bei der Lagerung. Darüber hinaus unterliegen die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyamidharze keiner wesentlichen Molekulargewichtszunahme während nachfolgender Schmelzverarbeitungsschritte.

**[0011]** Das erfindungsgemäße Verfahren, wie es in den Ansprüchen definiert ist, umfaßt etwas genauer gesagt das Polymerisieren von polyamidbildenden Reaktionsteilnehmern in Gegenwart von bestimmten Phosphorverbindungen und das Eincompoundieren bestimmter mehrwertiger Metallverbindungen in die Polyamidschmelze. Polymerisationsverfahren sind gut bekannt und können beispielsweise Chargenverfahren oder kontinuierliche Verfahren sein. Die von der vorliegenden Erfindung in Betracht gezogenen Polymerisationsverfahren sind diejenigen Verfahren, die allgemein zur Herstellung gut bekannter Polyamide, wie z. B. Nylon 6, 11, 12, 66, 69, 610, 612 und ihrer Copolymerer aus gut bekannten polyamidbildenden Reaktionsteilnehmern angewandt werden. Die bevorzugten polyamidbildenden Reaktionsteilnehmer, die im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt werden, sind diejenigen polyamidbildenden Reaktionsteilnehmer, die im allgemeinen zur Herstellung von Nylon 6, 66, 610 und 612 verwendet werden. Die im Rahmen des Verfahrens der vorliegenden Erfindung eingesetzten Phosphorverbindungen und ihre Herstellung sind im Stand der Technik bekannt. Diese Phosphorverbindungen dienen als Farbstabilisatoren und Polymerisationskatalysatoren in Nylons. Sie umfassen phosphorige Säuren, ihre Salze und ihre organischen Ester, wie dies in den Ansprüchen definiert ist. Beispiele für phosphorige Säuren umfassen hypophosphorige Säure, orthophosphorige Säure, pyrophosphorige Säure und diphosphorige Säure. Die Phosphorigsäuresalze, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden, sind Salze der Gruppen IA und IIA, Mangan, Zink, Aluminium, Ammoniak und Alkyl- oder Cycloalkylamine oder -diamine. Beispiele für organische Ester, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignet sind, umfassen Mono-, Di- und Triester von phosphoriger Säure. Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten organischen Ester haben keine direkte Kohlenstoff-Phosphor-Bindungen, so daß diese Ester in Gegenwart von Wasser hydrolisieren und in anorganische Phosphorsäuren und ihre Salze überführt werden. Die Hydrolyse von Phosphorestern, die Kohlenstoff-Phosphor-Bindungen enthalten, erge-

ben organophosphorige Säuren und ihre Salze. Metallsalze dieser organischen Phosphorigsäuren wirken im allgemeinen in Nylons als Nukleierungsmittel (US-A-4,237,034), was zu einer unerwünschten Verringerung der Polymerzähigkeit führen kann. Die im Rahmen des Verfahrens der vorliegenden Erfindung bevorzugten Phosphorverbindungen sind hypophosphorige Säure, orthophosphorige Säure, diphosphorige Säure und ihre entsprechenden Salze. Natriumhypophosphit (SHP) ist die am meisten bevorzugte Phosphorverbindung.

**[0012]** Die oben beschriebenen Phosphorverbindungen werden in einer Menge zugesetzt, die ausreicht, um Konzentrationen zu bilden, die von 0,097 bis 2,091, vorzugsweise 1,582 Mol Phosphor (in der Phosphorverbindung) pro Million Gramm Polyamid, höchst bevorzugt von 0,194 bis 1,129 Mol Phosphor (in der Phosphorverbindung) pro Million Gramm Polyamid reichen.

**[0013]** Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendeten mehrwertigen Metallverbindungen dienen als Phosphorkatalysator-Deaktivatoren, wodurch sie jede unerwünschte Zunahme des Molekulargewichts des Polyamids während der nachfolgenden Schmelzverarbeitungsschritte beträchtlich verringern. Bei einem ökonomischen und wirksamen Verfahren mag es wünschenswert sein, den Katalysator nur teilweise zu deaktivieren, insbesondere im Hinblick auf einen vergrößerten Herstellungsdurchsatz und insbesondere dann, wenn die Polymerisation kontinuierlich durchgeführt wird. Der Grad der Phosphorkatalysator-Deaktivierung kann durch die Menge an zugesetzter Phosphorverbindung und mehrwertiger Metallverbindung zu dem Amid gesteuert werden.

**[0014]** Die mehrwertige Metallverbindung wird in die Polyamidschmelze in einer Menge eingeführt, die von 0,097 Mol bis 50 Mol mehrwertige Metallverbindung pro Million Gramm Polyamid, vorzugsweise von 0,150 Mol bis 5 Mol mehrwertiger Metallverbindung pro Million Gramm Polyamid reicht. Die für die vorliegende Erfindung geeigneten mehrwertigen Metallverbindungen sind dem Fachmann gut bekannt und umfassen Halogenide, Nitrate und Carboxylatsalze (d. h. Acetate, Proprionate, Benzoate, Stearate, etc.) von Gruppe IIA Metallen, Zink und Aluminium. Insbesondere wird die mehrwertige Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylatverbindungen und wasserlöslichen Verbindungen der Gruppe IIA, Zink und Aluminium.

**[0015]** Wie oben erwähnt, kann die Herstellung der Polyamide durch Polymerisationsverfahren mittels allgemein bekannter Verfahren erfolgen, so beispielsweise mit Hilfe eines Chargenverfahrens oder eines kontinuierlichen Verfahrens. Beispielsweise wird bei einem herkömmlichen Chargenverfahren typischerweise eine 40–60%ige Polyamidsalzlösung, die aus äquimolaren Mengen Disäure und Diamin in Wasser gebildet worden ist, in ein Vorverdampergefäß gegeben, welches bei einer Temperatur von etwa 130–160°C und einem Druck von etwa 241–690 KPa (35–100 psia) betrieben wird, in welchem die Polyamidsalzlösung auf etwa 70–80% konzentriert wird. Die konzentrierte Lösung wird dann in einen Autoklaven überführt, in welchem das Erhitzen fortgesetzt wird, während der Druck in dem Gefäß auf etwa 1103–4137 KPa (160–600 psia), im allgemeinen auf 1345–2068 KPa (195–300 psia) zunimmt. Zusätzliches Wasser wird in Form von Dampf entlüftet, bis die Chargentemperatur etwa 220–260°C erreicht. Der Druck wird dann langsam (während etwa 60–90 Minuten) auf zwischen etwa 103 KPa und 6,9 KPa (15 und 1 psia) erniedrigt. Das Molekulargewicht des Polymeren wird durch die Haltezeit und den Druck in dieser Stufe gesteuert. Die Salzkonzentration, der Druck und die Temperatur können in Abhängigkeit von dem speziellen verarbeiteten Polyamid variieren. Nach der gewünschten Haltezeit wird das Polyamid dann zu einem Streifen extrudiert, abgekühlt und zu Pellets geschnitten.

**[0016]** Bei diesem Chargenverfahren wird die Phosphorverbindung vor der Polymerisation zugesetzt (d. h. in die Lösung wenigstens eines polyamidbildenden Reaktionsteilnehmers) und die mehrwertige Metallverbindung wird unter Verwendung einer herkömmlichen Mischvorrichtung, beispielsweise eines Extruders, in die Polyamidschmelze eingebracht. Die Phosphorverbindung und die mehrwertige Metallverbindung können in fester Form oder in Form von wässrigen Lösungen zugesetzt werden.

**[0017]** Kontinuierliche Polymerisationen sind im Stand der Technik ebenfalls gut bekannt (siehe US-A-3,947,424). Bei einem typischen kontinuierlichen Polymerisationsverfahren wird die Polyamidsalzlösung beispielsweise in einem Vorheizgefäß auf etwa 40–90°C erhitzt, in einen Vorverdampfungreaktor überführt, wo die Salzlösung bei 195–300 psia und etwa 200–260°C auf etwa 70–90% konzentriert wird, was zu einem niedermolekularen Polymeren führt. Das niedermolekulare Polymere wird dann in einen Verdunster entleert, wo der Druck langsam auf unter 15 psia erniedrigt wird, und dann in ein Gefäß entleert, das unterhalb atmosphärischen Druckes und bei einer Temperatur von etwa 270–300°C gehalten wird, um Wasser zu entfernen und eine weitere Molekulargewichtszunahme zu begünstigen. Die Polyamidschmelze wird dann zu einem Strang extrudiert, abgekühlt und zu Pellets geschnitten.

**[0018]** Wie bei dem Chargeverfahren ist die Phosphorverbindung während der Polymerisation anwesend und

die mehrwertige Metallverbindung wird zugesetzt, indem sie in die Polyamidschmelze eincompoundiert wird.

**[0019]** Darüber hinaus ist anzumerken, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyamide auch herkömmliche Additive enthalten können, wie z. B. Pigmente und Farbstoffe, Flammverzögerungsmittel, Schmiermittel, optische Aufheller, organische Antioxidantien, Plastifizierungsmittel, Wärmestabilisatoren, Ultraviolettlichtstabilisatoren, Keimbildungsmittel, Zähigmacher und Verstärkungsmittel.

Beispiele

**[0020]** Die folgenden Beispiele und ihre entsprechenden Tabellen erläutern die vorliegende Erfindung weiter.

**[0021]** Die nachfolgend beschriebenen Harze wurden hinsichtlich ihres Molekulargewichts (RV), gemessen gemäß ASTM D789, und hinsichtlich ihres Gelbfärbungsindex (YI), gemessen gemäß ASTM D1925 unter Verwendung eines Hunter Instruments Modell D25M-9, analysiert. YI ist das Maß des Gelbfärbungsgrades, das ein Harz zeigt. Je kleiner der YI-Wert ist, desto weniger gelb erscheint das Harz.

**[0022]** In den nachfolgenden Tabellen gelten die folgenden Definitionen:
"P" bedeutet Phosphor in SHP;
"Ursprüngliches RV" bedeutet das Molekulargewicht der Probe vor der Festphasenpolymerisation bei 180°C während drei Stunden; und
"endgültiges RV" bedeutet das Molekulargewicht der Probe nach der Festphasenpolymerisation bei 180°C während drei Stunden.

Kontinuierliches Polymerisationsverfahren

**[0023]** Eine Nylon 66 Salzlösung mit einem pH-Wert von 7,45 und einer Nylonsalzkonzentration von etwa 51,5 Gewichtsprozent wurde mit einer Geschwindigkeit von 2245 kg/Stunde (4950 Pfund/Stunde) in einen Vorerhitzer gepumpt, wo sie von etwa 41°C auf etwa 55°C erhitzt wurde. Die Nylonsalzlösung wurde dann in eine Vorpolymerisationsvorrichtung gepumpt, die bei etwa 235°C und 1551 KPa (225 psia) betrieben wurde, wo sie auf etwa 90% Nylonsalz aufkonzentriert wurde, und wobei die Monomeren in niedermolekulares Polymeres überführt wurden. Dieses niedermolekulare polymere Material wurde dann aus der Propolymerisationsvorrichtung in einen Verdunster entleert, wo der Druck langsam reduziert wurde, und das Material wurde dann aus dem Verdunster in ein Gefäß entleert, das auf atmosphärischem Druck und bei einer Temperatur von etwa 283°C gehalten wurde, wo Wasser entfernt und eine weitere Zunahme des Molekulargewichts (RV) bewirkt wurden. Die sich ergebende Polyamidschmelze wurde dann durch kreisförmige Düsenlöcher bei etwa 283°C extrudiert, mit Wasser abgeschreckt und zu Pellets geschnitten. Das Harz wird als C1 bezeichnet. Die nachstehend angegebenen Harze wurden auf diese Weise mit den nachfolgend angegebenen Modifizierungen hergestellt:

**[0024]** Beispiel 1-1 wurde auf die oben beschriebene Weise unter Zusatz von 62 ppm Natriumhypophosphitmonohydrat (SHP) hergestellt. Das SHP wurde der Nylon 66 Salzlösung in Form einer wässrigen Lösung zugesetzt. Es wird angemerkt, daß alle SHP Zugaben in den Beispielen 1-1 bis 1-4 in Form von wässrigen Lösungen erfolgten, welche eine ausreichende Menge an SHP enthielten, um die gewünschte Menge an SHP (in ppm) im Polyamid zu erhalten.

**[0025]** Beispiel 1-2 wurde wie oben beschrieben unter Zusatz von 101 ppm SHP zur Nylonsalzlösung hergestellt. Zusätzlich wurden der Nylonschmelze kurz vor der Düse 500 ppm Kalziumacetat zugesetzt.

**[0026]** Beispiel 1-3 wurde wie oben beschrieben unter Zusatz von 184 ppm SHP zur Nylonsalzlösung hergestellt. Zusätzlich wurden der Nylonschmelze kurz vor der Düse 850 ppm Calciumacetat zugesetzt.

**[0027]** Beispiel 1-4 wurde wie oben beschrieben unter Zusatz von 103 ppm SHP zur Nylonsalzlösung hergestellt. Zusätzlich wurden der Nylonschmelze kurz vor der Düse 1000 ppm Aluminiumdistearat zugesetzt.

**[0028]** Die YI-Werte für C1 und die Beispiele 1-1 bis 1-4 sind in der Tabelle I angegeben. Die Beispiele 1-1 bis 1-4, welche SHP enthielten, zeigten viel geringere YI-Werte als C1, welches kein SHP enthielt.

Beispiel I

| Beispiel | SHP (ppm) | Metall-verbindung (ppm) | Metall/P-Verhältnis | YI |
|---|---|---|---|---|
| C1 | 0 | 0 | --- | 3,4 |
| 1-1* | 62 | 0 | 0 | -2,1 |
| 1-2 | 101 | Calcium-acetat 500 | 2,75 | -1,2 |
| 1-3 | 184 | Calcium-acetat 850 | 2,57 | -1,8 |
| 1-4 | 103 | Aluminium-distearat 1000 | 1,4 | -1,5 |

*Vergleich

**[0029]** Die Menge an Mol Phosphorverbindung und Mol mehrwertiger Metallverbindung pro Million Gramm Polyamid in den Beispielen 1-1 bis 1-4 wurde wie folgt berechnet.

Tabelle IA

| Beispiel | SHP | | Metallverbindung | |
|---|---|---|---|---|
| | (ppm) | (Mol) | (ppm) | (Mol) |
| 1-1* | 62 | 0,704 | 0 | |
| 1-2 | 101 | 1,148 | 500 | 3,161 |
| 1-3 | 184 | 2,091 | 850 | 5,373 |
| 1-4 | 103 | 1,170 | 1000 | 1,637 |

*Vergleich

**[0030]** Tabelle II, unten, erläutert die verbesserte Farbstabilität bei der Lagerung. Die Beispiele wurden zunächst während eines Zeitraums von 180 Tagen zu den angegebenen Zeitintervallen hinsichtlich ihrer YI-Werte untersucht. Es wird gezeigt, daß die Farbzunahme bei C1 größer war als die Farbzunahme in den Beispielen 1-1, 1-2, 1-3 und 1-4, welche SHP in den obenangegebenen Mengen enthielten. Jedes der Beispiele 1-1 bis 1-4 zeigte einen YI-Wert, der beträchtlich besser (niedriger) als der YI-Wert von C1 war.

Tabelle II

| Beispiel | YI ursprüngl. | YI 60 Tage | YI 90 Tage | YI 120 Tage | YI 150 Tage | YI 180 Tage |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C1 | 3,4 | 7,6 | 8,7 | 9,6 | 10,4 | 10,1 |
| 1-1* | -2,1 | -1,6[a] | 1,4[b] | -1,2[c] | --- | 0,1[d] |
| 1-2 | -1,2 | 0,9 | 1,0 | 1,6 | 2,0 | 1,7 |
| 1-3 | -1,8 | -0,5 | -0,4 | 0,3 | 0,8 | 0,7 |
| 1-4 | -1,5 | 0 | 0,6 | 0,8 | 1,1 | 0,8 |

[a]YI wurde nach 63 Tagen untersucht.
[b]YI wurde nach 87 Tagen untersucht.
[c]YI wurde nach 112 Tagen untersucht.
[d]YI wurde nach 174 Tagen untersucht.
*Vergleich

**[0031]** Die Polymeren von C1 und der Beispiele 1-1 bie 1-4 wurden jeweils während 3 Stunden bei 180°C einer Festphasenpolymerisation unterzogen. Die Molekulargewichte (RV) der erhaltenen Polymeren wurden gemessen und sind nachfolgend in Tabelle III angegeben. Es ist anzumerken, daß das ursprüngliche RV nach jeder Herstellung bei jedem Beispiel gemessen wurde, bevor das Polymere der Festphasenpolymerisation unterzogen wurde. In der Tabelle III ist auch die Zunahme des Molekulargewichts als Folge der Festphasenpolymerisation dargestellt. Je größer die RV-Zunahme, desto größer die katalytische Wirkung auf die Polymerisation. Die für C1 angegebenen Daten zeigen die normale Zunahme des RV für Nylon 66 unter den angegebenen Bedingungen. Das Beispiel 1-1 erläutert die Wirkung von SHP auf die Polymerisation. Die Beispiele 1-2 bis 1-4 zeigen die Wirkung der mehrwertigen Metallverbindungen auf die Polymerisationsgeschwindigkeit. Die RV-Zunahme bei den Beispielen 1-2 bis 1-4 war vergleichbar mit C1.

Tabelle III

| Beisp. | Metall/P Molverhältnis | Ursprüngl. RV | Endgült. RV | RV Zunahme |
|---|---|---|---|---|
| C1 | --- | 51,8 | 81,5 | 29,7 |
| 1-1* | --- | 52,0 | 200,8 | 148,8 |
| 1-2 | 2,75 | 52,8 | 76,7 | 23,9 |
| 1-3 | 2,57 | 52,8 | 76,6 | 23,9 |
| 1-4 | 1,40 | 52,2 | 80,7 | 28,5 |

*Vergleich

Chargenverfahren

**[0032]** 2481 kg (5470 lb) Nylon 66 Salzlösung, hergestellt aus Hexamethylendiamin und Adipinsäure in Wasser mit einem pH-Wert von etwa 8,0 und einer Nylonsalzkonzentration von 50,85% wurde in einen Vorverdampfer gegeben. Dann wurden zu der Lösung 220 g einer 10%igen Lösung eines herkömmlichen Antischaumbildungsmittels hinzugefügt. Die erhaltene Lösung wurde bei 241 KPa (35 psia) auf 80% aufkonzentriert. Die konzentrierte Lösung wurde dann in einen Autoklaven gegeben und erhitzt, während man den Druck

auf 1827 KPa (265 psia) ansteigen ließ. Der Dampf wurde entlüftet, und das Erhitzen wurde fortgesetzt, bis die Temperatur des Ansatzes 255°C erreichte. Der Druck wurde dann langsam auf 101 KPa (14,7 psia) verringert, während man die Chargentemperatur weiter auf 280°C ansteigen ließ. Der Druck wurde dann bei 101 KPa (14,7 psia) gehalten, und die Temperaturen wurden 30 Minuten lang bei 280°C gehalten. Schließlich wurde die Polymerschmelze zu einem Strang extrudiert, abgekühlt, zu Pellets geschnitten und unter Stickstoff bei 160°C getrocknet. Dieses Polymere wird in den folgenden Tabellen als C2 bezeichnet.

**[0033]** Unter Verwendung des im wesentlichen gleichen Chargenverfahrens und gleicher Mengen der gleichen Reaktionsteilnehmer, die zur Herstellung von C2 verwendet wurden, wurden weitere Polymere in Gegenwart einer Phosphorverbindung wie folgt hergestellt:

**[0034]** Beispiel 2-1 wurde in gleicher Weise wie C2 hergestellt, mit der Ausnahme, daß 109 Gramm SHP in 0,0038 Kubikmeter (1 Gallon) entmineralisiertem Wasser aufgelöst wurden und diese Lösung zu dem Autoklaven hinzugegeben wurde, die die 80%ige aufkonzentrierte Nylonsalzlösung enthielt.

**[0035]** Beispiel 2-2 wurde auf die gleiche Weise wie C2 hergestellt, mit der Ausnahme, daß 109 Gramm SHP und 9,2 Gramm Kobaltaluminatpigment in 0,0189 Kubikmeter (5 Gallon) entmineralisiertem Wasser aufgelöst wurden. Diese Suspension (wobei darauf hinzuweisen ist, daß sich das Kobaltaluminatpigment nicht in Wasser auflöst) wurde zu dem Autoklaven hinzugefügt, der die 80%ige aufkonzentrierte Nylonsalzlösung enthielt.

**[0036]** Die YI-Werte für C2 und die Beispiele 2-1 und 2-2 sind in der nachfolgenden Tabelle IV angegeben. Die Beispiele 2-1 und 2-2, welche SHP enthielten, zeigten viel kleinere YI-Werte als C2, welches ein SHP enthielt.

Tabelle IV

| Beispiel | SHP (ppm) | Kobaltpigment (ppm) | YI |
|---|---|---|---|
| C2 | 0 | 0 | 5,4 |
| 2-1* | 83 | 0 | -4,7 |
| 2-2* | 83 | 8,5 | -9,9 |

*Vergleich

**[0037]** In den Beispielen 2-1 und 2-2 betrug die Menge an Molphosphor pro Million Gramm Polyamid 0,943 Mol.

**[0038]** Um den Einfluß der mehrwertigen Metallverbindungen auf den katalytischen Effekt von SHP zu analysieren, wurde das Polymere von Beispiel 2-2 oben in einem 28 mm Werner & Pfleiderer Doppelschneckenextruder unter atmosphärischem Druck bei einer Temperatur von etwa 280°C bis 300°C mit verschiedenen mehrwertigen Metallverbindungen, wie in Tabelle V angegeben, gemischt. Die Polymerschmelze wurde dann durch eine kreisförmige Düse extrudiert, abgekühlt und zu Pellets geschnitten. Die erhaltenen Polymeren sind in Tabelle V als Beispiele 3-1 bis 3-6 aufgelistet. Die Zusammensetzungen sind in der Tabelle angegeben.

**[0039]** Zur Kontrolle wurden die Polymeren der Beispiele C2 und 2-2 in einem Extruder bei etwa 283°C aufgeschmolzen und dann durch eine kreisförmige Düse extrudiert, abgekühlt und zu Pellets geschnitten. Diese Kontrollbeispiele werden in der Tabelle V als "C3" bzw. "C4" bezeichnet. Für jedes Polymere wurde dann das ursprüngliche RV gemessen.

**[0040]** Die katalytische Aktivität von SHP in den Polymeren von C3, C4 und den Beispielen 3-1 bis 1-6 und die Katalysatordeaktivierungswirkung der mehrwertigen Metallverbindungen in den Polymeren der Beispiele 3-1 bis 3-6 wurden ermittelt, nachdem die Polymeren während 3 Stunden bei 180°C einer Festphasenpolymerisation unterzogen worden waren. Die Ergebnisse, die in Tabelle V zusammengefaßt sind, zeigen, daß C4, welches SHP ohne eine mehrwertige Metallverbindung enthielt, die größte RV-Zunahme zeigte. Die Beispiele 3-1 bis 3-6, welche mehrwertige Metallverbindungen in Verbindung mit SHP enthielten, zeigten RV-Zunahmen, die vergleichbar waren mit dem Polymeren von C3 (Nylon 66 mit weder SHP noch einer mehrwertigen Metall-

verbindung).

| Beispiel | SHP (ppm) | Kobalt* (ppm) | mehrwertige Metall-verbindung | ursprüngliches RV | endgültiges RV | RV-Zunahme |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C3 | 0 | 0 | --- | 51,1 | 79,0 | 27,9 |
| C4 | 83 | 8,5 | --- | 51,1 | 215,1 | 164,0 |
| 3-1 | 83 | 8,5 | Calciumacetat-monohydrat 500 ppm | 49,2 | 74,6 | 25,4 |
| 3-2 | 83 | 8,5 | Calciumacetat-monohydrat 1000 ppm | 48,6 | 73,4 | 24,8 |
| 3-3 | 83 | 8,5 | Aluminiumdi-stearat 1000 ppm | 50,4 | 75,9 | 25,5 |
| 3-4 | 83 | 8,5 | Zinkstearat 1000 ppm | 50,7 | 76,1 | 25,4 |
| 3-5 | 83 | 8,5 | Bariumacetat 500 ppm | 51,3 | 74,7 | 23,4 |
| 3-6 | 83 | 8,5 | Calciumbromid 500 ppm | 51,3 | 77,5 | 26,2 |

*Kobaltaluminatpigment

**[0041]** Die Menge an Mol Phosphorverbindung und Mol mehrwertiger Metallverbindung pro Million Gramm Polyamid in den Beispielen 1 bis 3-6 wurde wie folgt berechnet:

Tabelle VI

| Beispiel | SHP | | Metallverbindung | |
|---|---|---|---|---|
| | (ppm) | (Mol) | (ppm) | (Mol) |
| 3-1 | 83 | 0,943 | 500 | 2,838 |
| 3-2 | 83 | 0,943 | 1000 | 5,675 |
| 3-3 | 83 | 0,943 | 1000 | 1,637 |
| 3-4 | 83 | 0,943 | 1000 | 1,582 |
| 3-5 | 83 | 0,943 | 500 | 1,958 |
| 3-6 | 83 | 0,943 | 500 | 2,501 |

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung einer Polyamidzusammensetzung, umfassend
(a) Polymerisieren wenigstens eines polyamidbildenden Reaktionsteilnehmers in Gegenwart einer Phosphorverbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
(1) Phosphorigsäuren;
(2) Phosphorigsäuresalzen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphorigsäuresalzen von Gruppe IA und IIA, Mangan, Zink, Aluminium, Ammoniak und Alkyl- und Cycloalkylaminen und -diaminen; und
(3) organischen Phosphorigsäureestern, die keine direkte Kohlenstoff-Phosphor-Bindungen aufweisen und in Gegenwart von Wasser unter Bildung von anorganischen Phosphorigsäuren oder -säuresalzen hydrolysieren, zur Bildung einer Polyamidschmelze; und
(b) Einführen einer mehrwertigen Metallverbindung und wasserlöslichen Verbindungen von Gruppe IIA, Zink und Aluminium in die Polyamidschmelze;
wobei die Phosphorverbindung in einer ausreichenden Menge zugesetzt wird, um eine Phosphorkonzentration im Bereich von 0,097 Mol bis 2,091 Mol Phosphor pro Million Gramm Polyamid zu ergeben, und wobei die mehrwertige Metallverbindung in einer ausreichenden Menge zugesetzt wird, um eine Konzentration an mehrwertiger Metallverbindung im Bereich von etwa 0,097 Mol bis etwa 50 Mol pro Million Gramm Polyamid zu ergeben.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die Polymerisation der polyamidbildenden Reaktionsteilnehmer durch ein Ansatzverfahren erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die Polymerisation der polyamidbildenden Reaktionsteilnehmer durch ein kontinuierliches Polymerisationsverfahren erfolgt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die Phosphorkonzentration in dem Polyamid 0,194 Mol bis 1,129 Mol Phosphor pro Million Gramm Polyamid beträgt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die Konzentration an mehrwertiger Metallverbindung in dem Polyamid 0,150 Mol bis 5,0 Mol pro Million Gramm Polyamid beträgt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen