

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 G / 320 715 2

(22) 13.10.88

(44) 21.02.90

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD

(72) Lehmann, Dieter, Dr. rer. nat.; Rätzsch, Manfred, Prof. Dr. rer. nat. habil., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von monofunktionalisierten Prepolymeren mit einer blockierten Aminendgruppe und einer reaktiven Carboxylendgruppe pro Polymerkette und definiertem Molekulargewichtsbereich

(55) monofunktionalisierte Prepolymere, Amidgruppen enthaltende Polymere, Polyamid 6,

Dicarbonsäureverbindungen, Blockcokondensation, Polymere vom AB-Typ, Polymere vom ABA-Typ

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von monofunktionalisierten Prepolymeren mit einer

blockierten Aminendgruppe und einer reaktiven Carboxylendgruppe pro Polymerkette und definiertem

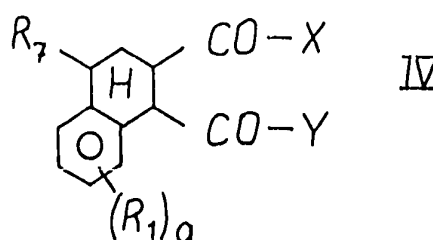
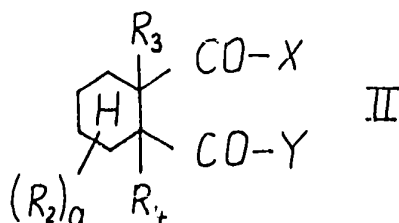
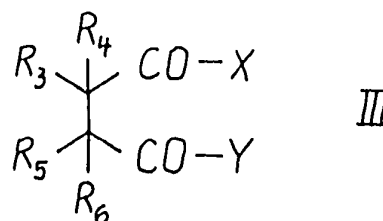
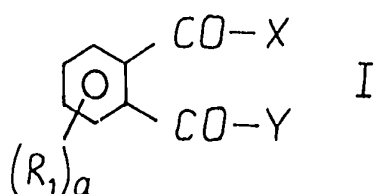
Molekulargewichtsbereich, indem Amidgruppen enthaltende Polymere definiert abgebaut werden. Diese Substanzen

können als Ausgangsstoff für Blockcokondensation zum Polymer vom AB- und ABA-Typ sowie zur

Pfropfkondensation an einem Rückgratpolymer eingesetzt werden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von monofunktionalisierten Prepolymeren mit einer blockierten Aminendgruppe und einer reaktiven Carboxylendgruppe pro Polymerkette und definiertem Molekulargewichtsbereich, **dadurch gekennzeichnet**, daß Amidbindungen enthaltende Polymere der allgemeinen Struktur $[\text{CO}-\text{R}^{\text{I}}-\text{NH}]$ und/oder $[\text{CO}-\text{R}^{\text{II}}-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}^{\text{III}}-\text{NR}^{\text{IV}}]$ mit $\text{R}^{\text{I}}, \text{R}^{\text{II}}, \text{R}^{\text{III}} = \text{Alkyl}$, Phenyl, Aryl und $\text{R}^{\text{IV}} = \text{Alkyl}$, Phenyl, Aryl im Temperaturbereich von 120°C bis 350°C unter intensiver Durchmischung mit einer Menge an Dicarbonsäurederivaten, die indirekt proportional zum vorausberechneten Molekulargewicht ist, innerhalb von 0,1 bis 5 min, ohne Katalysatoren, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, umgesetzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Dicarbonsäurederivate Verbindungen der allgemeinen Formel



und thermostabile Diels-Alder-Addukte mit Maleinsäureanhydrid, die nach der Hydrolyse oder Veresterung nur die vicinale Dicarbonsäure oder Estersäuregruppe unter diesen Bedingungen als reaktive, funktionelle Gruppe besitzen,

mit R_1	=	$-\text{C}_{x+1}-\text{H}(\text{Alkyl})$; $-\text{C}_x-\text{Phenyl}$; $-\text{C}_x-\text{Aryl}$; $-\text{C}_x-\text{CN}$; $-\text{CO}-\text{C}_{x+1}-\text{H}$; $-\text{CO}-\text{C}_x-\text{Phenyl}$; $-\text{CO}-\text{C}_x-\text{Aryl}$; $-\text{O}-\text{C}_{x+1}-\text{H}(\text{Alkoxy})$; $-\text{O}-\text{C}_x-\text{Phenyl}$; $-\text{O}-\text{C}_x-\text{Aryl}$; $-\text{O}-\text{C}_{x+1}-\text{CN}$; $-\text{NO}_2$; Halogen
R_2	=	$-\text{C}_{x+1}-\text{H}(\text{Alkyl})$; $-\text{C}_x-\text{Phenyl}$; $-\text{C}_x-\text{Aryl}$; $-\text{C}_x-\text{CN}$; $-\text{CO}-\text{C}_{x+1}-\text{H}$; $-\text{CO}-\text{C}_x-\text{Phenyl}$; $-\text{CO}-\text{C}_x-\text{Aryl}$; $-\text{O}-\text{C}_{x+1}-\text{H}(\text{Alkoxy})$; $-\text{O}-\text{C}_x-\text{Phenyl}$; $-\text{O}-\text{C}_x-\text{Aryl}$; $-\text{O}-\text{C}_{x+1}-\text{CN}$
$\text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6$	=	$-\text{H}$; $-\text{C}_{x+1}-\text{H}(\text{Alkyl})$; $-\text{C}_x-\text{Phenyl}$; $-\text{C}_x-\text{Aryl}$; $-\text{C}_x-\text{CN}$; $-\text{O}-\text{C}_{x+1}-\text{H}(\text{Alkoxy})$; $-\text{O}-\text{C}_x-\text{Phenyl}$; $-\text{O}-\text{C}_x-\text{Aryl}$; $-\text{O}-\text{C}_{x+1}-\text{CN}$
R_7	=	$-\text{H}$; $-\text{C}_{x+1}-\text{H}(\text{Alkyl})$
R_8	=	$-\text{C}_{x+1}-\text{H}(\text{Alkyl})$; $-\text{C}_x-\text{Phenyl}$; $-\text{C}_x-\text{Aryl}$

$\text{C}_x = \text{Alkylengruppe mit } x \text{ CH}_2\text{-Einheiten}$

$a = 0 \text{ bis } 4$

$x = 0 \text{ bis } 20$

wobei bei $\text{X} = \text{Y}$ $\text{X}, \text{Y} = -\text{OH}$
bei $\text{X} \neq \text{Y}$ $\text{X}, \text{Y} = -\text{OH} \text{ oder } \text{OR}_8$

sind (die OH-Gruppen zum Teil oder vollständig als Ammoniumsalze $-\text{O}^\ominus[\text{N}(\text{R}_8)_3 \text{H}]^\oplus$), in reiner Form oder als Gemisch eingesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Dicarbonsäurederivate ortho- oder vicinale Dicarbonsäureverbindungen, deren ortho- oder vicinale Estersäurederivate oder deren Ammoniumsalze eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Dicarbonsäurederivat Phthalsäure, Bernsteinsäure, Cyclohex-4-en-1,2-di-carbonsäure, deren Monoalkylester, deren Monophenylester oder deren Trialkylammoniumsalzderivate eingesetzt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Amidbindungen enthaltende Polymere rein aliphatische, aliphatisch-aromatische oder aromatische, schmelzbare Polyamide eingesetzt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Amidbindungen enthaltende Polymere Polymerverbindungen mit tertiären Imin-, Ester-, Ether-, Imid-, Sulfid- oder Sulfonbindungen eingesetzt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 1 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Amidbindungen enthaltendes Polymer Polyamid-6 eingesetzt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung im Temperaturbereich von 150°C bis 290°C erfolgt.
9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicarbonsäureverbindungen mit den Amidbindungen enthaltenden Polymeren zusammen aufgeschmolzen oder in die Polymerschmelze als Festsubstanz, Lösung oder Schmelze unter intensiver Durchmischung zudosiert werden.
10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die leicht flüchtigen Produkte aus dem Reaktionssystem, gegebenenfalls unter einem verminderten Druck ≤ 100 Torr, eliminiert werden.
11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die erhaltene Prepolymersubstanz in der Schmelze nachgetempert wird, gegebenenfalls unter Inertgasatmosphäre.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von monofunktionalisierten Prepolymeren mit einer blockierten Aminendgruppe und einer reaktiven Carboxylendgruppe pro Polymerkette und definiertem Molekulargewichtsbereich, die als Ausgangsstoff zur Cokondensation mit niedermolekularen und hochmolekularen Verbindungen zum Polymer vom AB- und A-B-A-Typ sowie zur Pfropfkondensation an einem Rückgratpolymer eingesetzt werden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

In der Literatur wird der Aufbau von hochmolekularem Polyamid beschrieben (Chem. Technol., Band 6, 1982; Hochpolymere und ihre Herstellung, 1973; Polyamide, Kunststoff-Handbuch 1966, Bd. VI, Abschn. 2), wobei als Molekulargewichtsregler niedermolekulare Monocarbonsäuren und zum Teil Dicarbonsäuren zugesetzt werden.

Oligomere oder Prepolyamide mit niedrigeren Schmelzpunkten können aus Dicarbonsäurediestern und Diaminen hergestellt werden (Angew. Chem. 74 [1962], 531; J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. 57 [1954], 212). Nach dieser Methode treten unerwünschte Nebenreaktionen auf (IUPAC-Symposium über Makromoleküle in Wiesbaden, Kurzmitteilungen, Sektion IV, Bd. 6, 1959).

Bei der Herstellung von Polyamid-6 werden etwa 11% Caprolactam und cyclische Oligomere erhalten, die aus dem Polyamid-6 vor der Weiterverarbeitung abgetrennt werden (Hochpolymere und ihre Herstellung s. o.).

Bei der Direktsynthese von Prepolyamid-6 ergeben sich hinsichtlich der Abtrennung des Niedermolekularen und der Oligomere Schwierigkeiten.

Weiterhin ist bekannt, daß Amide und Lactame reaktiv genug sind und sich mit Carbonsäurechloriden und Carbonsäureanhydriden, wie Acetanhydrid, acylieren lassen. Acyllactame werden z. B. als Aktivatoren bei der anionischen Lactampolymerisation eingesetzt (Polyamide, Kunststoff-Handbuch, Bd. VI, Abschn. 2, s. o.).

Ziel der Erfindung

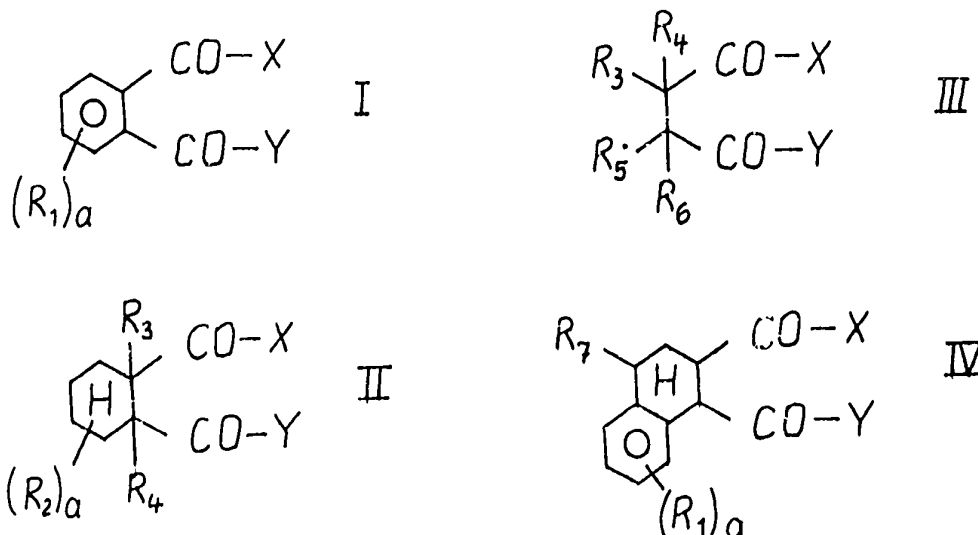
Ziel der Erfindung ist es, ein neuartiges und zugleich einfaches Verfahren zur Herstellung von monofunktionalisierten Prepolymeren mit einer blockierten Aminendgruppe und einer reaktiven Carboxylendgruppe pro Polymerkette und definiertem Molekulargewichtsbereich zu entwickeln, das im (Reaktions-) Extruder und/oder Rühr- (Kessel-) Reaktor durchführbar ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, monofunktionalisierte Prepolymere mit einer blockierten Aminendgruppe und einer reaktiven Carboxylendgruppe pro Polymerkette und definiertem Molekulargewichtsbereich nach einem neuartigen Verfahren herzustellen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß spezielle hochmolekulare Amidbindungen enthaltende Polymere mit definierten Mengen an ortho- oder vicinaler Dicarbonsäure und/oder deren ortho- oder vicinalen Monoalkyl- oder Monophenylester sowie deren Ammoniumsalze, vorzugsweise der Trialkylammoniumsalze, umgesetzt werden. Die Reaktion wird im Temperaturbereich von 120°C bis 350°C, vorzugsweise 150°C bis 290°C, unter intensiver Durchmischung und gegebenenfalls unter vermindertem Druck, durchgeführt, wobei die Dicarbonsäureverbindungen, die Monoesterderivate oder die Trialkylammoniumsalzderivate ohne Katalysator mit dem Amidbindungen enthaltenden Polymer vermischt, zusammen unter intensiver Durchmischung aufgeschmolzen oder in die Polymerschmelze als Festsubstanz, Lösung oder Schmelze und intensiver Durchmischung zudosiert werden, und die leicht flüchtigen Produkte gegebenenfalls unter vermindertem Druck,

vorzugsweise ≤ 100 Torr, eliminiert werden. Die Reaktion ist überraschenderweise nach dem Aufschmelzen der Substanzen oder der Zugabe der Carbonsäurederivate in die Polymerschmelze nach wenigen Sekunden bis spätestens 5 Minuten beendet. Katalysatoren sind nicht erforderlich. Eine thermische Nachbehandlung in der Schmelze zur Vereinheitlichung des Molekulargewichtes kann angeschlossen werden, ist aber in den meisten Fällen nicht erforderlich. Die Reaktion ist im (Reaktions-) Extruder und/oder Rühr- (Kessel-) Reaktor durchführbar. Ausgehend vom mittleren Molekulargewicht des Amidbindungen enthaltenden Polymeren mit den allgemeinen Strukturen $\{CO-R^I-NH\}$ und/oder $\{CO-R^{II}-CO-NH-R^{III}-NR^{IV}\}$ mit $R^I, R^{II}, R^{III} = \text{Alkyl, Phenyl, Aryl}$ und $R^{IV} = \text{Alkyl, Phenyl, Aryl}$ kann überraschenderweise über die entsprechende Zugabe an Dicarbonsäurederivaten das gewünschte mittlere Molekulargewicht eingestellt werden. Vorzugsweise wird PA-6 eingesetzt.

Als Ausgangspolymere sind weiterhin alle aliphatischen, aromatisch-aliphatischen und aromatischen, schmelzbaren Polyamide sowie auch Polymere mit Amidbindungen, die zusätzlich tertiäre Imin-, Ester-, Ether-, Imid-, Sulfid- und Sulfonbindungen enthalten, einsetzbar. Als Dicarbonsäurederivate werden folgende Verbindungen



und thermostabile Diels-Alder-Addukte mit Maleinsäureanhydrid, die nach der Hydrolyse oder Veresterung nur die vicinale Dicarbonsäure oder Estersäuregruppe unter diesen Bedingungen als reaktive, funktionelle Gruppe besitzen,

mit R_1	=	$-C_x + 1-H(\text{Alkyl}); -C_x\text{-Phenyl}; -C_x\text{-Aryl}; -C_x\text{-CN}; -CO-C_x + 1-H; -CO-C_x\text{-Phenyl}; -CO-C_x\text{-Aryl};$ $-O-C_x + 1-H(\text{Alkoxy}); -O-C_x\text{-Phenyl}; -O-C_x\text{-Aryl}; -O-C_x + 1-CN; -NO_2; \text{Halogen}$
R_2	=	$-C_x + 1-H(\text{Alkyl}); -C_x\text{-Phenyl}; -C_x\text{-Aryl}; -C_x\text{-CN}; -CO-C_x + 1-H; -CO-C_x\text{-Phenyl}; -CO-C_x\text{-Aryl};$ $-O-C_x + 1-H(\text{Alkoxy}); -O-C_x\text{-Phenyl}; -O-C_x\text{-Aryl}; -O-C_x + 1-CN$
R_3, R_4, R_5, R_6	=	$-H; -C_x + 1-H(\text{Alkyl}); -C_x\text{-Phenyl}; -C_x\text{-Aryl}; -C_x\text{-CN}; -O-C_x + 1-H(\text{Alkoxy}); -O-C_x\text{-Phenyl};$ $-O-C_x\text{-Aryl}; -O-C_x + 1-CN;$
R_7	=	$-H; -C_x + 1-H(\text{Alkyl})$
R_8	=	$-C_x + 1-H(\text{Alkyl}); -C_x\text{-Phenyl}; -C_x\text{-Aryl}$

$C_x = \text{Alkylengruppe mit } x \text{ CH}_2\text{-Einheiten}$

$a = 0 \text{ bis } 4$

$x = 0 \text{ bis } 20$

wobei bei $X = Y$ $X, Y = -OH$
bei $X \neq Y$ $X, Y = -OH \text{ oder } OR_8$

sind (die OH-Gruppen zum Teil oder vollständig als Ammoniumsalze $-O^-[N(R_8)_3 H]^+$), in reiner Form oder als Gemisch eingesetzt werden.

Als Dicarbonsäurederivate werden vorzugsweise Phthalsäure, Phthalsäuremonomethylester, Bernsteinsäure, Bernsteinsäuremonomethylester, Cyclohex-4-en-1,2-dicarbonsäure und der Cyclohex-4-en-1,2-dicarbonsäuremonomethylester sowie deren Triethylammoniumsalzderivate eingesetzt. Während und nach der Spaltungsreaktion entstehen keine cyclischen Oligoamide.

Ausführungsbeispiele

Nachstehend soll die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert werden:

Beispiel 1

1 mmol Δ 22,6g PA-6 (Leuna, $\bar{M} \sim 22600$) werden je nach gewünschtem theoretischen Molekulargewicht mit x mmol Phthalsäure (s. Tabelle 1) gemischt und im Rührreaktor bei 275°C unter Rühren aufgeschmolzen. Bei Vorliegen der homogenen Schmelze wird noch 5 Minuten bei ≤ 10 Torr nachgerührt. Nach dem Abkühlen wird die Lösungsviskosität η_{LV} in konz. Schwefelsäure bestimmt.

Beispiel 2

1 mmol Δ 22,6 g PA-6 (Leuna, $\bar{M} \sim 22600$) werden im Rührreaktor bei 275°C aufgeschmolzen. In die gut gerührte Schmelze werden je nach gewünschtem theoretischen Molekulargewicht x mmol Phthalsäure, s. Tab. 1, zugegeben und 5 Minuten bei ≤ 10 Torr weitergerührt. Nach dem Abkühlen wird die Lösungsviskosität η_{LV} in konz. Schwefelsäure bestimmt.

Beispiel 3

Je nach gewünschtem theoretischen Molekulargewicht werden die vorher gut durchmischten Komponenten PA-6 (Leuna, $\bar{M} \sim 22600$) und Phthalsäure (Verhältnisse proportional Angaben in Tabelle 1) im Extruder bei 250°C zusammen aufgeschmolzen, entgast, gefördert und nach der Düse als Strang im Wasserbad abgekühlt. Von dem getrockneten, granulierten PA-6-Prepolymerprodukt wird in konz. Schwefelsäure die Lösungsviskosität η_{LV} bestimmt.

Die Beispiele 1 bis 3 wurden analog mit folgenden Dicarbonsäuresubstanzen durchgeführt:

- Phthalsäuremonomethylester,
- Bernsteinsäure,
- Bernsteinsäuremonomethylester,
- Cyclohex-4-en-1,2-dicarbonsäure,
- Cyclohex-4-en-1,2-dicarbonsäuremonomethylester.

Es wurden in allen Fällen analoge Ergebnisse bezüglich η_{LV} erhalten.

Tabelle 1

PA-6	$\bar{M} \sim 22\,600$ g/mol	$\eta_{LV} = 2,75$			
PAC =	Phthalsäure	[166 g/mol]			
$\eta_{LV} =$	1,0 g Polymer auf 100 ml H ₂ SO ₄ (93 %) bei 25 °C				
Lfd. Nr.	1 mmol PA-6	:	x mmol PAC	$\bar{M}_{th}^*$	η_{LV}^{**}
1.	22,6 g		1,51 mmol (250,7 mg)	15 000	1,83
2.	22,6 g		2,26 mmol (375,2 mg)	10 000	1,72
3.	22,6 g		3,01 mmol (499,7 mg)	7 500	1,60
4.	22,6 g		4,52 mmol (750,3 mg)	5 000	1,43
5.	22,6 g		9,04 mmol (1 500,6 mg)	2 500	1,25
6.	22,6 g		22,6 mmol (3 751,6 mg)	1 000	1,12

* $\bar{M}_{th}$ – aus mittlerem Molekulargewicht $\bar{M}$ des PA-6 und der eingesetzten Menge an PAC in x mmol – theoretisch vorausberechnetes Molekulargewicht.

** η_{LV} – Lösungsviskosität.